

2nd principe de la thermodynamique

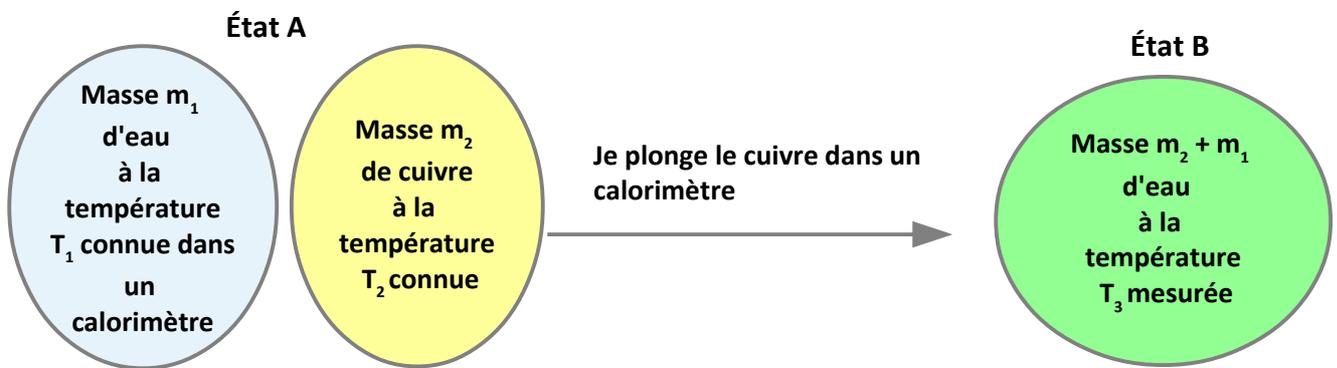
Dans un premier temps nous allons analyser les insuffisances du premier principe et la nécessité d'introduire le second principe.

1. Les insuffisances du 1^{er} principe

Rôle du premier principe :

- Le premier principe permet d'étudier les transferts d'énergie d'un système avec le milieu extérieur.
- Ces transferts d'énergie peuvent se faire:
 - Soit sous forme de
 - Soit sous forme de
- Le premier principe donne un rôle équivalent au travail et au transfert thermique du point de vue des transferts d'énergie.

Exemple1: Expérience de calorimétrie



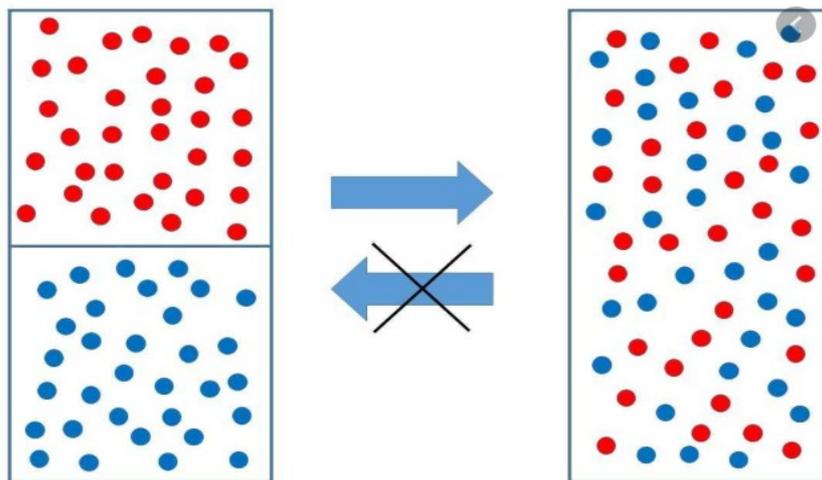
- Le système constitué $\{m_1 + m_2\}$ subit **une transformation**
 -
 -
 -
- Grâce au premier principe on peut calculer, connaissant les chaleurs massiques c_e de l'eau, c du cuivre et la valeur en eau m_0 du calorimètre les transferts thermiques respectifs Q_1 , Q_2 , et Q_0 reçus par chacun de ces sous-systèmes :
 - $Q_1 =$
 - $Q_2 =$
 - $Q_3 =$

Si on inverse l'état initial et l'état final:

EI: $m_1 + m_2 + m_0$ à T_3 et **EF:** $m_0 + m_1$ à T_1 et m_2 à T_2 ,

- **Peut-on appliquer le premier principe ?**

Exemple 2: mélange de deux gaz



Conclusion

-
-

Rôle du 2nd principe

-

On nomme parfois le 2nd principe le principe

2. Le second principe de la thermodynamique (U associé au premier principe S au second)

2.1. Énoncé

Tout système à l'équilibre thermodynamique possède l'entropie S.

