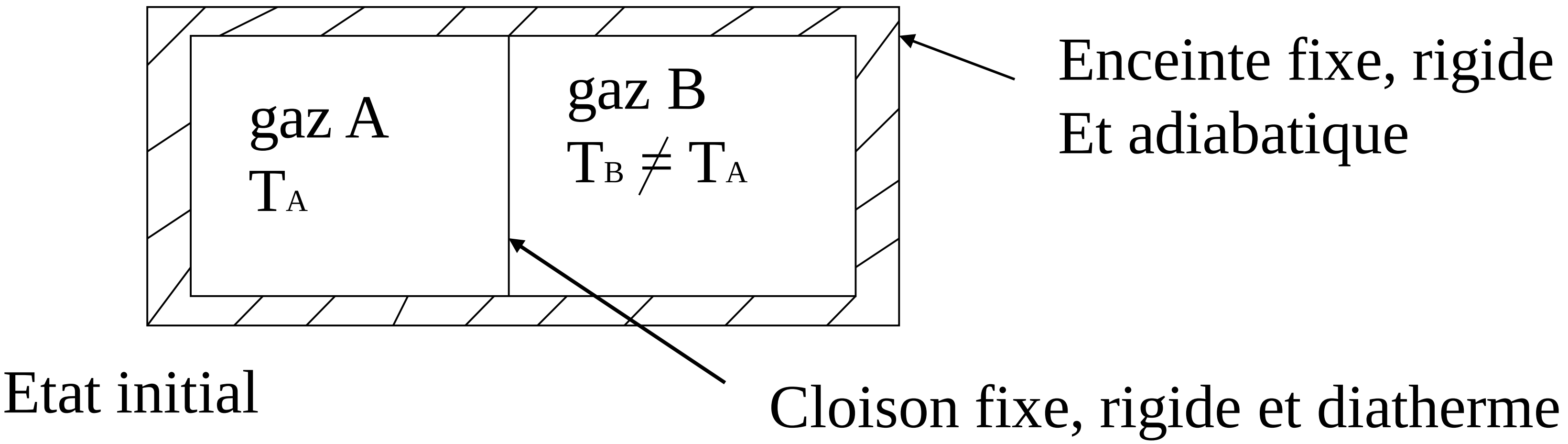
Chapitre 4

Le second principe de la thermodynamique

1 Insuffisance du premier principe

1.1 Exemple 1 : Cas d'un transfert thermique



Hypothèse : $T_B > T_A$

Le système est à l'état initial : État 1

Les deux gaz sont mis en contact thermique avec la cloison C: évolution de l'ensemble vers un état final (état 2)

· On applique le premier principe à l'ensemble A + B :

$$\Delta U_{1,2} = Q_{1,2} + W_{1,2}$$

Or $Q_{1,2} = 0$ car la paroi est adiabatique

et $W_{1,2} = 0$ car la paroi est rigide

($V = V_A + V_B = Cte$)

d'où $\Delta u_{1,2} = 0$

Or l'énergie interne est additive:

$$\Delta u_{1,2} = \Delta u_{A1,2} + \Delta u_{B1,2} = 0$$

On applique le premier principe aux systèmes A et B:

$$\Delta u_{A1,2} = Q_A + W_A ; W_A = 0 car V_A = Cte$$

$$\Delta u_{B1,2} = Q_B + W_B ; W_B = 0 car V_B = Cte$$

·Au total:
·

$$\Delta u_{1,2} = Q_A + Q_B = 0$$

Il existe deux solutions précises par le premier principe:

Si $Q_A > 0$ alors $Q_B < 0$

$\Longrightarrow$ Transfert thermique de B vers A (vérifié expérimentalement)

Si $Q_A < 0$ alors $Q_B > 0$

⇒ Transfert thermique de A vers B (jamais vu !)

Il n’a jamais été observé de transfert thermique d’un corps froid vers un corps chaud.

⇒ Limite du premier principe.

1.2 Exemple 2: Cas du moteur monotherme

Soit un moteur qui décrit un ensemble de transformation cycliques en échangeant W et Q avec le milieu extérieur.

