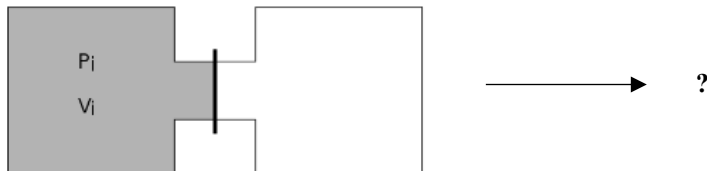


Chapitre 2 : Second principe de la thermodynamique

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.



- $Q =$

$W =$

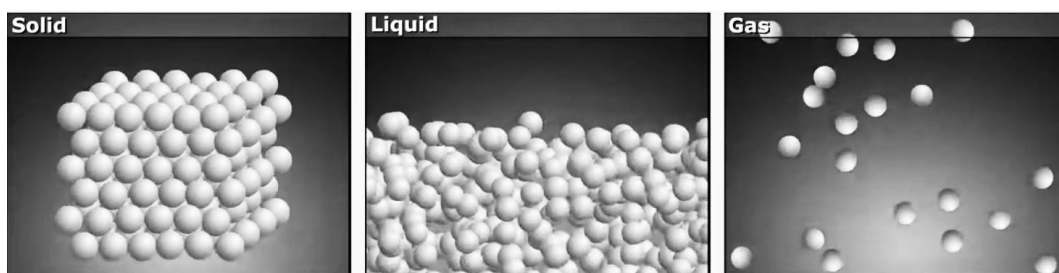
1^{er} principe : $\Delta U =$

- 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

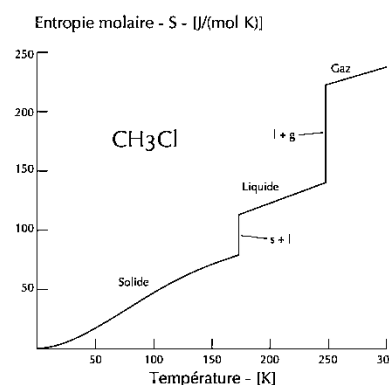
- Tout système est caractérisé par son **entropie S s'exprimant en $J \cdot K^{-1}$** et mesurant le **degré de désordre du système**



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

Une **augmentation de l'entropie** est associée à une **augmentation du désordre** et donc à 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) :

$$\text{Entropie : } S = C_V \ln(T) + nR \ln(V) + cste$$

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

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

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

$$\text{Entropie : } S = C_P \ln(T) - nR \ln(P) + cste'$$

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

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

Entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible

$$\text{Entropie : } S = C \ln(T) + cste''$$

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

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 :

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

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 ?