- S est une fonction d'état extensive.
- Au cours d'une transformation finie, la variation d'entropie du système s'écrit

$$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$$

S_{création} :

- Elle caractérise le caractère irréversible de la transformation et permet de *chiffrer quantitativement cette irréversibilité*.
- Elle correspond à *des processus microscopiques internes* au système. On la note aussi S_{irr} ou S_c.
 - S_{création} = 0 pour une transformation réversible.
 - S_{création} > 0 pour une transformation irréversible.

S_{échange} :

- Elle caractérise l'entropie reçue de la part du milieu extérieur.
- Cette entropie d'échange correspond à un processus d'échange thermique avec le milieu extérieur.

Elle s'exprime dans le cas général:
$$S_{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

- Q est le transfert thermique reçu de la part du milieu extérieur
- T_{ext} la température thermodynamique de contact du milieu extérieur avec le système.

Rem: On admet qu'il y a identité entre l'échelle thermodynamique et l'échelle absolue, c'est pourquoi nous utilisons la même notation.

2.2. Conséquences

Cas d'une transformation adiabatique irréversible:

- il n'y a pas d'échange thermique entre le système et le milieu extérieur Q = 0

$$S_{\text{échange}} = \square \text{ d'où } \Delta S = \square$$

- L'entropie d'un système thermiquement isolé ne peut qu'augmenter.

Entropie de l'univers: L'univers est un système thermiquement isolé, son évolution est essentiellement irréversible:

L'entropie de l'univers ne peut

Rem: Évolution adiabatique \Leftrightarrow Évolution d'un système thermiquement isolé.

Cas d'une transformation adiabatique réversible:

$$S_{\text{échange}} = \square \text{ et } S_{\text{création}} = \square \text{ d'où } \Delta S = \square$$

Transformation adiabatique réversible \Leftrightarrow Transformation

Cas d'une transformation monotherme :

Cette transformation correspond au cas où le système évolue au contact d'un thermostat.

T_{ext} = cste si bien que :
$$S_{\text{échange}} = \frac{1}{T_{\text{ext}}} \int \delta Q = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

2.3. Entropie et désordre

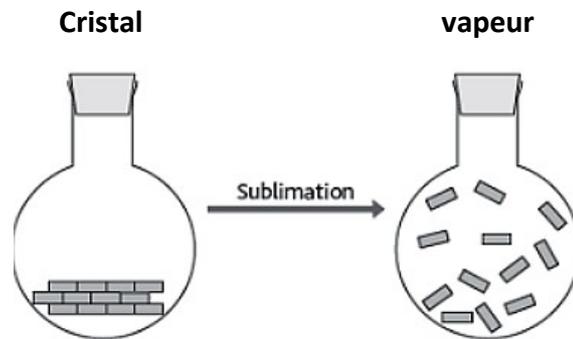
On introduit en thermo-statistique, l'entropie par la caractéristique suivante:

L'entropie d'un système mesure l'état de désordre de ce système.

Plus le désordre augmente, plus l'entropie augmente.

L'entropie permet au niveau macroscopique de donner une information supplémentaire de l'état microscopique.

Exemple 1:



Exemple 2:

Chambre en désordre

chambre rangée



3. Variation d'entropie au cours d'un changement d'état

3.1. Expression générale

Soit un système de masse m constitué de n moles, subissant **un changement d'état (une transition de phase) isotherme isobare réversible** $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$:

- $S_{\text{création}} = 0$ car la transformation est []
- $S_{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \int \frac{\delta Q}{T}$ car la transformation []
- $S_{\text{échange}} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}$ car la transformation est []
- de plus la transformation est isobare donc $Q = \Delta$ []

Enfinement :
$$\Delta S = S_{\text{échange}} = \frac{m L_{12}}{T}$$

3.2. Phase et entropie

L'état solide est le plus ordonné, l'état gazeux le moins ordonné, l'état liquide se trouve entre les 2.

