

Chapitre PHYS3 : Le 2^{ème} principe de la thermodynamique

Plan du chapitre :

I. Irréversibilité et réversibilité

1. Insuffisance du 1^{er} principe
2. Transformation réversible ou irréversible

II. Deuxième principe de la thermodynamique

1. Énoncé
2. Conséquence du 2^{ème} principe
3. Interprétation microscopique

III. Fonction d'état entropie

1. Définitions
2. Expression de la variation d'entropie

IV. Bilans entropiques

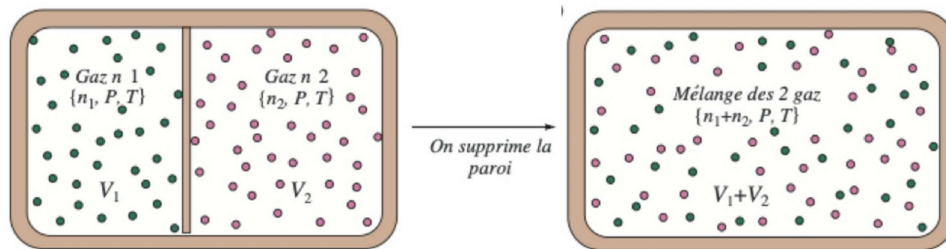
1. Méthode
2. Exemples d'application

Capacités exigibles :

- *Interpréter qualitativement une augmentation de l'entropie d'un système isolé comme une perte d'information sur la connaissance de l'état du système à l'échelle microscopique.*
- *Exploiter l'expression fournie de la variation d'entropie entre deux états d'équilibre thermodynamique d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible.*
- *Formuler un bilan d'entropie sous forme infinitésimale ou intégrale.*
- *Associer la création d'entropie au caractère réversible ou irréversible de la transformation.*
- *Exploiter l'extensivité de l'entropie.*
- *Utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.*

Documents de cours

Document n°1 : Mélange de deux gaz



Un récipient calorifugé et indéformable comporte deux compartiments de volume V_1 et V_2 . Le gaz n°1 est initialement contenu dans le volume V_1 et le gaz n°2 est initialement contenu dans le volume V_2 . A l'instant initial, on supprime la paroi entre les 2. A l'état final, les deux gaz occupent l'ensemble des deux compartiments de volume $V_1 + V_2$.

Document n°2 : Définition d'une transformation réversible

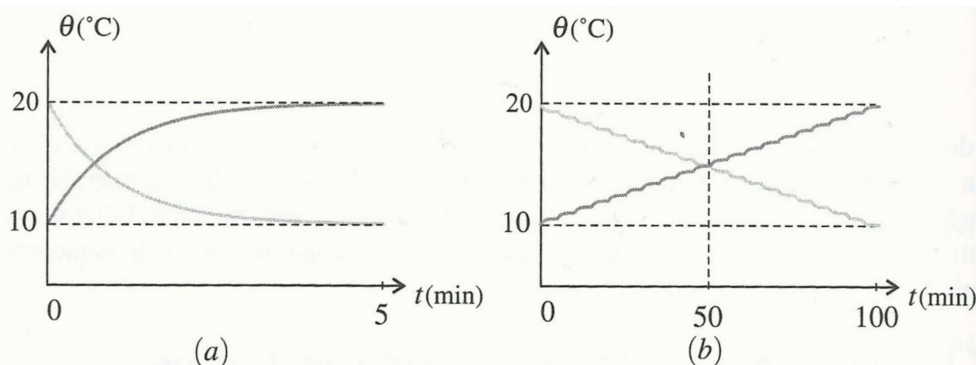
Une transformation est réversible si et seulement si :

- Elle est **quasistatique** = elle passe par une **succession continue d'états d'équilibre interne**. Il n'y a pas forcément équilibre avec l'extérieur mais les variables d'état évoluent continuellement dans le temps et le système est homogène à tout instant.
- Elle est **renversible** dans le temps = la **transformation inverse** passe par les **mêmes états d'équilibre intermédiaires**.

Transfo réversible = transfo quasistatique + renversible dans le temps

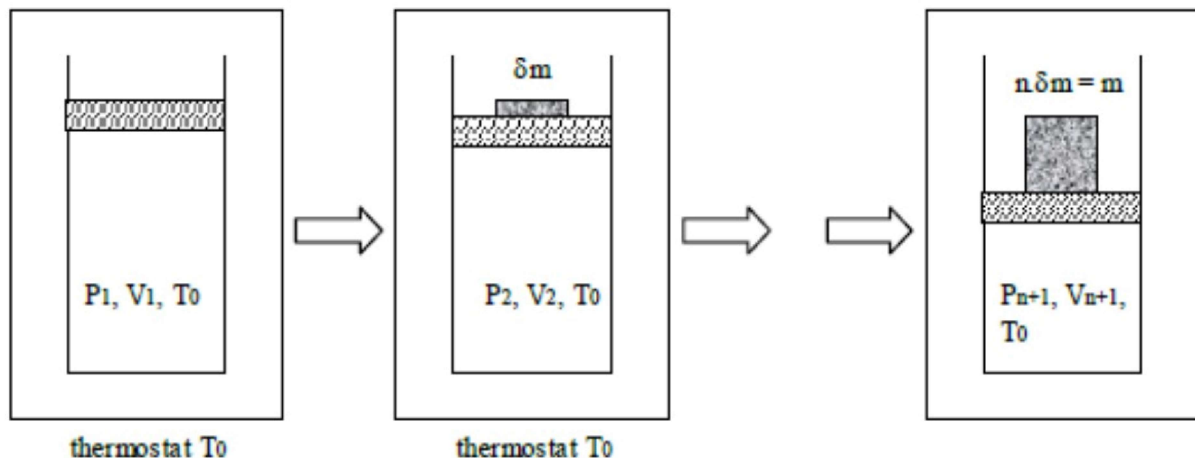
A tout instant d'une transformation réversible, le système est en équilibre interne et en équilibre avec le milieu extérieur.

