

UE22 – Thermodynamique

Vincent Le Chenadec

2020 – 2021 (2S)

Le second principe de la thermodynamique

Exemples de calculs de variation d'entropie

Le second principe de la thermodynamique

Nécessité d'un second principe

Insuffisances du premier principe

Le premier principe implique la conservation de l'énergie.

Voyons pourquoi il ne suffit pas pour décrire le monde réel.

1. Si l'on plonge un morceau de métal chaud dans de l'eau froide, il va se refroidir tandis que l'eau va se réchauffer jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre pour le système (métal + eau). On ne verra jamais le morceau de métal se réchauffer spontanément en puisant de la chaleur dans l'eau, même si ce n'est pas contraire au premier principe.
2. La diffusion d'une goutte d'encre dans un verre d'eau est un phénomène connu. La transformation inverse correspondant à la séparation spontanée de l'encre et de l'eau n'est jamais observée.

Liens avec une irréversibilité microscopique

On vient de voir des exemples de transformations où **l'inversion du sens du temps ne peut se produire.**

La transformation qui consisterait à inverser le sens du temps lors d'un processus irréversible ne se produit jamais.

Or le premier principe n'explique pas pourquoi les transformations irréversibles se produisent toujours dans un sens déterminé.

Il existe trois principales causes d'irréversibilité.

1. La non uniformité des grandeurs intensives dans le système.

- Si la densité volumique est différente en deux points de l'espace, on observe en l'absence de forces extérieures une diffusion des particules qui tend à uniformiser la densité.
- Un transfert thermique irréversible spontané a lieu des zones chaudes vers les zones froides en cas de déséquilibre thermique.
- Un transfert mécanique irréversible spontané a lieu des zones de haute pression vers les zones de basse pression en cas de déséquilibre mécanique.

2. Les forces de frottement dont le travail se transforme en chaleur. Il faut toutefois remarquer que ces effets peuvent être rendus aussi faibles que souhaité en “ralentissant” l’écoulement du temps car ils s’annulent avec la vitesse.
3. Les réactions chimiques.

À chaque fois, la raison de l'irréversibilité est d'origine moléculaire.

Pour décrire complètement un système, il est donc nécessaire d'ajouter aux variables macroscopiques telles que p , V , $n...$ une information supplémentaire liée à la structure même de la matière.

C'est ce que fait le second principe avec la notion d'**entropie**.

On doit cet apport fondamental à la thermodynamique à *Boltzmann*.

Énoncé

On considère un *système fermé* du reste de l'univers.

Il existe alors une *fonction d'état S extensive* appelée *entropie*, telle que sa variation entre deux instants t_1 et t_2 s'écrive :

$$S_2 - S_1 = \Delta S = S^r + S^c$$

avec

$$S^r = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T}$$

et $S^c \geq 0$.

On appelle :

- S^r l'*entropie reçue* ou *échangée*,
- S^c l'*entropie créée* ou *produite*.

L'unité de l'entropie est le $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Rappels : fonctions d'état / grandeurs d'état
 $u(S, v)$ / $du, \Delta u$

"Point dans l'espace thermodynamique"
 $S(u, v)$ / $dS, \Delta S$

$H(S, p)$ / $dH, \Delta H$

$G(T, p)$ / $dG, \Delta G$

"Transformation = courbe = chemin suivi"
fonctions de transformation
 Q, W / $\delta Q, \delta W$

Pour une transformation infinitésimale, on notera

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^c.$$

Remarques :

- Le terme d'échange S^r est directement relié à la *chaleur reçue*, et *n'a pas de signe particulier*.
- Les causes d'irréversibilité énoncées précédemment correspondent au terme S^c de création d'entropie.
- La différence entre *adiabatique* et *isentropique* apparaît clairement :

- *adiabatique* signifie $\delta Q = 0$ soit

$$dS = \delta S^c > 0$$

- *isentropique* signifie *adiabatique réversible* soit

$$dS = 0$$

Exemples

Entropie pour un système isolé

Pour un système isolé on aura $\delta Q = 0$ donc $\delta S^r = 0$ à tout instant.