Au cours d'un changement d'état **la variation d'entropie sera positive si le désordre [] et [] dans le cas contraire. On explique ainsi le signe des chaleurs latentes.**

4. Variation d'entropie d'une phase condensée

4.1. Expression générale

La variation d'entropie d'une phase condensée de masse m , de chaleur massique c passant de la

température T_i à la température T_f est :
$$\Delta S = m c \ln \frac{T_f}{T_i}$$

4.2. Exemple : mise en contact thermique de 2 corps

Énoncé

Soient deux corps A et B de capacités thermiques respectives C_A et C_B .

Initialement A est à la température T_{Ai} et B à la température T_{Bi} . On met A et B en contact thermique et on suppose que le système S(A+B) est thermiquement isolé.

- 1) Déterminer la température d'équilibre T_f du système.
- 2) Calculer la variation d'entropie du corps A puis du corps B.
- 3) En déduire l'entropie créée par la transformation.

Donnée : La variation d'entropie d'une phase condensée de masse m , de chaleur massique c passant de la température T_1 à la température T_2 est : $\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$.

Solution

- 1) On suppose la transformation à volume constant. On applique le 1er principe au système S :

$$\Delta U_A + \Delta U_B = W + Q = 0 \text{ d'où } C_A(T_f - T_{Ai}) + C_B(T_f - T_{Bi}) = 0 \text{ d'où } T_f = \frac{C_A T_{Ai} + C_B T_{Bi}}{C_A + C_B}$$

$$2) \Delta S_A = C_A \ln \frac{T_f}{T_{Ai}} \text{ et } \Delta S_B = C_B \ln \frac{T_f}{T_{Bi}}.$$

Le système S est thermiquement isolé donc $\Delta S_A + \Delta S_B = S_{\text{création}}$ donc

$$S_{\text{création}} = C_A \ln \frac{T_f}{T_{Ai}} + C_B \ln \frac{T_f}{T_{Bi}} > 0$$

5. Variation d'entropie d'un thermostat

5.1. Expression générale

Définition d'un thermostat

Un thermostat est un système :

- Entièrement caractérisé par sa température, son équation d'état est $T = T_{th}$.
- Capable de recevoir ou de fournir un transfert thermique.
- Incapable de recevoir ou de fournir un travail.
- Sa température est constante quels que soient les transferts thermiques.

Pour réaliser un thermostat

- On peut choisir un système dont la capacité thermique C est très grande devant celles des systèmes auxquels ils doit assurer la température constante.

Exemples :



- On peut aussi maintenir la température constante d'un système par un moyen extérieur



Transformation subie par un thermostat

Supposons que lors d'une expérience, un thermostat reçoive le transfert thermique Q_{th} , le thermostat est resté en équilibre à la température T_{th} , il a subit une transformation réversible isotherme.

Un thermostat subit toujours une transformation réversible isotherme.

Sa variation d'entropie a pour expression $\Delta S_{Th} = S_e = \frac{Q_{Th}}{T_{Th}}$

5.2. Refroidissement d'un morceau de fer

Énoncé

Un morceau de fer de masse $m=100\text{ g}$, de température $T_1 = 350\text{K}$ de chaleur massique $c = 0,46\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est jeté dans un lac à la température $T_2 = 280\text{K}$.

- 1) Calculer la variation d'entropie du morceau de fer.
- 2) Calculer la variation d'entropie de l'eau.
- 3) Calculer l'entropie de création de cette transformation.

Données : La variation d'entropie d'une phase condensée de masse m , de chaleur massique c passant de la température T_1 à la température T_2 est : $\Delta S = m c \ln \frac{T_2}{T_1}$.

Solution

1) Le fer est un solide sa température finale est T_2 : $\Delta S_{\text{fer}} = m c \ln \frac{T_2}{T_1} = -10,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

2) $\Delta S_{\text{Th}} = \frac{Q_{\text{Th}}}{T_{\text{Th}}}$ or le fer et le thermostat constitue un système thermiquement isolé à pression constante

$\Delta H_{\text{fer}} + \Delta H_{\text{Th}} = Q_{\text{fer}} + Q_{\text{Th}} = 0$ donc $Q_{\text{Th}} = -Q_{\text{fer}}$ d'où $\Delta S_{\text{Th}} = \frac{-Q_{\text{fer}}}{T_2} = \frac{-m c (T_2 - T_1)}{T_2} = 11,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

3) Le système S est thermiquement isolé donc $\Delta S_{\text{fer}} + \Delta S_{\text{Th}} = S_{\text{création}}$ donc

$$S_{\text{création}} = m c \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{m c (T_2 - T_1)}{T_2} = -10,3 + 11,5 = 1,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$S_{\text{création}} > 0$ on vérifie le caractère irréversible de la transformation.

