

Second principe de la thermodynamique. Bilans entropiques

Le premier principe s'appuie sur le concept fondamental d'énergie. L'énergie d'un système isolé se conserve.

Or l'observation courante nous montre que la nature est en perpétuelle évolution et que cette évolution est irréversible : on naît, on vit, on meurt et on ne peut pas inverser le sens d'écoulement du temps.

Il existe beaucoup de transformations qui respectent la conservation de l'énergie mais qui sont irréalisables.

Un des buts de la thermodynamique était justement de savoir ce qui concrètement pouvait être réalisable au niveau des machines thermiques (citer des exemples de moteur ou de machines frigorifiques).

I. Évolution irréversibles de systèmes thermodynamiques

1. Exemples

- a) Transfert thermique d'un corps chaud vers un corps froid
- b) Détente de Joule Gay-Lussac
- c) Rebonds d'une balle avec frottement

d) Les causes d'irréversibilité

Tout phénomène dissipatif est source d'irréversibilité : les frottements, l'effet Joule dans un conducteur ohmique...

Toute inhomogénéité provoque une évolution irréversible :

- une inhomogénéité de température provoque des flux thermiques irréversibles des zones de haute température vers les zones de plus basse température (phénomène de diffusion thermique).
- une inhomogénéité de pression provoque un échange de volume : si la pression n'est pas la même de part et d'autre d'une paroi mobile sans frottement, la paroi se déplacera jusqu'à ce que les pressions soient égales.
- une inhomogénéité de concentration provoque un déplacement de molécules des zones de forte concentration vers les zones de plus faible concentration (phénomène de diffusion moléculaire).

e) Transformation réversible

Une transformation est réversible si elle est quasistatique et si le système et l'extérieur du système peuvent évoluer de l'état (1) à l'état (2) ou de l'état (2) à l'état (1) en passant par les mêmes états d'équilibre intermédiaires (*le "film" de la transformation passé à l'envers est réalisable*).

Cette transformation suppose l'absence totale de tout phénomène dissipatif. En outre, toute discontinuité de température ou de pression étant source d'irréversibilité, on aura à toute étape intermédiaire

- si les parois sont diathermanes : $T_{\text{syst}} = T^{\text{ext}}$
- si les parois sont mobiles sans frottement : $P_{\text{syst}} = P^{\text{ext}}$

Une transformation réversible est donc une limite idéale jamais atteinte dans la réalité. Cependant certaines transformations réelles peuvent être assimilées à des transformations réversibles (des changements d'état opérés à T et $P = P_{\text{sat}}(T)$ fixées, la succession de compressions-détentes subies par l'air lors de la propagation d'une onde acoustique...).

Ces cycles réversibles présentent un grand intérêt théorique. Par exemple, nous verrons dans le cours sur les machines thermiques que les cycles moteurs réversibles correspondent au cycle de rendement maximum. Aucune machine réelle ne pourra posséder un rendement supérieur (en général le rendement des machines réelles dépasse rarement la moitié de cette valeur maximale...).

II. Second principe

Il existe de multiples formulations équivalentes du second principe, certaines étant plus "historiques" que d'autres.

1. Énoncé

À tout système thermodynamique on peut associer une **fonction d'état extensive** S appelée entropie.

Lors d'une transformation quelconque d'un système fermé, d'un état d'équilibre (1) vers un état d'équilibre (2), on a

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

$S_{\text{éch}}$ représente l'entropie échangée et a pour expression

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_S}$$

avec T_S température de la surface du système par laquelle s'effectue le transfert thermique Q ^a

Si le système est en évolution monotherme au contact d'un thermostat^b alors on prendra T_S égale à la température du thermostat.

$S_{\text{créée}}$ représente l'entropie créée par irréversibilité. Elle vérifie

- $S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation irréversible
- $S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible

Dans ce dernier cas on rappelle que :

- si les parois sont diathermanes : $T_{\text{syst}} = T^{\text{ext}} = T_S$
- si les parois sont mobiles sans frottement : $P_{\text{syst}} = P^{\text{ext}}$

^a. Rappel : $Q > 0$ si le système reçoit effectivement de l'énergie thermique, $Q < 0$ si le système cède de l'énergie.

