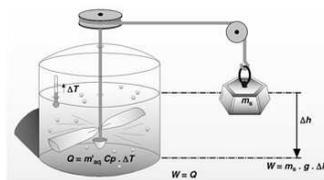


Second Principe de la thermodynamique



	1
1 Introduction	1
1.1 Nécessité du second principe	1
1.2 Rappels : Transformations réversibles et irréversibles	2
2 Second principe de la thermodynamique	3
2.1 Énoncé du second principe	3
3 Notion de désordre - Troisième principe	4
3.1 Troisième principe de la thermodynamique	4
3.2 Signification physique de l'entropie	4
4 Méthode de calcul de variations d'entropie	5
4.1 Exemples simples	6
5 Entropie d'un gaz parfait	8
5.1 Variables (T,V)	8
5.2 Variables (T,P)	10
5.3 Variables (P,V)	11
5.4 Loi de Laplace	12
5.5 Étude dans le diagramme de Clapeyron	14
6 Entropie d'une phase condensée	14
7 Entropie d'un système diphasé	15
8 Diagramme entropique	17
8.1 Représentation de quelques transformations réversibles	17
8.2 Détermination de la chaleur reçue réversiblement par un système	18
9 Exemples de calculs de variation d'entropie	19
9.1 Transfert de chaleur d'un corps chaud vers un corps froid	19
9.2 Détente de Joule Gay-Lussac	20
9.3 Refroidissement d'un corps solide	21
9.4 Gaz Parfait en contact avec un thermostat	24

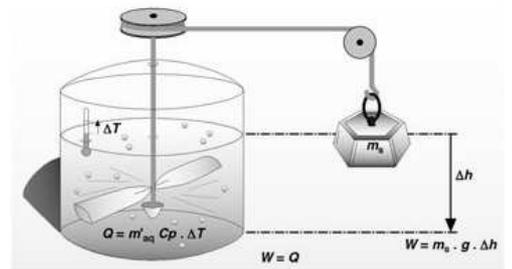
1. Introduction

1.1. Nécessité du second principe

- Le premier principe a postulé l'existence d'une fonction d'état, l'énergie interne U qui reste constante au cours d'une transformation d'un système isolé. Il s'agit d'un principe de conservation.
- Si on envisage une transformation d'un état initial 1 vers un état final 2, rien dans le premier principe n'exclut la transformation de 2 (nouvel état initial) vers 1 (nouvel état final). Or, si on s'intéresse à des transformations naturelles (qui sont effectivement observées) on se rend compte qu'elles se font dans un sens bien déterminé. Le premier principe ne permet donc pas de l'expliquer.

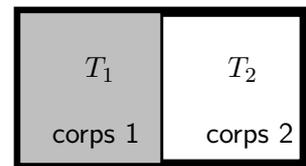
• Exemple 1 : Expérience de Joule-Mayer

L'expérience de Joule-Mayer a permis par la chute d'une masse M d'entraîner la rotation d'un axe Δ à palettes et d'échauffer un liquide présent dans un calorimètre. Mais il est impossible en échauffant le liquide de faire tourner les palettes en sens inverse et de faire remonter la masse M . Par conséquent le cycle associé à l'expérience de Joule-Mayer ne peut être inversé et est qualifié d'irréversible.



• Exemple 2 : Déséquilibre thermique

Deux corps de températures initialement différentes simplement mis en contact vont évoluer vers un équilibre pour lequel la température sera identique pour les deux corps. La transformation inverse selon laquelle deux corps simplement mis en contact initialement à la même température aient au bout d'un certains temps et spontanément des températures différentes est impossible.



• Détente de Joule Gay-Lussac

Le premier principe n'interdit pas qu'au cours de leur mouvement les particules retournent toutes dans le premier récipient. Expérimentalement une telle situation ne se produit jamais.

- **Propriétés des phénomènes naturels** (c'est à dire spontanés) : Le phénomène observé à partir d'une transformation naturelle en changeant le sens d'écoulement du temps ne se produit jamais : il est donc naturel. Les phénomènes naturels sont irréversibles.

⇒ **Conclusion** : il est donc nécessaire d'introduire un principe d'évolution permettant de savoir si un système pouvant exister dans les états 1 et 2, évolue spontanément de l'état 1 vers l'état 2 ou de 2 vers 1. Le second principe postule l'existence d'une nouvelle fonction d'état, appelée entropie, S , dont la variation renseigne sur le sens d'évolution du système.

Remarque : Historiquement, Clausius a donné le nom entropie à cette fonction car "trophe" signifie, en grecque, changer de direction.

1.2. Rappels : Transformations réversibles et irréversibles

1.2.1. Transformations irréversibles

Les transformations réelles sont toujours irréversibles. Principales causes d'irréversibilité :

- Les frottements ou plus généralement les phénomènes dissipatifs (mécaniques, effet Joule)
- La non uniformité des grandeurs intensives (température, pression, concentration de particules, concentration de porteurs de charge,...) qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion.
- Réactions chimiques

Lors d'une transformation non quasistatique, par exemple lors de la compression brutale d'un gaz dans une enceinte, des turbulences apparaissent et sont sources de non uniformités : on en déduit qu'une transformation non quasistatique est forcément irréversible.