Le second principe s'énoncera donc

$$\Delta S = S^c \geq 0.$$

Lorsqu'un système isolé subit des transformations irréversibles, son entropie augmente. Le système est en *équilibre* lorsque le maximum de l'entropie est atteint.

Une conséquence importante de ceci est que toute évolution spontanée à partir de l'état d'entropie maximale est impossible car elle correspondrait à S^c négatif.

Entropie pour un système dans un état stationnaire

Lorsque le système est en régime stationnaire, son entropie est constante :

$$S^r + S^c = 0.$$

Il y a compensation exacte entre l'entropie reçue et l'entropie créée. L'entropie créée correspondant au terme $S^c \geq 0$ est compensée par un entropie d'échange (cédée car $S^r < 0$).

On dira qu'un système est en *équilibre thermodynamique* lorsqu'il est *stationnaire en l'absence d'échange avec le milieu extérieur*, ce qui implique qu'il n'y a pas de création d'entropie ($S^c = S^r = 0$).

Principe d'entropie maximale

La valeur à l'équilibre d'un paramètre définissant l'état du système sans contrainte est telle qu'elle maximise l'entropie du système pour une valeur constante de l'énergie.

Transformation réversible

Dans une transformation réversible, le sens de l'écoulement du temps n'a aucune influence, $\delta S^c = 0$ et le système est à chaque instant en équilibre interne, donc :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}.$$

Pour calculer la variation d'entropie pour une transformation allant d'un état initial vers un état final, il suffit donc de calculer :

$$\Delta S = S_f - S_i = S^r = \int_{\text{E.I.}}^{\text{E.F.}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

à condition d'utiliser une voie réversible pour aller de l'état initial à l'état final.

Les évolutions réversibles sont extrêmement importantes même si elles représentent un cas limite car elles permettent la détermination des variations d'énergie interne et d'entropie sur des transformations réelles, donc irréversibles.

Comme ce sont des fonctions d'état, on peut faire les calculs le long d'un chemin réversible (réel ou imaginaire) allant du même état initial au même état final.

Énoncés “historiques” du second principe

L'énoncé du second principe présenté plus tôt est dû à Prigogine (ca. 1950).

Il existe trois autres énoncés, tous équivalents à celui de Prigogine.

1. Carnot (1824) : *L'efficacité d'un moteur ditherme cyclique est inférieure à l'efficacité maximale d'un moteur ditherme cyclique réversible. Cette efficacité maximale ne dépend que de la température des deux sources.*

2. Clausius (1850) : *Il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude.*

On considère un système isolé constitué de deux sous-systèmes à des températures respectives $T_C > T_F$, pouvant échanger de la chaleur.

Les bilans d'énergie et d'entropie entre deux instants s'écrivent :

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q_F + \delta Q_C = 0, \\dS &= \frac{\delta Q_C}{T_C} + \frac{\delta Q_F}{T_F} = \delta S^c > 0\end{aligned}$$

d'où finalement

$$\delta Q_F \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right) \geq 0.$$

Comme $T_C > T_F$ on en déduit que $\delta Q_F = -\delta Q_C > 0$, c'est à dire que le corps chaud doit céder de la chaleur au corps froid.

3. Kelvin (1852) : *Un système en contact avec une seule source thermique ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur.*

En notant T_s la température de la source de chaleur, les bilans d'énergie et d'entropie s'écrivent sur un cycle

$$\Delta U = W + Q = 0$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_s} + S^c = 0$$

avec $S^c \geq 0$.

Puisque $T_s > 0$, on en déduit que $Q < 0$ et $W > 0$.

Cycle récepteur

Il n'existe pas de cycle moteur monotherme.

Étude de la température thermodynamique

On considère deux sous-systèmes A et B contact thermique et de volumes constants.

Le système $A \cup B$ est isolé, et son énergie interne $U = U_A + U_B$ reste constante.

