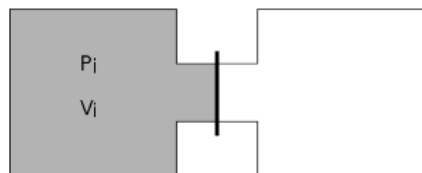


Chapitre 2 : Second principe de la thermodynamique

Introduction : insuffisance du premier principe

Exemple de la détente de Joule-Gay-Lussac

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.



système: {gaz + vide}

- $Q = 0$ car parois athermanes (transf. adiabatique)

$$W = W_p + W' = W_p = 0 \text{ car parois rigides} \Rightarrow V = \text{const} \Rightarrow W_p = \int -P_{\text{ext}} dV = 0$$

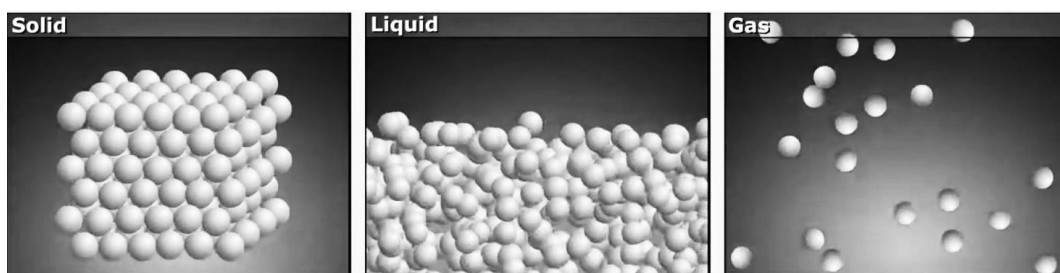
1^{er} principe : $\Delta U = 0 \rightarrow W' = 0$: absence de travail autre que celui des forces pressantes

- 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

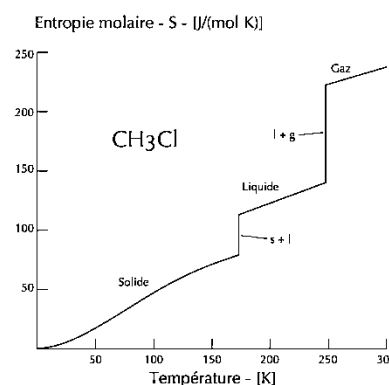
- Tout système est caractérisé par son entropie S s'exprimant en $J \cdot K^{-1}$ et mesurant le degré de désordre du système



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

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 : $S_m = \frac{S}{n}$ en $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Entropie massique d'un corps pur : $s = \frac{S}{m}$ 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

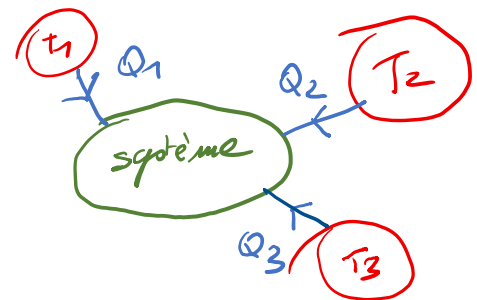
- Le second principe dit que la variation d'entropie au cours de la transformation finie d'un système fermé s'écrit :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

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

$$S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

($Q_i > 0$ ou $Q_i < 0$)



S_c correspond à l'entropie créée

- pour une transformation réversible : $S_c = 0$
- pour une transformation irréversible : $S_c > 0$

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

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

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**

* système isolé : $S_e = 0 \Rightarrow \Delta S = S_e + S_c = S_c \geq 0$

Evolution spontanée : $\Delta S = S_c > 0 \Rightarrow S \uparrow$
 Lors de l'évolution spontanée d'un système isolé, l'entropie ne peut que croître

Etat final = état d'équilibre : $S = S_{\max}$ l'entropie est maximale

* Retour sur la détente de Joule-Gay Lussac

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow T_f = T_i$$

$$\Delta S = \underbrace{S_e}_{=0} + S_c = S_c = C_V \ln\left(\underbrace{\frac{T_f}{T_i}}_{=1}\right) + nR \ln\left(\underbrace{\frac{V_f}{V_i}}_{=2}\right) = nR \ln 2$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_c = nR \ln 2 > 0 \Rightarrow \text{transformation irréversible}$$

Cycle thermodynamique – inégalité de Clausius

Sur un cycle : $\Delta S = 0 \Rightarrow S_e + S_c = 0 \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + S_c = 0$

$$\Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = - \underbrace{S_c}_{\geq 0} \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Transformation adiabatique et réversible

$$\Delta S = \underbrace{S_e}_{=0} + \underbrace{S_c}_{=0 \text{ (réversible)}}$$

(adiabatique)

$$\Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{cte}$$

+ transformation isentropique

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 ?