

T.V - SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Notions d'entropie et d'irréversibilité

1.1. Aspects empiriques

- Lorsqu'on met en contact deux systèmes de températures différentes, la chaleur (transfert thermique) passe spontanément du chaud vers le froid.

De plus, si l'ensemble est isolé, lorsque l'équilibre est atteint on n'observe jamais l'apparition spontanée d'un déséquilibre. De telles propriétés sont caractéristiques de ce qu'on appelle "l'irréversibilité".

Les grandeurs telles que U ou H (premier principe) ne décrivent pas ce type de propriétés ; il faut donc établir au moins une loi supplémentaire pour décrire l'évolution des systèmes thermodynamiques.

- Ceci a conduit Clausius à énoncer ainsi le second principe :
 - ◊ "il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude" ;
- principe qui a été exprimé d'une autre façon, équivalente, par Kelvin :
- ◊ "il n'existe pas de moteur cyclique qui produise du travail à partir d'une seule source de chaleur".

1.2. Aspects statistiques

- On pourrait penser que l'irréversibilité est une propriété "spéciale" d'une énergie particulière appelée "chaleur", mais en réalité elle découle du grand nombre de constituants dont sont formés les systèmes étudiés.
- Dans un cylindre vide où on injecte un peu d'air à une extrémité, les mouvements aléatoires des molécules leur font remplir l'ensemble du récipient.

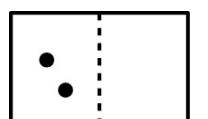
D'après la mécanique, les mouvements inverses (molécules se regroupant spontanément d'un côté) sont possibles... mais ne sont "jamais" observés.

Cela découle en fait uniquement de la probabilité des états macroscopiques, liée à leur “dégénérescence” :

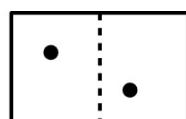
◊ en partant de l'état particulier où les molécules sont groupées à une extrémité, la très large majorité des évolutions aléatoires possibles conduit à une répartition dans tout le récipient ;

◊ au contraire, en partant de l'état réparti, il n'y a qu'une infime proportion des évolutions possibles qui conduit à un regroupement (d'autant plus que le nombre de molécules est grand).

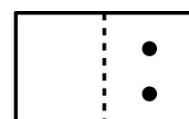
- Ceci peut être visualisé à l'aide d'un récipient contenant quelques particules. Ainsi deux particules ont une probabilité $\frac{1}{4}$ de se regrouper spontanément à droite, et une probabilité deux fois plus grande d'être réparties :



$$\Omega_0 = 1$$

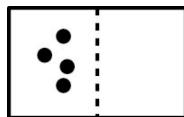


$$\Omega_1 = 2$$

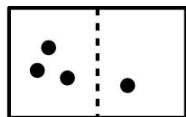


$$\Omega_2 = 1$$

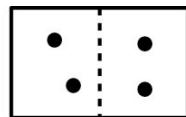
De même, quatre particules ont une probabilité $\frac{1}{2^4} = \frac{1}{16}$ de se regrouper spontanément à droite, et une probabilité nettement plus grande d'être plus ou moins réparties :



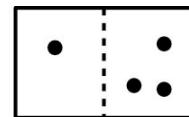
$$\Omega_0 = 1$$



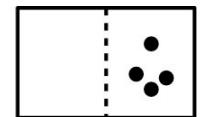
$$\Omega_1 = 4$$



$$\Omega_2 = 6$$



$$\Omega_3 = 4$$



$$\Omega_4 = 1$$

L'irréversibilité découle simplement du fait que les phénomènes possibles se produisent aléatoirement avec une fréquence proportionnelle à leur probabilité (et de façon d'autant plus nette que le nombre de constituants est grand).

- On est ainsi amené à définir une nouvelle grandeur d'état, l'entropie, décrivant l'influence statistique du facteur de dégénérescence Ω .

Il est plus pratique que cette grandeur soit additive ; or, les probabilités sont multiplicatives, donc on définit l'entropie comme proportionnelle au logarithme de Ω , ce qui conduit à une expression statistique du second principe.

