

## Chapitre 2 : Second principe de la thermodynamique

### Introduction : insuffisance du premier principe

On considère une enceinte constituée de deux compartiments égaux de volume  $V = 40 \text{ L}$ . Initialement, seul un des deux compartiments est rempli d'une quantité de matière de gaz est  $n = 1,0 \text{ mol}$ . La pression initiale est  $P_0 = 10 \text{ bar}$  et la température initiale  $T_0 = 293 \text{ K}$ . Les parois sont rigides et athermanes.



- $Q =$

- $W =$

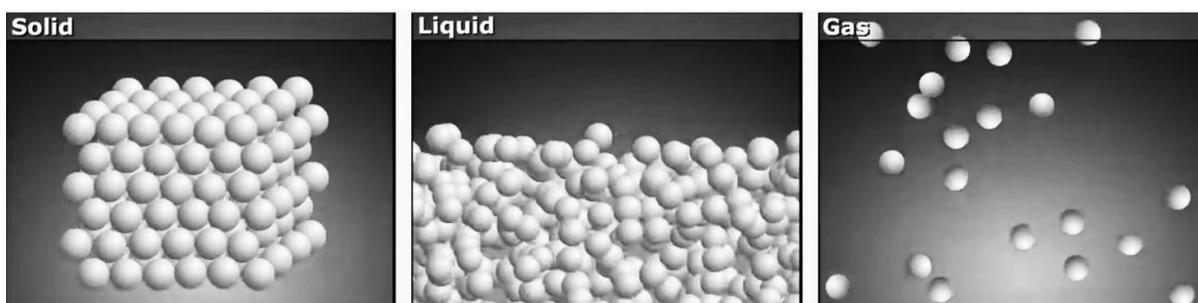
- 1<sup>er</sup> principe :  $\Delta U =$

- La variation d'énergie interne du système {gaz+vide} **isolé** est nulle et ne peut nous renseigner sur l'évolution du système.
- La transformation est **irréversible**
- Le système évolue **spontanément vers un état plus désordonné**

→ nécessité d'introduire une nouvelle fonction d'état nous permettant de **prendre en compte les phénomènes d'irréversibilité et de prédire le sens d'évolution d'un système : L'ENTROPIE.**

### I. Entropie S d'un système

- Tout système est caractérisé par son **entropie S s'exprimant en  $J \cdot K^{-1}$**  et mesurant le **degré de désordre du système**



$$S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$$

Une augmentation du désordre implique une **perte d'information** sur le système à l'échelle microscopique

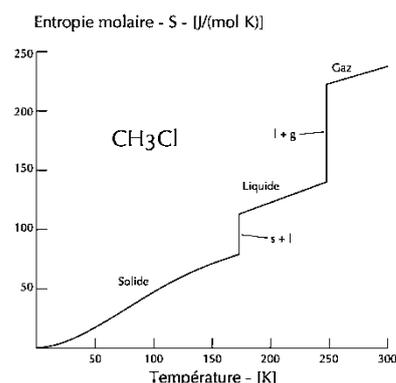
- L'entropie S est une **fonction d'état extensive**

- Entropie molaire** d'un corps pur :

$$S_m = \frac{S}{n} \text{ en } J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Entropie massique** d'un corps pur :

$$s = \frac{S}{m} \text{ en } J \cdot K^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$



## Entropie d'un gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible

Soit la transformation d'un système entre deux états d'équilibre :  $T_1, V_1, P_1 \rightarrow T_2, V_2, P_2$

### Entropie d'un gaz parfait

- En fonction des variables d'état (T,V) :

$$\text{Entropie : } S = C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + cste$$

$$\text{Variation d'entropie : } \Delta S = C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\text{avec } C_V = nC_{vm} = \frac{nR}{\gamma-1}$$

- En fonction des variables d'état (T,P) :

$$\text{Entropie : } S = C_P \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) + cste'$$

$$\text{Variation d'entropie : } \Delta S = C_P \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\text{avec } C_P = nC_{pm} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$$

### Entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible

$$\text{Entropie : } S = C \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + cste''$$

$$\text{Variation d'entropie : } \Delta S = C \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

## II. Second principe de la thermodynamique

### 1. Enoncé du second principe

- Le second principe dit que la variation d'entropie au cours de la transformation finie d'un système fermé s'écrit :

$$\Delta S =$$

$S_e$  correspond à l'entropie d'échange et est liée aux transferts thermiques  $Q_i$  reçus par le système provenant de différentes sources de températures  $T_i$

$$S_e =$$

$S_c$  correspond à l'entropie créée

- pour une transformation réversible :  $S_c$
- pour une transformation irréversible :  $S_c$

- Pour une transformation élémentaire (ou infinitésimale), le second principe s'écrit :

<b>Causes d'irréversibilité :</b>	Transformations chimiques
	Phénomènes dissipatifs (frottements, effet Joule, ..)
	Inhomogénéité de température / pression / concentration
<b>Transformations réversibles</b>	Transformations quasi-statiques (succession d'états proches d'états d'équilibres thermique et mécanique)
	Possibilité d'inverser le sens de la transformation par un changement infinitésimal des contraintes extérieures

## **2. Applications**

### **Cas d'un système isolé – retour sur la détente de Joule – Gay Lussac**

### **Cycle thermodynamique – inégalité de Clausius**

***Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre***

- Est-ce que je sais pourquoi on a eu besoin d'introduire l'entropie ?
- Est-ce que je sais à quelle notion est reliée l'entropie ?
- Est-ce que je sais si l'entropie est une fonction d'état ou non et quelle est la propriété d'une fonction d'état ?
- Est-ce que je connais l'expression du second principe de la thermodynamique pour un système fermé sous forme infinitésimale ou intégrale ? A quoi correspond chacun des termes introduits ?
- Est-ce que je sais à quoi est associée l'entropie échangée ?
- Est-ce que je sais relier entropie créée et (ir)réversibilité ?
- Est-ce que je sais démontrer l'inégalité de Clausius ?