

Chapitre 1. Rappel des principes de la thermodynamique

1.4 Deuxième principe de la thermodynamique

1.4.1 Introduction

Le 2^{ème} principe de la thermodynamique est apparu comme une nécessité pour expliquer en particulier les phénomènes irréversibles.

On peut recenser plusieurs causes d'irréversibilité ou de production d'entropie :

- La première est constituée par l'ensemble des forces de frottement visqueux ou solide, dont le travail se transforme systématiquement en énergie interne ou en chaleur.
- La non-uniformité des grandeurs intensives dans le système que l'on considère : pression, température, potentiel chimique,...etc.
- Réorganisation spontanée de la matière : réaction chimique.

Ces effets ne sont pas décrits par le premier principe, d'où la nécessité d'un second principe.

1.4.2 Énoncés historiques du deuxième principe

Historiquement, il existe plusieurs énoncés du deuxième principe de la thermodynamique, en général reliés au fonctionnement des machines thermiques, ce qui est compréhensible puisqu'ils sont issus de réflexions menées au début de l'ère industrielle, entre 1810 et 1860.

A. Théorème de Carnot (1824) :

"Toutes les machines diathermes réversibles ont une même efficacité maximale qui ne dépend que des températures des sources".

B. Énoncé de Thomson :

"Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur".

C. Énoncé de Prigogine (1950) :

Pour tout système fermé, il existe une fonction des variables d'état, extensive, non conservative, appelée *entropie* S , telle que sa variation, entre deux dates successives t_1 et $t_2 > t_1$, s'écrive :

$$\Delta S = S^r + S^p \text{ avec } S^r = \int \frac{\delta Q}{T} \text{ et } S^p \geq 0 \quad (1.28)$$

S^p étant la production d'entropie.

Le terme d'échange S^r est directement relié à la chaleur reçue à travers la surface du système. Quant au terme de production, il a le même signe que l'intervalle de temps (t_2-t_1) ; c'est donc lui qui détermine la flèche du temps, permet de qualifier d'irréversibles les phénomènes réels et fournit une interprétation macroscopique du concept d'entropie.

Le cas limite $S^p = 0$ correspond à des transformations dites réversibles pour lesquelles $\Delta S = S^r$.

L'énoncé de Prigogine introduit d'emblée le nouveau concept d'entropie, lequel concerne toute la physique puisqu'il permet de définir la flèche du temps, c'est-à-dire l'orientation du temps, du passé vers le futur.

D'ailleurs, le mot entropie a été introduit par Clausius à partir de la racine grecque "tropos" qui signifie direction et de la recherche d'une consonance voisine de celle du mot énergie.

Pour une transformation élémentaire, le bilan entropique s'écrit :

$$dS = \delta S^r + \delta S^p \text{ avec } : \delta S^r = \frac{\delta Q}{T} \text{ et } \delta S^p \geq 0 \quad (1.29)$$

Pour une transformation réversible d'un système fermé :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \text{ on a aussi } : dU = -PdV + \delta Q_{rév}$$

$$\text{On trouve que } : dU = -PdV + TdS \quad (1.30)$$

$$\text{Ou encore } : dH = dU + VdP + PdV \quad (1.31)$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP \quad (1.32)$$

Pour un système thermiquement isolé, la variation d'entropie est soit positive soit nulle :

- $dS > 0$ Si la transformation est irréversible ($S^p > 0$)
- $dS = 0$ Si la transformation est réversible ($S^p = 0$)
- Pour une transformation cyclique $\Delta S_{cycle} = 0$, dans la mesure où S est une fonction d'état.

- Une transformation adiabatique ($Q = 0$) réversible ($S^p = 0$) d'un système fermé est isentropique ($\Delta S = 0$).

D. Énoncé de Clausius (1850) :

"La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud".

Pour établir cette affirmation à partir de l'énoncé de base, considérons un système S isolé constitué de deux systèmes S_c et S_f , de températures respectives T_c et $T_f < T_c$, pouvant échanger par contact de l'énergie uniquement sous forme thermique (voire la figure ci-dessous).

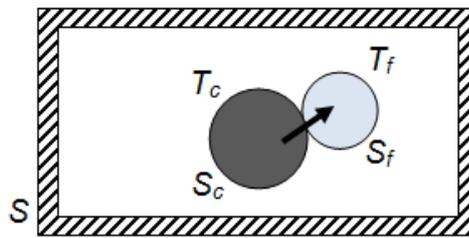


Figure 7. Système isolé constitué de deux sous systèmes.

Les bilans énergétique et entropique appliqués à S , entre deux instants successifs voisins, donnent :

$$dU = 0 \text{ avec } dU = dU_c + dU_f = \delta Q_c + \delta Q_f \quad (1.33)$$

Et, puisque l'irréversibilité est due uniquement à la mise en contact des surfaces des deux systèmes de températures différentes :

$$dS = \delta S^p > 0 \text{ avec } dS = \delta S_c + \delta S_f = \frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} \quad (1.34)$$

- Il en résulte que, les quantités de chaleur δQ_c et δQ_f reçues par S_c et S_f étant opposées :

$$\delta Q_f \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) > 0 \quad (1.35)$$

Comme $T_c > T_f$, $\delta Q_f = -\delta Q_c > 0$: le corps le plus chaud, S_c cède de la chaleur au corps le plus froid S_f .

