

Le second principe de la thermodynamique

I Approche

Nous avons vu précédemment que la chaleur échangée au cours d'une transformation dépendait de la façon dont la transformation était effectuée et donc, n'était pas une fonction d'état, c'est-à-dire une quantité évaluable à partir de la seule connaissance des paramètres d'état initiaux et finaux du système.

Nous avons vu cependant que la chaleur échangée par un gaz parfait au cours d'une transformation quasi-statique, que nous qualifierons désormais de réversible, conduisait à faire apparaître une intégrale, ne dépendant que des paramètres de l'état initial 1 et de l'état final 2 :

$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} = \frac{n R}{\gamma - 1} \text{Ln}(T_2 V_2^{(\gamma-1)}) - \frac{n R}{\gamma - 1} \text{Ln}(T_1 V_1^{(\gamma-1)})$$

Nous avons donc naturellement introduit pour un gaz parfait une fonction d'état dont la variation donne cette intégrale :

$$S = \frac{n R}{\gamma - 1} \text{Ln}(T V^{(\gamma-1)})$$

Et dont la différentielle est :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Appliqué au cycle de Carnot, cette approche conduit à :

$$\int_{A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Car le gaz est revenu à son état initial après le cycle de transformations.

Or les échanges de chaleur n'ayant lieu que dans les transformations isothermes du cycle $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$ du cycle, nous avons :

$$\int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{C \rightarrow D} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Soit, en notant cette fois-ci, Q_1 la chaleur échangée par le gaz parfait avec la source chaude à la température T_1 et Q_2 la chaleur échangée avec la source froide à la température T_2 :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Le rendement du moteur thermique constitué par le gaz qui prélève de la chaleur à la source chaude pour la transformer en partie en travail est :

$$r = \frac{\text{travail fourni par le gaz}}{\text{Chaleur captée par le gaz}} = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Or Carnot énonce le théorème suivant :

Toute machine thermique ditherme (fonctionnant avec deux sources de chaleur) produisant un travail en prenant de la chaleur à la source chaude, a un rendement inférieur strictement à la machine idéale fonctionnant de manière réversible avec les mêmes sources.

Or le rendement r' d'une machine réelle échangeant un travail $W' < 0$ (donc le fournissant) en échangeant la chaleur $Q'_1 > 0$ (donc, en la captant) avec la source chaude de température T_1 et en échangeant la chaleur $Q'_2 < 0$ (donc en la cédant) avec la source froide de température T_2 est :

$$r' = \frac{-W'}{Q'_1} = 1 + \frac{Q'_2}{Q'_1}$$

Le théorème de Carnot indique donc :

$$r' < r$$

Soit

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} < \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} < -\frac{T_2}{T_1}$$

Finalement :

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} < 0$$

Généralisant ce principe à un système quelconque, nous allons pouvoir énoncer le second principe qui en découle.

II Le second principe de la thermodynamique

Etant donné un système thermodynamique (fluide, solide, ou bien mélange des deux), il existe une fonction d'état notée S et appelée **entropie** telle que sur tout chemin $A \rightarrow B$ de transformation réversible, on ait :

$$\int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q^{rev}}{T} = S(B) - S(A) = \Delta S$$

Si le système échange, au cours d'une transformation réelle (dite irréversible), une chaleur Q^{irr} avec une source extérieure unique de température T_S alors la variation d'entropie du système est telle que :

$$\frac{Q^{irr}}{T_S} < \Delta S$$

S'il échange des chaleurs Q_i^{irr} avec N sources de températures T_i :

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i^{irr}}{T_i} < \Delta S$$

En particulier, si le système subit un cycle de transformation (sa variation d'entropie est alors nulle), alors :

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i^{irr}}{T_i} < 0$$

III L'entropie d'un système isolé

Un système isolé est un système qui n'échange ni travail, ni chaleur avec l'extérieur. Reprenons les points de vue précédents en considérant cette fois-ci la variation d'entropie du milieu extérieur.

Commençons par l'échange du système avec une source extérieure unique de température T_S , l'ensemble étant supposé isolé.

La source de chaleur échange la chaleur $-Q^{irr}$ en conservant sa température T_S , sa variation d'entropie ΔS^{source} se calcule comme pour une transformation quasi-statique :

$$\Delta S^{source} = \frac{-Q^{irr}}{T_S}$$

Nous avons donc :

$$0 < \Delta S^{\text{ystème}} - \frac{Q^{\text{irr}}}{T_S} = \Delta S^{\text{ystème}} + \Delta S^{\text{source}}$$

L'entropie totale du système et de la source augmente donc.

On définit donc pour une transformation réelle monotherme avec une source de température T_S , l'entropie échangée :

$$S^{\text{échangée}} = -\Delta S^{\text{source}} = \frac{Q^{\text{irr}}}{T_S} < 0$$

Et pour une transformation polytherme :

$$S^{\text{échangée}} = -\sum_{i=1}^N \Delta S^{\text{source}} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^{\text{irr}}}{T_i} < 0$$

La somme de la variation d'entropie du système et de celle des sources est appelée entropie créée :

$$S^{\text{créée}} = \Delta S - S^{\text{échangée}} = \Delta S - \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^{\text{irr}}}{T_i} > 0$$

L'entropie créée est donc la somme des variations d'entropie du système et de ses sources. Elle est nulle pour une transformation réversible et strictement positive pour une transformation réelle.

Nous retiendrons :

Un système isolé voit son entropie augmenter.