Transformation non quasistatique \Rightarrow Transformation irréversible
Transformation réversible \Rightarrow transformation quasistatique



Une transformation quasi-statique n'est pas forcément réversible : transformations avec frottements qui peuvent être infiniment lentes, pour lesquelles on se situe toujours au voisinage de l'équilibre interne, et pour autant non réversibles. Le voisinage de l'équilibre interne est donc une condition nécessaire mais non suffisante de la réversibilité.

1.2.2. Réversibilité en terme d'équilibre thermodynamique

Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'on puisse réaliser exactement la transformation inverse dans les mêmes conditions. La transformation d'un système est intimement liée aux paramètres extérieurs : l'extérieur impose des contraintes au système.

Une transformation réversible est donc une transformation pour laquelle à chaque instant le système est en équilibre thermodynamique interne ET externe.

2. Second principe de la thermodynamique

2.1. Énoncé du second principe

Second Principe

A tout système thermodynamique (Σ), on peut associer une fonction, appelée entropie, notée S :

- ◊ S est une fonction d'état (à l'équilibre thermodynamique, S ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'états).
- ◊ S est une grandeur extensive.
- ◊ Au cours d'une transformation d'un système (Σ) **fermé** d'un état initial I à un état final F , la variation de son entropie est :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

- L'entropie d'échange $S_{\text{éch}}$ s'exprime par : $S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_s}$ où T_s est la température de la surface du système traversé par le transfert thermique.
- L'entropie créée $S_{\text{créée}}$ représente la création d'entropie due au caractère irréversible :

Transformation irréversible : $S_{\text{créée}} > 0$ Transformation réversible : $S_{\text{créée}} = 0$

Conséquences :

- L'entropie d'un système fermé et isolé ne peut qu'augmenter sans échange avec l'extérieur : c'est une grandeur **non conservative**.
- S définit sans ambiguïté le sens d'écoulement du temps.
- Au cours de l'évolution d'un système (Σ) **fermé et calorifugé** d'un état initial I à un état final F , l'entropie ne peut qu'augmenter : $\Delta S = S_F - S_I = S_{\text{créée}} \geq 0$.

- Cas d'un système fermé et calorifugé subissant une transformation réversible :

.....

.....

.....

.....

Lors d'une transformation réversible d'un système fermé et calorifugé $\Delta S = 0$

- 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 est maximale.
- Une transformation adiabatique et réversible est isentropique (la réciproque est fausse).

4. Méthode de calcul de variations d'entropie

Methode

- Première étape : calcul de ΔS .
- Deuxième étape : calcul de $S_{echange}$.
- Troisième étape : calcul de $S_{creation}$

• **Première étape : Détermination de ΔS**

D'après le second principe : S est une fonction d'état, donc ΔS ne dépend pas du chemin suivi.

On calcule donc ΔS pour une transformation partant du même état initial A et aboutissant au même état final B mais suivant le chemin de notre choix. On pourra par exemple choisir un chemin réversible, ou encore décomposer la transformation en 2 transformations particulières $A \rightarrow C \rightarrow B$ ou encore appliquer l'expression de la fonction entropie.

• **Deuxième étape : Détermination de $S_{echange}$**

L'entropie d'échange $S_{echange}$ se calcule sur le chemin réellement suivi.

• **Troisième étape : Détermination de $S_{creation}$**

L'entropie de création S_c est obtenue en écrivant : $S_c = \Delta S - S_e$

On peut donc déduire de l'expression de $S_{creation}$ si une réaction se fait ou non :

- Si $S_c > 0$ alors
- Si $S_c = 0$ alors
- Si $S_c < 0$ alors

4.1. Exemples simples

Application 2

Cas d'une transformation adiabatique réversible

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Application 3

Cas d'une transformation isotherme réversible pour un gaz parfait

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

On définit la variation d'entropie massique lors d'un changement d'état $\varphi_1 \rightleftharpoons \varphi_2$:

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_{\varphi_2}(T) - s_{\varphi_1}(T) \quad \text{Unité : } \dots\dots\dots$$

Application du second principe :

On envisage la transition de phase $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$ de manière isotherme et réversible à T (et donc sous pression P fixée

$$\Delta s_{12}(T) = \dots\dots\dots$$

La transformation étant, de plus, isobare : $q_{rev} = \Delta h_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} = h_{\varphi_2} - h_{\varphi_1}$.

d'où $\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \dots\dots\dots$

Variation des fonctions d'état pour une transition de phase isotherme isobare

On envisage une transition de phase élémentaire (isotherme à T et isobare P) où le titre massique x_2 varie de dx_2

→ Variation d'enthalpie massique correspondante :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

$$dh = \ell_{1 \rightarrow 2} dx_2.$$

→ Variation d'entropie massique correspondante :

$$ds = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T} dx_2.$$

→ Pour une transition de phase passant de x_{2i} à x_{2f} :

$$\Delta h = \ell_{1 \rightarrow 2} (x_{2f} - x_{2i}) \quad \text{et} \quad \Delta s = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T} (x_{2f} - x_{2i})$$