5.3. Compression d'un gaz parfait au contact d'un thermostat

Énoncé

Un système constitué de n moles de gaz parfait est initialement enfermé dans un cylindre surmonté d'un piston à la pression P_1 et à la température T_1 . On suppose que la pression P_1 est exactement équilibrée par le piston de masse m_0 et de section S (on néglige la pression du milieu extérieur).

Le cylindre est plongé dans un thermostat à la température T_1 .

1) **Cas d'une transformation réversible:** On ajoute progressivement une masse m (par succession de petites masses dm) sur le piston.

- a. Calculer la variation d'entropie du gaz due à la transformation
- b. Calculer la variation d'entropie du thermostat due à la transformation.
- c. Calculer l'entropie de création de cette transformation.

2) **Cas d'une transformation irréversible:** On ajoute brutalement une masse m sur le piston.

- a. Calculer la variation d'entropie du gaz due à la transformation
- b. Calculer la variation d'entropie du thermostat due à la transformation.
- c. Calculer l'entropie de création de cette transformation.

Expression admise : La variation d'entropie de n moles de gaz parfait passant des paramètres d'état (P_i, T_i) aux paramètres d'état (P_f, T_f) est : $\Delta S = n C_{Pm} \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i}$

Solution

1) Cas d'une transformation réversible :

a) On néglige la masse du piston : l'équilibre mécanique de celui donne :

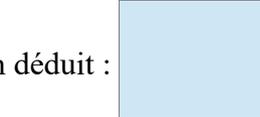
• Dans l'état initial :



• Dans l'état final :



Dans l'état final, l'équilibre thermique impose :



En utilisant la formule donnée dans l'énoncé, on déduit :



b) $\Delta S_{Th} = \frac{Q_{Th}}{T_{Th}}$ or le gaz et le thermostat constitue un système thermiquement isolé donc :

• $Q_{Th} = -Q_{gaz}$ et $T_{Th} = T_1$ donc : $\Delta S_{Th} = \frac{-Q_{gaz}}{T_1}$.

• Pour calculer Q_{gaz} , on applique le 1er principe au gaz :



Or pour un gaz parfait



d'où $W_{gaz} =$



De plus $\delta W_{gaz} =$



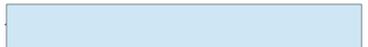
car la transformation est quasi-statique supposée mécaniquement réversible.

D'où $\delta W_{gaz} = -nRT_0 \frac{dV}{V}$.

Par intégration : $W_{gaz} = -nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT_0 \ln \frac{P_1}{P_2} = -nRT_0 \ln \left(\frac{m_0}{m+m_0} \right)$ d'où finalement :

$$\Delta S_{th} = nR \ln \left(\frac{m_0 + m}{m_0} \right)$$

c) $\Delta S_{th} + \Delta S_{gaz} = S_c$ car le système S constitué par le gaz et le thermostat est



En remplaçant les variations d'entropie par leur expression, on trouve :



Rem : Il fallait s'y attendre car la transformation subie par S est réversible. On aurait pu utiliser ce résultat pour calculer + simplement ΔS_{Th} .

2) Cas d'une transformation irréversible :

a)



b) $\Delta S_{Th} = \frac{W_{gaz}}{T_1}$ pour les mêmes raisons que dans le cas précédent.

De plus $\delta W_{gaz} = -P_{ext} dV = -$



car la transformation est monobare.



On en déduit :



d'où finalement :

$$\Delta S_{th} = nR \frac{m}{m_0}$$

c) Pour les mêmes raisons que dans le cas précédent :

$$\Delta S_{th} + \Delta S_{gaz} = S_c = nR \left(\frac{m}{m_0} - \ln \left(\frac{m_0 + m}{m_0} \right) \right) > 0 .$$

Le signe atteste du caractère de la transformation.

Rem : si $m \rightarrow 0$, on peut faire un DL au 1er ordre de $\ln \left(1 + \frac{m}{m_0} \right) = \frac{m}{m_0}$. On retrouve dans ces conditions : $S_c = 0$. Au premier ordre, la transformation est réversible.