L'entropie traduit, par ses variations, la tendance qu'à un système à évoluer vers un état désordonné de l'énergie (énergie microscopique).

Il n'y a qu'à lâcher un objet sur le sol pour s'en convaincre. Ce dernier, une fois immobilisé, a transformé son énergie mécanique macroscopique en énergie microscopique qui se dissipe dans l'environnement, et le processus est irréversible (l'objet ne va pas retrouver spontanément son énergie mécanique à partir de l'énergie dissipée).

IV Exercices de calcul d'entropie

1) Entropie générée par une compression isotherme

Soit un gaz parfait enfermé dans une enceinte fermée par un piston mobile. Le gaz se trouvant dans un état initial de paramètres : $P_0 = 101\,325\text{ Pa}$, $V_0 = 1\text{ L}$, $T_0 = 293,15\text{ °C}$, on lui applique une pression constante $P = 2 P_0$ jusqu'à atteindre un équilibre défini par : $P_1 = 2 P_0$, $V_1 = 0,5\text{ L}$, $T_1 = T_0$.

Le travail échangé par le gaz au cours de la transformation est :

$$W = -2 P_0(V_1 - V_0) = P_0 V_0$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que de sa température, celle-ci n'a pas varié au cours de la transformation. On en déduit la chaleur échangée avec le milieu environnant considéré comme une source de chaleur à la température T_0 :

$$Q = -W = -P_0 V_0$$

Le gaz a donc cédé l'intégralité du travail qu'il a reçu en chaleur à la source dans lequel il baigne.

La source ayant échangé la chaleur $-Q$ en restant à la même température T_0 la, variation de son entropie est donc :

$$\Delta S^{source} = \frac{-Q}{T_0} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

La variation d'entropie du gaz est :

$$\Delta S^{gaz} = \frac{n R}{\gamma - 1} \ln \left(T_0 \left(\frac{V_0}{2} \right)^{(\gamma-1)} \right) - \frac{n R}{\gamma - 1} \ln(T_0 V_0^{(\gamma-1)}) = -n R \ln(2) = -\frac{P_0 V_0}{T_0} \ln(2)$$

La variation d'entropie totale (gaz + environnement) est alors :

$$\Delta S^{totale} = \frac{P_0 V_0}{T_0} (1 - \ln(2)) = \frac{101325 \times 10^{-3}}{293,15} (1 - \ln(2)) \approx 0,11 J K^{-1}$$

Notons qu'elle est strictement positive conformément au second principe.

Faisons également remarquer qu'elle serait nulle si la compression avait effectuée de façon quasi-statique (réversible donc) entre les mêmes états initiaux et finaux.

2) Entropie générée par la mise en contact de deux systèmes de températures différentes

On considère un récipient calorifugé contenant 0,5 litre d'eau pure à la température de 20°C. On introduit dans le récipient un cube d'acier de 4 cm de côté à la température de 5°C. On donne :

- Masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1 kg L^{-1}$
- Capacité thermique massique de l'eau : $c_{eau} = 4180 J kg^{-1}K^{-1}$
- Masse volumique de l'acier : $\rho_{acier} = 7850 kg m^{-3}$
- Capacité thermique massique de l'acier : $c_{acier} = 460 J kg^{-1}K^{-1}$

Calculons les capacités thermiques des différents systèmes (en négligeant celle du récipient) :

Capacité thermique de l'eau :

$$\rho_{eau} V_{eau} c_{eau} = 1 \times 0,5 \times 4180 = 2090 \text{ J K}^{-1}$$

Capacité thermique du cube d'acier :

$$\rho_{acier} V_{acier} c_{acier} = 7850 \times 0,04^3 \times 460 \approx 231 \text{ J K}^{-1}$$

On en déduit la température d'équilibre t_2 , en écrivant la nullité de la variation d'énergie interne du système formé par le cube, le récipient et son contenu d'eau.

$$\rho_{eau} V_{eau} c_{eau} (t_2 - t_1) + \rho_{acier} V_{acier} c_{acier} (t_2 - t_0) = 0$$

Soit :

$$t_2 = \frac{\rho_{eau} V_{eau} c_{eau} t_1 + \rho_{acier} V_{acier} c_{acier} t_0}{\rho_{eau} V_{eau} c_{eau} + \rho_{acier} V_{acier} c_{acier}}$$

Soit numériquement :

$$t_2 = \frac{2090 \times 20 + 231 \times 5}{2090 + 231} \approx 18,51^\circ\text{C}$$

Nous pouvons alors calculer les variations d'entropies de chaque sous système en imaginant des transformations réversibles les amenant des même états initiaux et finaux.

Variation d'entropie de l'eau :

$$\Delta S^{eau} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\rho_{eau} V_{eau} c_{eau} dT}{T} = \rho_{eau} V_{eau} c_{eau} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S^{eau} = 2090 \ln\left(\frac{291,66}{293,15}\right) \approx -10,65 \text{ J K}^{-1}$$

Variation d'entropie du cube d'acier :

$$\Delta S^{cube} = \rho_{acier} V_{acier} c_{acier} \ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)$$

$$\Delta S^{cube} = 231 \ln\left(\frac{291,66}{278,15}\right) \approx 10,96 \text{ J K}^{-1}$$

Variation totale d'entropie : (cube + eau) :

$$\Delta S^{totale} \approx 0,31 \text{ J K}^{-1}$$

Notons qu'elle est bien strictement positive, conformément au second principe.