^b. Rappel : Un thermostat est système fermé susceptible d'échanger de l'énergie par transfert thermique et dont la température reste constante et uniforme quel que soit le transfert thermique réalisé.

Commentaires :

– L'entropie S a les dimensions d'une énergie divisée par une température. $[S] = \text{J.K}^{-1}$

– S étant une fonction d'état, ΔS ne dépend que de l'état d'équilibre initial et de l'état d'équilibre final et est indépendante de la transformation subie par le système pour passer de l'un à l'autre. En revanche $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$ dépendent de la transformation.

On pourrait donc écrire pour une transformation infinitésimale :

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_S}$$

– Exemple : dans le cas d'une vitre qui sépare l'intérieur d'une habitation où règne une température $T_1 = 20^\circ\text{C}$ de l'extérieur où la température est $T_2 = 0^\circ\text{C}$, on peut compter pendant un temps Δt , le transfert thermique Q_1 reçu par la vitre depuis l'intérieur et Q_2 reçu par la vitre depuis l'extérieur. On pourra exprimer l'entropie échangée :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

Remarque : $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$ et en régime stationnaire $Q_1 = -Q_2$.

– Pour le premier principe, on avait pu fournir une interprétation microscopique de l'énergie interne. Il existe également une interprétation statistique de l'entropie : l'entropie mesure le manque d'information que l'on possède sur un système. Plus un système est "désordonné" plus son entropie augmente. Une mole de solide cristallin aura donc une entropie plus faible qu'une mole de gaz.

2. Cas d'un système isolé

Un système isolé n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur. L'entropie échangée est donc nulle (puisque'il n'y a pas d'échange d'énergie sous forme thermique).

$$\Delta S_{\text{isolé}} \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Ainsi, l'entropie de l'Univers ne cesse d'augmenter. Le sens d'écoulement du temps s'effectue dans le sens d'une augmentation de l'entropie :

L'entropie n'est pas une grandeur conservative.

Si on relâche une contrainte interne d'un système isolé (par exemple, lorsqu'on fait communiquer les deux compartiments au cours d'une détente de Joule Gay-Lussac), l'équilibre initial est rompu et le système isolé évolue vers un nouvel état d'équilibre. Au cours de l'évolution l'entropie ne peut qu'augmenter : le système cesse d'évoluer quand la valeur de l'entropie atteinte est maximale.

L'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre thermodynamique.

3. Cas d'une transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique $Q = 0$ donc $S_{\text{éch}} = 0$. On pourra écrire le bilan entropique :

$$\Delta S_{\text{adiab}} = S_{\text{créée}} \geq 0$$

Dans le cas particulier d'une transformation réversible $S_{\text{créée}} = 0$:

$$\Delta S_{\text{adiab}}^{\text{rév}} = 0$$

Au cours d'une transformation adiabatique réversible l'entropie ne varie pas : **une transformation adiabatique réversible est isentropique.**

4. Bilan entropique

On connaît déjà la dimension de S . Il reste à préciser son expression pour les gaz (on ne considérera que les gaz parfaits) et les phases condensées (on les supposera idéales).

Pour des calculs plus précis, portant sur des systèmes réels, on utilise des grandeurs tabulées ou des abaques.

On peut alors calculer la variation d'entropie ΔS .

On peut déterminer $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_S}$ en calculant le transfert thermique Q à l'aide du premier principe.

L'entropie créée $S_{\text{créée}}$ n'est pas connue *a priori*. On la déduit de la relation $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$.

III. Expressions de l'entropie d'un corps pur

1. Entropie d'un gaz parfait

a) Expressions

On considère n moles de GP, de coefficient γ indépendant de la température. Les capacités thermiques molaires C_{V_m} et C_{P_m} et sont donc également indépendantes de la température. L'entropie étant une fonction d'état extensive, elle sera proportionnelle au nombre de moles n (ou à la masse m) du système considéré.

On peut exprimer l'entropie S :

$$\text{Avec les variables } (T, V) : S = nC_{V_m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$

où S_0 correspond à l'entropie de n mol gaz pour $T = T_0$ et $V = V_0$. On peut écrire $S_0 = nS_{0,m}$ avec $S_{0,m}$ entropie molaire du gaz dans ces mêmes conditions.