- **Remarque importante** : Il est certes possible de transférer, sous forme de chaleur, de l'énergie d'un corps froid à un corps chaud, mais de façon non spontanée, c'est-à-dire en fournissant du travail ou de la chaleur ; c'est ainsi que fonctionnent les réfrigérateurs et les pompes à chaleur.

1.4.3 Méthode de calcul de la production d'entropie

On calcule la production d'entropie S^p entre deux états d'équilibre initial et final, A_i et A_f par la formule : $S^p = \Delta S - S^r$.

L'entropie est une fonction d'état, le calcul de la variation d'entropie ΔS entre les états initial et final sera toujours effectué le long d'un chemin réversible entre ces deux états, le plus commode, indépendamment de l'évolution réelle. On évalue ensuite l'entropie reçue S^r de la part du milieu extérieur, puis on en déduit l'entropie produite S^p .

Le calcul de l'entropie produite S^p permet aussi de prédire le sens d'une transformation : on imagine un sens d'évolution et on calcule la production d'entropie correspondant, à partir de la variation de l'entropie ΔS et de l'entropie reçue S^r ; si on trouve que cette production est négative, c'est que le sens arbitraire considéré n'est pas le sens réel.

Exemple

Un verre contenant 100g d'eau à 80°C est resté au contact de l'atmosphère à température constante 25°C. On constate que l'eau se met en équilibre thermique avec l'atmosphère et prend la température de celui-ci. Calculer l'entropie produite S^p liée à cette transformation. On donne $C_p(\text{eau}) = 1 \text{ cal/g.K}$.

Solution

On choisit un chemin réversible imaginaire admettant les mêmes états initial et final que la transformation réelle (irréversible) et on calcule ΔS le long de ce chemin.

Puisqu'au cours d'un échange réversible de chaleur :

$$\Delta S = \int_{353}^{298} \frac{mC_p dT}{T} = 100 \times 4,18 \ln \frac{298}{353} = -70,9 J/K$$

Calcul de l'entropie échangée:

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{\Delta Q}{T_{ext}} = \frac{100 \times 4,18(298 - 353)}{298} = -77,2 J/K$$

L'entropie produite est donc égale :

$$S^p = \Delta S - S^r = 6,3 J/K$$

$S^p > 0$ donc la transformation est irréversible.

1.4.4 Variation d'entropie d'un gaz parfait

Pour calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation réelle, entre un état d'équilibre initial (T_i, V_i) et un état d'équilibre final (T_f, V_f), il suffit d'imaginer une évolution réversible entre ces deux états, puisque l'entropie est une fonction d'état.

On a, entre deux états infiniment voisins d'une évolution réversible :

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

Soit, puisque l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$dS = \frac{nC_v dT + pdV}{T} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

En intégrant entre les états initial et final, on trouve :

$$\Delta S = nC_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (1.36)$$

Si l'évolution est adiabatique ($\delta Q = 0$ d'où $\delta S^r = 0$) et réversible ($\delta S^p = 0$) alors elle est isentropique ($dS = 0$). Par conséquent :

$$\Delta S = 0 = nC_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \text{ soit } \frac{T_f}{T_i} \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{R/C_v} = 1$$

En introduisant le rapport γ des capacités thermiques à pression et volume constants et en admettant la relation de Mayer $C_p - C_v = R$, il vient :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}$$

On trouve ainsi la relation suivante entre les variables T et V :

$$TV^{\gamma-1} = Cte \quad (1.37)$$

Écrit en fonction des variables P et V , à l'aide de l'équation d'état $PV=nRT$, cette relation est connue sous le nom de formule de Laplace :

$$\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = Cte \Rightarrow pV^\gamma = Cte \quad (1.38)$$

Si on élimine le volume V , on obtient une troisième forme équivalente :

$$T \left(\frac{nRT}{p} \right)^{\gamma-1} = Cte \text{ d'où } \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = Cte \quad (1.39)$$

Considérons l'évolution adiabatique réversible d'un gaz parfait entre les températures T_i et T_f . Le travail reçu par le gaz s'obtient en calculant la variation d'énergie interne, puisque, l'évolution étant adiabatique, on a :

$$W = \Delta U - Q = \Delta U = nC_v(T_f - T_i) \quad (1.40)$$

1.5 Troisième principe de la thermodynamique

Postulat de Nernst-Planck :

"L'entropie d'un corps pur à l'état solide cristallisé et sous sa forme la plus stable est nulle à la température du zéro absolue c.-à-d. $\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0$ ".

Les capacités calorifiques tendent vers zéro lorsque la température s'approche au zéro absolue :

$$\lim_{T \rightarrow 0K} C_v = \lim_{T \rightarrow 0K} C_p = 0 \quad (1.41)$$