

Deuxième principe : bilans d'entropie

Table des matières

1	Irréversibilité en Thermodynamique	1
1.1	Position du problème	1
1.2	Évolutions réversibles et irréversibles	1
1.3	Quelques causes d'irréversibilité	1
2	Le deuxième principe de la thermodynamique	2
2.1	Énoncé	2
2.2	Identités thermodynamiques	2
2.3	Sources de chaleur (ou thermostat)	3
2.4	Inégalité de Carnot-clausius	3
2.5	Entropie échangée. Entropie créée. Bilans d'entropie	3
3	Entropie de quelques fluides modèle	3
3.1	GP	3
3.2	Gaz de Van der Waals	3
3.3	Phase condensée incompressible	3

1 Irréversibilité en Thermodynamique

1.1 Position du problème

Soit une balle de tennis lâchée d'une hauteur h ; Considérons le système {balle+sol} fermé et isolé, le premier principe s'écrit alors

$$\Delta E + \Delta U = 0$$

où $\Delta E = -mgh$ est la variation d'énergie mécanique de la balle et $\Delta U = mgh$ la variation d'énergie interne du sol.

En changeant les signes, le premier principe n'exclut pas que le sol se refroidisse en communiquant à la balle l'énergie nécessaire pour remonter jusqu'à une hauteur h !

Même remarque pour la détente de Joule Gay-Lussac.

A ce stade de la présentation, la thermodynamique est incomplète : le premier principe ne rend pas compte de l'impossibilité de renverser le cours du temps pour une évolution réellement observée.

1.2 Évolutions réversibles et irréversibles

Une évolution est **réversible** si elle est quasi statique et qu'il est possible d'en inverser le sens en passant exactement par les mêmes états intermédiaires par une modification infinitésimale des contraintes extérieures au cours de l'évolution.

Dans le cas contraire, nous dirons qu'une évolution est **irréversible**.

Les évolutions naturelles, c'est à dire effectivement observées sont toujours irréversibles; les évolutions réversibles constituent un modèle dont on ne peut que s'approcher (exemple du piston, irréversible en ajoutant M , réversible en ajoutant dm).

Attention, irréversible ne veut pas dire que $2 \rightarrow 1$ impossible :

Pour la balle de tennis, il suffit de la ramasser! Mais il faut un ramasseur de balle qui ne jouait aucun rôle dans $1 \rightarrow 2$.

Pour la détente de Joule Gay-Lussac, il est possible de comprimer et de ramener à T_I en supprimant l'isolation thermique et en utilisant un thermostat.

Il est donc possible de ramener le système dans l'état 1 mais en modifiant le chemin.

1.3 Quelques causes d'irréversibilité

2 Le deuxième principe de la thermodynamique

2.1 Énoncé

Pour tout système thermodynamique (Σ), il existe une fonction appelée entropie et notée S telle que

i) L'entropie est extensive c'est à dire additive pour toute partition de (Σ) en deux sous-systèmes disjoints (Σ_1) et (Σ_2)

$$S_{\Sigma} = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$$

ii) Au cours de l'évolution d'un système fermé et calorifugé d'un état initial I à un état final F, l'entropie ne peut qu'augmenter

$$\Delta S = S_F - S_I \geq 0$$

iii) L'entropie S est une fonction d'état : à l'équilibre thermodynamique, S ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état

Remarque : I et F ne sont pas forcément des états d'équilibre. On peut donc écrire $dS \geq 0$ pour une évolution quelconque.

Pour un Système fermé et isolé (donc calorifugé), le premier principe s'écrit

$$\Delta(E + U) = 0$$

et le deuxième principe

$$\Delta S \geq 0$$

Contrairement à l'énergie $E + U$ qui est une grandeur conservative, l'entropie est une **grandeur non conservative**; elle croît lorsque le temps s'écoule du passé vers le futur et introduit donc en physique la flèche du temps.

Soit une évolution $1 \rightarrow 2$ d'un système fermé et calorifugé

$$S_2 - S_1 \geq 0$$

si l'évolution est réversible, on a pour $2 \rightarrow 1$

$$S_1 - S_2 \geq 0$$

Lors de l'évolution d'un système fermé et calorifugé, le cas $\Delta S = 0$ correspond au cas d'un évolution réversible.

L'état d'équilibre d'un système fermé et calorifugé est atteint lorsque l'entropie ne peut plus augmenter c'est à dire lorsqu'elle atteint un maximum.

2.2 Identités thermodynamiques

S étant une fonction d'état, on définit, pour un système en équilibre thermodynamique, la **pression thermodynamique** p et la **température thermodynamique** T par

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

On admettra l'égalité entre pression thermo et pression cinétique et entre température thermo et température cinétique.

Pour exprimer dU , on peut choisir comme paramètre S et V à la place de T et V

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$\boxed{dU = TdS - p dV}$$

ou encore

$$dH = dU + p dV + V dp$$

$$\boxed{dH = TdS + V dp}$$

L'unité légale d'entropie est le joule par kelvin $J.K^{-1}$.

Considérons une évolution réversible : elle est à fortiori quasi-statique et mécaniquement réversible

$$dU = \delta W + \delta Q = -p dV + \delta Q$$

en comparant avec ce qui précède

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

afin de rappeler que ce résultat a été obtenu pour une évolution réversible

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

Nous voyons sur cette formule que le deuxième principe fait jouer un rôle différent au travail et au transfert thermique : un transfert thermique réversible fait varier l'entropie alors qu'un travail effectué réversiblement ne modifie pas l'entropie.

Cas particulier d'une évolution **réversible adiabatique** $\delta Q_{rev} = 0$ donc $dS = 0$; on parlera d'évolution **isentropique**.

2.3 Sources de chaleur (ou thermostat)

Une source de chaleur est un système fermé n'échangeant aucun travail et capable d'échanger de la chaleur sans que sa température T_S varie.

Un système réel s'approche d'autant mieux d'une source de chaleur qu'il est plus grand.

Soit une source de chaleur (S) de température T_S fournissant à un système (Σ) un transfert thermique Q

$$dU_{(S)} = T_S dS_{(S)} - p dV = T_S dS_{(S)}$$

puisque $T_S = cte$

$$\Delta U_{(S)} = T_S \Delta S = -Q$$

finalement

$$\Delta S_{(S)} = -\frac{Q}{T_S} \quad dS_{(S)} = -\frac{\delta Q}{T_S}$$

2.4 Inégalité de Carnot-clausius

Considérons une évolution infinitésimale d'un système (Σ) au cours de laquelle il reçoit de l'extérieur un travail δW et un transfert thermique δQ en provenance

d'une seule source (S) à la température T_S (évolution monotherme).

La réunion de (Σ) non isolé et de (S) est un système fermé et calorifugé :

$$dS + dS_{(S)} \geq 0$$

soit

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_S}$$

2.5 Entropie échangée. Entropie créée. Bilans d'entropie

Au cours d'une évolution infinitésimale monotherme, on définit l'entropie échangée δS_e par un système avec une source à température T_S et l'entropie créée δS_c par

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \geq \frac{\delta Q}{T_S} \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_S} \quad \text{et} \quad \delta S_c \geq 0$$

L'entropie créée est toujours positive ou nulle pour une évolution réversible.

3 Entropie de quelques fluides modèle

3.1 GP

voir TD

3.2 Gaz de Van der Waals

voir TD

3.3 Phase condensée incompressible

voir TD