Exemple:

Dans le cas d'un bateau, la chaleur est échangée uniquement avec le milieu extérieur.
On applique le premier principe sur un cycle:

$$\Delta u_{cycle} = Q_{cycle} + W_{cycle} = 0$$

$$\Rightarrow \qquad W_{cycle} = -Q_{cycle}$$

Il existe la encore deux solutions également possibles pour le premier principe:

1. $Q_{cycle} \rangle 0 \Rightarrow W_{cycle} \langle 0$: Le système reçoit de la chaleur et la transforme intégralement en travail. On prélève Q dans l'eau de mer, transformée en travail , qui fait avancer le bateau, sans carburant. Ce moteur est appelé : moteur perpétuel de deuxième espèce.
2. : $Q_{cycle} \langle 0 \Rightarrow W_{cycle} \rangle 0$ Le système reçoit du travail

et le transforme totalement en chaleur.

1.3 Irréversibilité des transformations réelles

Le premier principe est incapable de prévoir le sens dans lequel s'effectue une transformation réelle.

Les transformations réelles s'effectuent spontanément , toujours dans un sens , mais jamais en sens inverse.

1.4 Causes de l'irréversibilité

Les causes de l'irréversibilité sont :

- La non uniformité de la température

Si $T_A > T_B$ (A et B appartenant au même système) , alors il y a un transfert thermique de A vers B.

• la non homogénéité de la densité particulaire

Si $n_A > n_B$ (même condition) , il y a transfert de la matière de A vers B , car le système cherche à se mettre dans un état plus stable, c'est à dire un état qui minimise son énergie totale.

• non uniformité de la pression (directement liée au volume)

• réactions chimiques

2. Énoncé du second principe

2.1 Enoncé

A tout système fermé , on associe une grandeur appelée entropie notée S tel que :

- S est une fonction d'état
- S est une fonction extensive
- Pour toute évolution d'un système isolé de 1 vers 2 , l'entropie S ne peut pas décroître

$$\Delta S_{1,2} = S_2 - S_1 \geq 0$$

.

Remarque :

$\Delta S_{1,2} = S_2 - S_1$ est indépendante du chemin suivi.

S est additive : Si l'on considère 2 systèmes A et B d'entropie (S_A et S_B) soit C = A U B alors $S_C = S_A + S_B$

et $\Delta S_C = \Delta S_A + \Delta S_B$

$$\Delta S_{1,2} \geq 0$$

2.2 Commentaires

Le premier principe est un principe de conservation :

.

$$\Delta U = W + Q$$

Le second principe en revanche est un principe d'évolution:

$$\Delta S \geq 0$$

L'entropie S est une grandeur non conservative

(alors que l'énergie d'un système isolé est conservative).

L'unité de l'entropie : $J.K^{-1}$

Ordre de grandeur : Pour une mole de matière à 298K sous 1atm: S est de l'ordre de quelques unités pour le solide et de quelques centaines d'unité pour les gaz (désordre plus important).

2.2.1 Signification microscopique de S

L'entropie S d'un système est une mesure du degré de désordre de ce système: **$S = K_B.Ln\Omega$**

.

Avec **K_B** : Constante de Boltzmaznn.

Ω = Nombre de micro-états du système

Exemple : 1 mole de G.P à 298K et 1at

$S = 200\ J.K^{-1}$

$K_B = 1,38.10^{-23}$ S.I

$$\Omega = \exp\left(\frac{2}{1,38}10^{25}\right)$$

2.3 Invariance de S

L'entropie S est invariante si le système est en évolution réversible

Soit : (1)↔(2)

Si (1)→(2) est possible : $\Delta S_{1,2} = S_2 - S_1 \geq 0$
(d' près le second principe)

Si (2)→(1) est réversible, $\Delta S_{2,1} = S_1 - S_2 \geq 0$

$$\Rightarrow S_1 - S_2 = 0$$

3 Température et pression thermodynamique

3.1 Température thermodynamique

3.1.1 Définition

Soit un système d'énergie interne u d'entropie S et de volume V , sa température thermodynamique

est définie par la relation suivante :

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

3.1.2 Justification

A l'état initial : $T_A < T_B$. Le système est isolé donc d'après le premier principe U(A+B) = cte.

D'après le second principe S(A+B) augmente.