On peut passer facilement des variables (T, V) aux variables (T, P) en utilisant la loi des gaz parfaits ainsi que la relation de Mayer.

$$\text{Avec les variables } (T, P) : S = nC_{P_m} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + S_0$$

où S_0 correspond à l'entropie du gaz pour $T = T_0$ et $P = P_0$ avec $P_0V_0 = nRT_0$.

On peut vérifier le passage de l'une à l'autre des deux expressions :

$$\begin{aligned} S &= nC_{V_m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \\ &= nC_{V_m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{\cancel{nRT} \frac{P}{P_0}}{\cancel{nRT_0}} + S_0 \\ &= nC_{V_m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{TP_0}{T_0P} + S_0 \\ &= n(C_{V_m} + R) \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{P_0}{P} + S_0 \\ &= nC_{P_m} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + S_0 \end{aligned}$$

On peut déduire d'une des expressions précédentes, l'expression de S en fonction des variables (P, V) .

$$\begin{aligned}
 S &= nC_{V_m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \\
 &= nC_{V_m} \ln \frac{\frac{PV}{nR}}{\frac{P_0V_0}{nR}} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \\
 &= nC_{V_m} \ln \frac{P}{P_0} + n(C_{V_m} + R) \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \\
 &= nC_{V_m} \ln \frac{P}{P_0} + nC_{P_m} \ln \frac{V}{V_0} + S_0
 \end{aligned}$$

On peut définir l'entropie molaire $S_m = \frac{S}{n}$ ou l'entropie massique $s = \frac{S}{m_g}$ où m_g représente la masse de gaz contenue dans le système.

b) Calcul de ΔS

On a vu que pour effectuer un bilan entropique, il faut calculer la variation d'entropie entre l'état initial (P_1, V_1, T_1) et l'état final (P_2, V_2, T_2) .

- Avec les variables (T, V)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_{V_m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} \right)$$

- Avec les variables (T, P) on peut établir de même :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_{P_m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\gamma \ln \frac{T_2}{T_1} - (\gamma - 1) \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}}{T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}} \right)$$

- Avec les variables (P, V) on peut établir de même :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_{V_m} \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_{P_m} \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \frac{P_2}{P_1} + \gamma \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \right)$$

On peut également passer de l'une à l'autre des expressions précédentes en utilisant la loi des gaz parfaits.

c) Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

Au cours d'une transformation adiabatique réversible, l'entropie se conserve. Lors d'une étape entre deux états d'équilibre intermédiaires on peut écrire

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$$

$\delta S_{\text{éch}} = 0$ car la transformation est adiabatique, et $\delta S_{\text{créée}} = 0$ car la transformation est réversible. Ainsi

$$dS = 0$$

l'entropie est constante tout au long d'une transformation adiabatique réversible.

En utilisant une des expressions de S

$$S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{PV^\gamma}{P_0V_0^\gamma} \right) + S_0 = \text{cte}$$

on retrouve $PV^\gamma = \text{Cte}$ et les expressions équivalentes $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$ et $P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{Cte}$ (lois de Laplace).

C'est normal puisqu'une transformation adiabatique réversible est adiabatique quasistatique : les lois de Laplace établies au chapitre précédent s'appliquent.

On pourra également écrire pour une transformation adiabatique quasistatique $\Delta S = 0$.

d) Justification (hors programme)

Considérons n moles d'un gaz parfait évoluant de manière réversible. Au cours d'une étape élémentaire on peut écrire

$$\delta S = \delta S_{\text{éch}} + \underbrace{\delta S_{\text{créée}}}_{=0 \text{ car transf réversible}} = \delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_S}$$

La transformation étant réversible, la température du système doit être égale à la température extérieure : $T = T_S$ où T est la température du système {gaz parfait}.

$$dS = \frac{\delta Q}{T_S} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T}$$

La transformation étant réversible la pression du système est définie à toute étape de la transformation : $\delta W = -PdV$. De plus, on peut toujours écrire pour un GP : $dU = nC_{V_m}dT$. D'où

$$dS = \frac{nC_{V_m}dT + PdV}{T} = nC_{V_m} \frac{dT}{T} + \frac{nR\cancel{V}dV}{V\cancel{V}} = nC_{V_m} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

En intégrant entre l'état (1) et l'état (2)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_{V_m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nC_{V_m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

on retrouve bien l'expression vue précédemment.