“Il existe une grandeur d'état entropie : $S = k_B \ln(\Omega)$ où $k_B = \frac{R}{N_A}$ est la constante de Boltzmann ; toute transformation irréversible d'un système isolé correspond à une augmentation de l'entropie ; le système est en équilibre lorsque la valeur maximum est atteinte”.

☞ remarque : on peut considérer comme quasi-réversibles les transformations lentes avec $dS \neq 0$ (bien que petit) car l'équilibre correspond à un maximum de S , au voisinage duquel les effets irréversibles dépendent de façon quadratique (second ordre) de l'écart par rapport à l'équilibre.

1.3. Théorème de Nernst

- Compte tenu de la disparition de l'agitation thermique pour $T \rightarrow 0$, le nombre Ω d'états équivalents tend vers un très petit nombre (les corps sont alors “bloqués” sous forme de solides cristallisés).

La faible valeur de la constante k_B conduit donc en très bonne approximation à : $S = k_B \ln(\Omega) \rightarrow 0$ (théorème de Nernst, ou “troisième principe”).

☞ remarque : ceci définit l'entropie de façon “absolue”, alors que E_m , U ou H ne sont définies qu'à une constante près ; ainsi, on peut définir une entropie molaire standard S_m^0 pour un composé, alors qu'on ne peut définir que $\Delta_f H^0$.

2. Relations entre l'entropie et les autres variables d'état

2.1. Transformations réversibles

- La thermodynamique microscopique définit p et T d'après les gaz parfaits ; on peut ensuite définir U et S comme fonctions de deux des trois variables V , p et T . La thermodynamique macroscopique doit procéder autrement.
- Ce qu'on cherche à mieux connaître est le transfert thermique : le premier principe donne : $dU = \delta W + \delta Q$ mais on ne sait pas mesurer directement δQ .

Le calcul théorique n'est pas plus possible, car Q n'est pas une variable d'état : $Q = \int \delta Q$ ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final, mais aussi de la transformation utilisée pour passer de l'un à l'autre.

Les propriétés mathématiques de ces quantités montrent par contre que, dans le cas réversible, il existe un "facteur intégrant", c'est-à-dire une fonction (la température) telle que $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$ soit la différentielle d'une variable d'état : l'entropie.

Ceci revient à poser (dans ces conditions) : $dU = T dS - p dV$; on obtient de même : $dH = T dS + V dp$.

◊ remarque : en "thermodynamique mathématique", ceci revient donc à définir la température par : $T = \left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V$ et la pression par : $p = - \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S$.

2.2. Transformations irréversibles

- Ces relations ne sont valables que pour des systèmes en quasi-équilibre :
 - ◊ on peut généraliser par $\delta W = -p_{\text{fre}} dV$ pour p non uniforme (mais au moins localement définie à la frontière du système où se produit le transfert) ;
 - ◊ par contre on ne peut pas généraliser de façon analogue pour les déséquilibres thermiques ($\delta Q \leq T_{\text{fre}} dS$).

- Contrairement à l'énergie, l'entropie n'est pas une quantité conservée (l'entropie d'un système isolé augmente jusqu'à un maximum à l'équilibre).

Dans le cas général, il faut donc considérer : $dS = \delta S_{\text{trans}} + \delta S_{\text{int}}$ avec :

◊ un transfert d'entropie : $\delta S_{\text{trans}} = dS_{\text{rév}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{fre}}} ;$

◊ une création interne d'entropie (irréversible) : $\delta S_{\text{int}} = \delta S_{\text{créée}} \geq 0$.

Ainsi, le premier principe ne concerne que les transferts de chaleur avec l'extérieur du système ; pour le second principe, un rééquilibrage thermique interne provoque une augmentation supplémentaire de l'entropie.

2.3. Entropie d'un gaz parfait

- On peut ainsi calculer les variations d'entropie pour un gaz parfait, en considérant une transformation quasi-réversible : $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$.

Pour un gaz parfait : $U = \frac{nRT}{\gamma - 1}$ donc $dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$; soit par intégration : $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$.

En considérant : $H = \frac{\gamma nRT}{\gamma - 1}$ on obtient : $\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$.

Or ces relations, établies dans le cas réversible, sont valables pour un cas quelconque car elles ne font intervenir que des grandeurs d'état.