Si on applique les deux principes de manière différentielle sur un laps de temps très court.

$$\Rightarrow \begin{cases} dU_{A+B} = 0 \\ dS_{A+B} > 0 \end{cases}$$

Or U et S sont extensives

$$\begin{cases} dU = dU_A + dU_B = 0 \\ dS = dS_A + dS_B > 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} -dU_A = dU_B \\ dS = dS_A + dS_B > 0 \Rightarrow dS_A > -dS_B \end{cases}$$

En divisant par $-dU_B > 0$

$$dU_B = -dU_A$$ d’où $$\frac{dS_A}{-dU_B} > -\frac{dS_B}{-dU_B}$$

ou encore $$\frac{dS_A}{dU_A} > \frac{dS_B}{dU_B}$$

3.2 Pression thermodynamique

Soit un système thermodynamique d'énergie interne U et d'entropie S, sa pression thermodynamique est définie par la relation suivante :

$$P = T.\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

La pression thermodynamique s'identifie à la pression mécanique.

$$S = S(U,V)$$

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

$$\Rightarrow$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}.dV$$

$$et$$

$$dU = T.dS - PdV$$

$$H = U + PV$$

$$\Rightarrow (dérivation)$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = (T.dS - PdV) + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

4. Variations d'entropie

L'entropie est invariante pour un système isolé en évolution réversible

4.1 Principe de calcul de S

Soit un système en transformation thermodynamique de l’état (1) $\longrightarrow$ (2).

On veut calculer $\Delta S_{(1,2)}$

$$\Delta U_{(1,2)} = Q_{(1,2)} + W_{(1,2)}$$

Or S est une fonction d'état donc : $\Delta S_{(1,2)}$ ne dépend que des états (1) et (2) et est indépendant

du chemin suivi.

Pour calculer $\Delta S_{(1,2)}$ il suffit d'imaginer un chemin simple le long duquel le calcul est facile

$$\Delta S_{(1,2)} = \int_1^2 dS$$

4.2 Techniques de calcul de $\Delta S_{(1,2)}$

Soit (1) $\longrightarrow$ (2) une transformation simple (réversible):

$$\Delta S_{(1,2)} = \int_1^2 dS_{rev}$$

D'après la première identité :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}.dV \qquad \Rightarrow dS_{rev} = \frac{dU_{rev}}{T} + \frac{P}{T}.dV_{rev}$$

$$\Delta S_{(1,2)} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

5 Inégalité de Carnot-Clausius (C.C)

5.1 Source de chaleur ou thermostat

5.1.1 Définition

C'est un système fermé qui n'échange pas de travail et qui peut échanger de la chaleur sans

subir de variation de sa température T_S (Température de la source)

5.1.2 Réalité pratique

Pour avoir W = 0 , le système doit être maintenu à volume constant.

Pour avoir la température T_S = Cte , il faut un système de grande capacité thermique.

Or par définition $Cv = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{du}{dT}$

car $V = Cte$. finalement $du = CvdT$.

Si $Cv = Cte$ alors $dT = \frac{1}{Cv}\delta Q$ ce qui par intégration

permet d'aboutir à $\Delta T = \frac{Q}{Cv}$ or si Cv

est très grande alors $\Delta T = 0$

5.1.3 Bilan énergétique et entropique d'une source de chaleur

Hypothèse : Soit un système Σ en contact thermique avec un thermostat :

$$\Delta u_{1,2} = W_{1,2} + Q1,2$$

$$\Delta S_{1,2} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Le 1er principe appliqué à la source :

$\Delta u_s = Q_s + W_s$ (s = source = thermostat)

$W_s = 0$ car $V_s = ct$, et $Q_s = -Q$

$$\boxed{\Delta u_s = -Q}$$

On recherche maintenant ΔS_s , pour cela on applique la première identité thermodynamique:

$$dS_s = \frac{dU_s}{T_s} + \frac{P_s}{T_s}.dV_s$$

Par intégration:

$$\Delta S_s = \frac{-Q}{T_s} = \frac{Q_s}{T_s}$$

Inégalité de Clausius

Pour un cycle ditherme :

$$\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$$

$$\Delta S = S_e + S_c = 0$$

$$S_e = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \qquad S_c \geq 0$$

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

Égalité si cycle réversible