2. Entropie d'une phase condensée

On considère n moles de corps pur (de masse totale m) sous une phase condensée idéale (indilatable et incompressible). L'entropie peut s'écrire sous les formes équivalentes

$$S = nC_m \ln \frac{T}{T_0} + S_0$$
$$S = mc \ln \frac{T}{T_0} + S_0$$

avec C_m la capacité thermique molaire du corps pur (ou c la capacité thermique massique) **supposée indépendante de la température.**

Remarque : on peut également justifier cette expression à l'aide d'un raisonnement comparable à celui mené pour le gaz parfait.

On pourra donc calculer la variation d'entropie entre l'état (1) et l'état (2) :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

IV. Cas des systèmes diphasés

1. Entropie de changement d'état

On définit $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$ l'entropie massique de changement d'état de la phase (1) à la phase (2) par

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T)$$

avec :

$s_1(T)$ entropie massique du corps pur dans la phase (1) à la température T , sous la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$.

$s_2(T)$ entropie massique du corps pur dans la phase (2) à la température T , et à la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$.

L'entropie de changement d'état ne dépend que de la température (la pression étant égale à la pression d'équilibre $P = P_{eq}(T)$).

On peut de même définir une entropie molaire de changement d'état.

Il existe une relation simple entre l'entropie de changement d'état et l'enthalpie de changement d'état :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

Compte-tenu de l'extensivité de l'entropie, si une masse m quelconque de corps pur passe de la phase (1) à $(T, P_{eq}(T))$ à la phase (2) à $(T, P_{eq}(T))$, on aura :

$$\Delta S = m s_2(T) - m s_1(T) = m \Delta s_{1 \rightarrow 2}(T).$$

– entropie massique de vaporisation : $\Delta s_{\text{vap}} = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T} > 0$ et de liquéfaction $\Delta s_{\text{liq}} = -\Delta s_{\text{vap}} < 0$.

– entropie massique de fusion : $\Delta s_{\text{fus}} = \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T} > 0$.

– entropie massique de sublimation : $\Delta s_{\text{sub}} = \frac{\Delta h_{\text{sub}}}{T} > 0$.

Justification (hors programme) :

On considère une transformation amenant de manière isotherme réversible 1 kg de corps pur de la phase 1 à la phase 2 : tout état d'équilibre intermédiaire correspondant à un état diphasé, la pression reste également constante tout au long de la transformation avec $P = P_{eq}(T)$.

D'après le second principe :

$$\Delta S = s_2(T) - s_1(T) = \Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = S_{\text{éch}} + S_{\text{créé}}$$

La transformation étant réversible $S_{\text{créé}} = 0$.

$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_s}$. La transformation étant isobare $Q = \Delta H = h_2(T) - h_1(T) = \Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)$. La transformation étant réversible $T_s = T$. Ainsi $S_{\text{éch}} = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T}$ et donc

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

L'entropie et l'enthalpie étant des fonctions d'état, cette relation est toujours applicable, quelle que soit la nature de la transformation intermédiaire.

2. Bilans enthalpique et entropique

a) À partir de grandeurs tabulées

On considère une masse m de corps pur existant sous forme diphasée dans l'état initial et dans l'état final. Prenons l'exemple de l'équilibre liquide-vapeur.

$$\begin{array}{l} \text{I} \quad \text{État initial : } T_i \quad P_i = P_{\text{sat}}(T_i) \quad \text{titre en vapeur } x_{v_i} \\ \text{F} \quad \text{État final : } T_f \quad P_f = P_{\text{sat}}(T_f) \quad \text{titre en vapeur } x_{v_f} \end{array}$$

On dispose de tables fournissant les valeurs des enthalpies et des entropies massiques du liquide et de la vapeur saturante pour les températures T_i et T_f .