◊ remarque : pour une compression isotherme “quasi-réversible”, on a calculé : $Q = -W = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ donc $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$.

◊ remarque : pour une compression adiabatique “quasi-réversible”, donc aussi isentropique avec : $\delta Q = T dS = 0$, l'invariance de S implique celle de $TV^{\gamma-1}$, de $T^\gamma p^{1-\gamma}$ et de pV^γ (lois de Laplace).

2.4. Entropie des solides et liquides

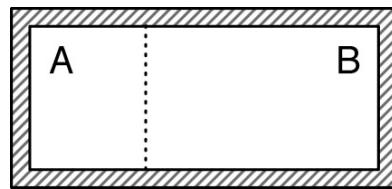
- Pour des solides et liquides (quasi-incompressibles et indilatables) le volume est constant, on peut considérer : $dU = C dT$ (avec $C_V \approx C_p$).

En considérant une transformation quasi-réversible : $dS = \frac{1}{T} dU = C \frac{dT}{T}$; on en déduit par intégration : $\Delta S = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$.

3. Entropie et évolution d'un système

3.1. Conditions d'équilibre

- Soit un système isolé, de volume constant, constitué d'un gaz parfait séparé par la pensée en deux parties A et B.



- Pour chercher les conditions d'équilibre thermodynamique de l'ensemble, on raisonne sur deux sous-systèmes qui seraient en équilibre interne, mais pas forcément en équilibre entre eux.

On considère alors les relations mathématiques entre leurs paramètres, sans que cela corresponde à l'évolution réelle lors d'un rééquilibrage (en particulier les variations dV_i sont considérées avec $dE_{ci} = 0$) :

$$dU_A = -p_A dV_A + T_A dS_A ; \quad dU_B = -p_B dV_B + T_B dS_B.$$

- En fait, on n'étudie pas ainsi l'évolution thermodynamique du système ; un rééquilibrage réel ferait varier les paramètres en chaque point et (entre autres) les travaux s'exprimeraient en fonction des pressions à la frontière $p_{Afre} = p_{Bfre}$ (forces pressantes réciproques).

On cherche ici simplement quels équilibres respectifs des deux parties sont compatibles avec un équilibre de l'ensemble (étude thermostatique).

Ce mode de raisonnement, seul assez simple pour pouvoir conclure, est possible car on raisonne sur des grandeurs d'état.

- L'entropie de l'ensemble est telle que :

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{p_A}{T_A} dV_A + \frac{1}{T_B} dU_B + \frac{p_B}{T_B} dV_B.$$

Pour l'ensemble isolé de volume constant, il n'y a que deux variables indépendantes ; on peut choisir par exemple : U_A et V_A :

$$dU = dU_A + dU_B = 0 ; \quad dV = dV_A + dV_B = 0 ;$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) dV_A.$$

Le second principe indique alors que l'équilibre correspond à un maximum de l'entropie, c'est-à-dire $\frac{\partial S}{\partial U_A} = 0$ et $\frac{\partial S}{\partial V_A} = 0$; donc : $T_A = T_B$ et $p_A = p_B$.

- L'égalité des pressions obtenue ici ne signifie pas que l'équilibre mécanique se déduit du second principe, mais qu'à l'équilibre thermodynamique ces pressions ne sont définies que si elles sont égales, d'après la loi des actions réciproques (vraie aussi en cas de déséquilibre mécanique) ; ici l'équilibre thermodynamique doit être recherché parmi les états qui respectent l'équilibre mécanique.

3.2. Sens des transferts thermiques

- Le second principe indique aussi le sens des transformations (irréversibles).

Pour l'exemple de deux corps A et B de volumes constants (solides ou liquides), mis en contact thermique : $dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A \geq 0$ (ensemble isolé) impose que, pour rétablir l'équilibre, de l'énergie interne passe de la partie plus chaude à la partie plus froide (ici sous forme de chaleur).

3.3. Crédit d'entropie

- Soit un système thermiquement isolé, à pression constante, constitué de deux parties A et B en interaction thermique (méthode des "mélanges").

D'après le premier principe (ici $\Delta H = 0$), il s'établit alors un équilibre à la température : $T_2 = \frac{C_{pA}T_{A1} + C_{pB}T_{B1}}{C_{pA} + C_{pB}}$.