On laisse U_A évoluer librement. Pour une variation élémentaire $dU_A = \delta Q_A$, la variation d'entropie associée est

$$dS_A = \frac{dU_A}{T_A}.$$

De même,

$$dS_B = \frac{dU_B}{T_B} = -\frac{dU_A}{T_B}$$

car $dU = 0 = dU_A + dU_B$.

On en déduit donc la variation dS d'entropie :

$$dS = dS_A + dS_B = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A.$$

Si le système est à l'équilibre, l'entropie est maximale, donc $dS = 0$
soit encore

$$T_A = T_B.$$

À l'équilibre thermodynamique, les températures des deux corps
sont égales.

Diagrammes entropiques

Par analogie avec le travail mécanique W des forces de pression dans le diagramme de Clapeyron, le diagramme entropique permet de faire une mesure graphique du transfert thermique Q .

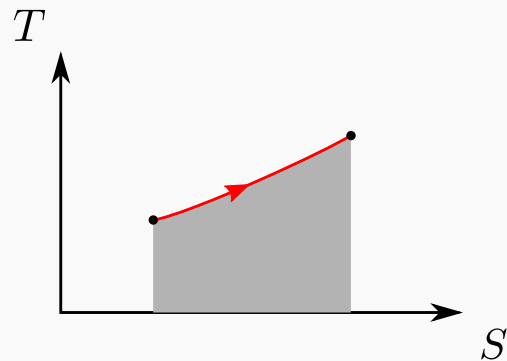


Figure 1:
Transformation
ouverte

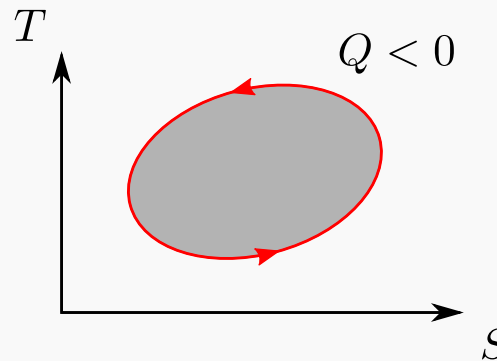


Figure 2: Cycle
récepteur

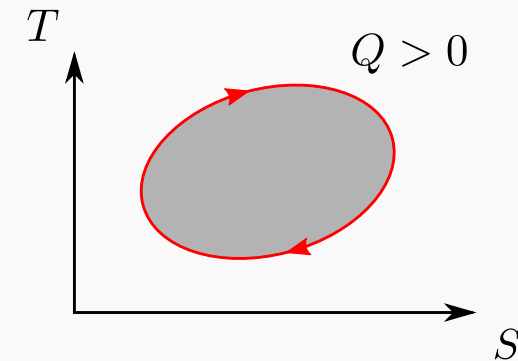


Figure 3: Cycle
moteur

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS$$

$$\left(\int \delta W = -P dV \right) \\ + \text{CLAPEYRON}$$

Identité thermodynamique

Transformation réversible

L'évolution d'un système est réversible si sa production d'entropie est nulle, c'est à dire si son évolution représente une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique.

Le bilan entropique s'écrira :

$$\delta S^c = 0 = dS - \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

soit encore

$$\delta Q_{rev} = TdS.$$

De cette relation on déduit l'*identité thermodynamique*

$$dU = TdS - pdV.$$

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q_{rev} + \delta W_{qs} = TdS - pdV$$

IDENTITE

FONDAMENTALE

$$dU = TdS - pdV$$

Toujours

VALABLE
(réversible ou non)

Cette relation est en fait valable pour toute transformation infinitésimale, réversible ou non puisqu'elle ne fait apparaître que des variables d'état ou leurs dérivées.

La seule contrainte à satisfaire est que les concepts de pression et de température aient un sens, ce qui est réalisé dès que les conditions de l'équilibre local sont réunies.

Toutefois l'identification



- de δQ à TdS
- de δW à $-pdV$

Premier principe :

$$dU = \delta Q + \delta w$$

ne peut se faire que pour une transformation réversible / QS.

S et V sont
les variables
naturelles de U .

$$dU = TdS - pdV$$

On déduit de l'identité thermodynamique que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$df(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

On peut également écrire

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

On en déduit

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$