$$\begin{cases} H_i = m [x_{v_i} h_v(T_i) + (1 - x_{v_i}) h_\ell(T_i)] \\ H_f = m [x_{v_f} h_v(T_f) + (1 - x_{v_f}) h_\ell(T_f)] \end{cases} \quad \text{on peut alors calculer } \Delta H = H_f - H_i$$

de même

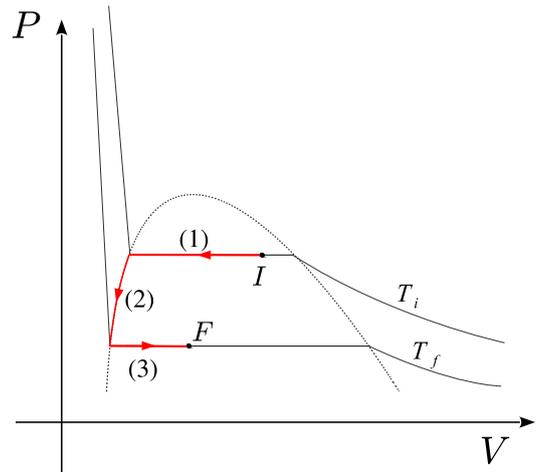
$$\begin{cases} S_i = m [x_{v_i} s_v(T_i) + (1 - x_{v_i}) s_\ell(T_i)] \\ S_f = m [x_{v_f} s_v(T_f) + (1 - x_{v_f}) s_\ell(T_f)] \end{cases} \quad \text{on peut alors calculer } \Delta S = S_f - S_i$$

b) Calcul approché

On suppose connues les enthalpies de vaporisation pour $T = T_i$ et $T = T_f$, et notées respectivement $\Delta h_{\text{vap}}(T_i)$ et $\Delta h_{\text{vap}}(T_f)$.

On suppose de plus que le liquide saturant possède une capacité thermique c_ℓ indépendante de la température dans le domaine $[T_i, T_f]$.

H et S étant des fonctions d'état, leur variation est indépendante du chemin suivi pour aller de l'état initial à l'état final. On choisit donc le chemin indiqué sur le schéma, pour lequel il est possible de calculer les variations d'enthalpie et d'entropie avec les données dont on dispose.



Il comprend :

- deux isothermes ($T = T_i$ et $T = T_f$).
- refroidissement du liquide saturant de $T = T_i$ à $T = T_f$

Calcul des variations d'enthalpie et d'entropie :

Transformation 1 : on liquéfie la masse $m x_{v_i}$ de vapeur initialement présente.

$$\begin{cases} \Delta H_1 = -m x_{v_i} \Delta h_{\text{vap}}(T_i) \\ \Delta S_1 = -m x_{v_i} \Delta s_{\text{vap}}(T_i) = -m x_{v_i} \frac{\Delta h_{\text{vap}}(T_i)}{T_i} \end{cases}$$

Transformation 3 : on vaporise une masse $m x_{v_f}$ de liquide

$$\begin{cases} \Delta H_3 = m x_{v_f} \Delta h_{\text{vap}}(T_f) \\ \Delta S_3 = m x_{v_f} \Delta s_{\text{vap}}(T_f) = m x_{v_f} \frac{\Delta h_{\text{vap}}(T_f)}{T_f} \end{cases}$$

Transformation 2 : Refroidissement du liquide saturant

$$\begin{cases} \Delta H_2 = mc_\ell(T_f - T_i) \\ \Delta S_2 = mc_\ell \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \end{cases}$$

Bilan :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = m \left[-x_{v_i} \Delta h_{\text{vap}}(T_i) + c_\ell(T_f - T_i) + x_{v_f} \Delta h_{\text{vap}}(T_f) \right]$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = m \left[-x_{v_i} \frac{\Delta h_{\text{vap}}(T_i)}{T_i} + c_\ell \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + x_{v_f} \frac{\Delta h_{\text{vap}}(T_f)}{T_f} \right]$$

V. Bilan entropique de quelques transformations irréversibles

1. Détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz parfait
2. Détente de Joule-Thomson d'un gaz parfait
3. Transfert thermique entre deux solides
4. Transfert thermique à travers une vitre
5. Mélange de deux gaz parfaits