L'approche de l'équilibre n'est généralement pas réversible, mais puisque S est une fonction d'état, on peut calculer ΔS en considérant une transformation réversible allant du même état initial au même état final.

On suppose qu'initialement $T_{A1} > T_{B1}$ (et donc $T_{A1} > T_2 > T_{B1}$) ; d'après de qui précède : $\Delta S_A = C_{pA} \ln\left(\frac{T_2}{T_{A1}}\right) < 0$ et $\Delta S_B = C_{pB} \ln\left(\frac{T_2}{T_{B1}}\right) > 0$.

Ceci donne au total : $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_{pA} \ln\left(\frac{T_2}{T_{A1}}\right) + C_{pB} \ln\left(\frac{T_2}{T_{B1}}\right)$. Or, la fonction logarithme a une dérivée décroissante, donc une concavité vers le bas ; par suite : $(C_{pA} + C_{pB}) \ln(T_2) > C_{pA} \ln(T_{A1}) + C_{pB} \ln(T_{B1})$ et $\Delta S > 0$.

Le second principe est donc compatible avec l'équilibre déduit du premier principe.

3.4. Entropie créée par réaction chimique

- Plus généralement, d'autres sortes de transformations peuvent contribuer à augmenter l'entropie même en l'absence de transfert de chaleur.

En présence de réactions chimiques (irréversibles chimiquement s'il n'y a pas équilibre chimique), on peut généraliser les expressions des variations :

$$dH = C_p dT + \Delta_r H d\xi ; \quad dS = C_p \frac{dT}{T} + \Delta_r S d\xi \quad (\text{à pression constante}).$$

- Pour une réaction quelconque à p fixée : $\Delta H = Q \leq T \Delta S$; pour une réaction en quasi-équilibre : $\Delta H = T \Delta S$; ainsi $\Delta_r H = T \Delta_r S$.

◊ remarque : comme pour H , on établit des tables des S_m^0 (à $p_0 = 1$ bar) permettant de calculer toutes les $\Delta_r S^0$; on obtient aussi (de façon analogue à la loi de Kirchhoff) :

$$\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \frac{dT}{T} ; \quad S_m^0(T_2) = S_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{pm} \frac{dT}{T}.$$

 exercices n° I, II, III, IV, V et VI.

4. Machines thermiques

4.1. Variations d'entropie et processus irréversibles

- D'après ce qui précède, lors d'un transfert thermique entre un système et un "thermostat" à la température T , la quantité $\frac{\delta Q}{T}$ représente le minimum (algébrique) de variation de l'entropie du système.

En particulier pour une suite cyclique de transformations : $\Delta S \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$; mais par ailleurs au total $\Delta S = 0$ (cycle), donc : $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$.

On retrouve ainsi : $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$ pour un cycle réversible, résultat obtenu dans le cas particulier d'un cycle de Carnot (cycle réversible bitherme).

4.2. Énoncé de Clausius du second principe

- Pour un cycle bitherme : $\Delta U = Q_1 + Q_2 + W = 0$ et $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$.
Si $Q_1 > 0$ et $W = 0$, alors : $Q_2 = -Q_1 < 0$; $Q_1 \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leq 0$ et $T_1 \geq T_2$.

Ainsi une machine thermique cyclique bitherme n'échangeant pas de travail ne peut que faire passer de la chaleur de la source chaude vers la source froide (énoncé de Clausius du second principe).

4.3. Énoncé de Kelvin du second principe

- Pour un cycle à une seule source de chaleur : $\Delta U = Q + W = 0$ et $\frac{Q}{T} \leq 0$; donc $Q \leq 0$ et $W \geq 0$.

Ainsi une machine thermique cyclique monotherme ne peut que recevoir du travail et céder de la chaleur (énoncé de Kelvin du second principe).

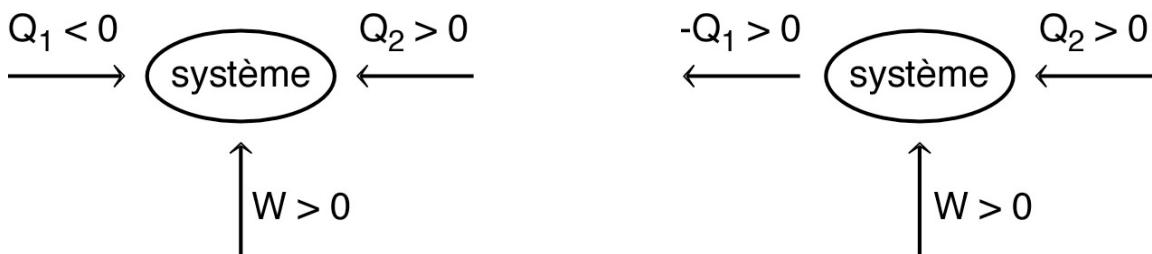
4.4. Théorème de Carnot

- Le rendement d'un moteur cyclique bitherme (calculé précédemment sur des exemples de cycles) est : $\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$.

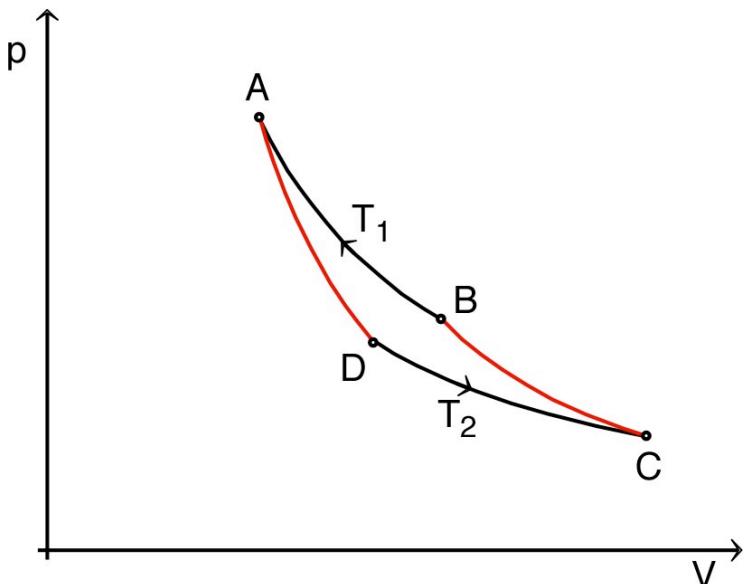
La relation : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ donne : $\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}$ et donc : $\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$; le cas limite de l'égalité correspond au cycle réversible (cycle de Carnot), qui a donc le rendement maximum (théorème de Carnot).

4.5. Machines frigorifiques

- Les moteurs thermiques ne sont pas les seules machines thermiques ; il existe des dispositifs qui reçoivent du travail et l'utilisent pour transférer de la chaleur d'une source à une autre : "réfrigérateurs" et "pompes à chaleur".



Le principe est le même que pour un moteur bitherme cyclique, seuls changent les signes des quantités transférées.



◊ remarque : un cycle récepteur ($W > 0$) est parcouru dans le sens anti-horaire ; par exemple ci-contre un cycle de Carnot.

- Pour un réfrigérateur, en notant ici encore (2) la source froide, on obtient le rendement (efficacité) : $\eta = \frac{Q_2}{W}$ (rapport de la quantité “utile”, la chaleur enlevée à la source froide, et de la quantité “dépensée”, ici le travail).

La relation : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ donne alors : $\eta \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$.

- Pour une “pompe à chaleur”, en notant (2) la source froide, on obtient le rendement (efficacité) : $\eta = -\frac{Q_1}{W}$ (rapport de la quantité “utile”, la chaleur fournie à la source chaude, et de la quantité “dépensée”, le travail).

La relation : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ donne alors : $\eta \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}$.

◊ remarque : on peut obtenir ici $\eta > 1$ car l'énergie thermique puisée à l'extérieur peut être supérieure au travail nécessaire pour effectuer le transfert thermique ; en particulier, pour le coût de fonctionnement, il est plus économique d'utiliser du pétrole dans un moteur actionnant une pompe à chaleur, plutôt que de brûler directement le pétrole comme moyen de chauffage (par contre la pompe à chaleur coûte cher à l'installation et nécessite l'existence d'une source froide stable en température).