Document n°3 : Diffusion thermique



- Cas (a) : Un métal, initialement à $\theta = 10^\circ\text{C}$, est mis en contact avec un thermostat à 20°C (courbe gris foncé). On effectue ensuite la transformation inverse en le plaçant dans un thermostat à 10°C (courbe gris clair).
- Cas (b) : On refait l'expérience, mais en 20 étapes successives : on met le métal en contact avec 20 thermostats successifs dont la température augmente de $0,5^\circ\text{C}$ à chaque étape (courbe gris foncé). La courbe gris clair correspond à la transformation inverse.

Document n°4 : Compression isotherme



On considère un système en contact avec un thermostat à T_0 qui contient un piston. On pose sur ce piston successivement des masses infinitésimales δm . L'équilibre interne est atteint à chaque étape. **L'évolution est quasistatique.**

Si on considère qu'il n'y a pas de frottements entre le piston et les parois, alors on peut faire l'évolution inverse en enlevant à chaque étape δm . On repasse par les mêmes états intermédiaires que pour la transformation aller. **La transformation est quasi-statique et renversible, elle est donc réversible.**

Remarque : si l'on place directement une masse m sur le piston, la pression dans le piston change brutalement. L'évolution n'est alors plus quasi-statique et donc elle n'est plus réversible.

Document n°5 : énoncé du second principe de la thermodynamique

Pour tout système fermé, on postule l'existence d'une fonction d'état extensive appelée entropie, notée S , dont la variation ΔS entre deux états s'écrit :

$$\Delta S = S_f - S_i = S_e + S_c$$

- **Unité SI de l'entropie : $J.K^{-1}$**
- **ΔS ne dépend pas du chemin suivi** entre les deux états car l'entropie S est une fonction d'état. ΔS peut être positive ou négative.
- **S_e est l'entropie échangée :** $S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$ avec Q_i le transfert thermique reçu par le système d'un thermostat de température T_i . **L'entropie échangée S_e n'est pas une fonction d'état**, sa valeur dépend du chemin suivi. S_e peut être positive ou négative.
- Cas particulier où la température extérieure au système T_{ext} est constante et homogène sur toute la surface du système :

$$S_e = \frac{Q}{T_{ext}}$$

- **S_c est l'entropie créée : L'entropie créée S_c n'est pas une fonction d'état**, sa valeur dépend du chemin suivi. S_c est **toujours positive** : $S_c \geq 0$

Si la transformation est réversible :

Si la transformation est irréversible :

Document n°6 : Interprétation microscopique de l'entropie

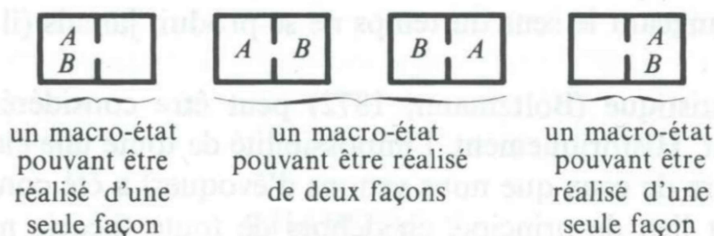
Si on note Ω le **nombre de micro-états possibles** correspondant à un état macroscopique du système (ou macro-état), alors l'entropie s'exprime de façon absolue par :

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad \text{avec} \quad k_B = \frac{R}{N_A} \quad \text{la constante de Boltzmann}$$

Plus un état macroscopique est désordonné, plus le nombre de micro-états correspondant possibles est grand. Ainsi, l'entropie étant une fonction croissante du nombre de micro-états, elle est un **indicateur du désordre d'un système**.

Le second principe appliqué à un **système isolé** dit que **son entropie ne peut que croître** ce qui signifie que le nombre de micro-états correspondant à l'état final est plus grand que le nombre de micro-états correspondant à l'état initial. Autrement dit, **dans un système isolé, le désordre ne peut que croître**.

Exemple : On considère un système constitué de deux molécules A et B situées dans un récipient possédant deux compartiments communiquant par un trou :



Le macro-état correspondant à une molécule dans chaque compartiment est celui d'entropie la plus grande ($\Omega = 2$). C'est aussi celui que l'on connaît le moins au niveau microscopique car il y a le plus de micro-états associés. Une augmentation de l'entropie traduit donc une **perte d'information** au niveau microscopique sur le système.

Document n°7 : Expressions de la variation d'entropie ΔS d'un corps pur

- Cas d'une phase condensée incompressible et indilatable : $\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = m c \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$

- Cas d'un gaz parfait :

$$\text{en variables } (T, V) : \Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

- Variation d'entropie massique de changement d'état :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

pour un changement d'état entre un état 1 et un état 2, à la température $T = T_{1 \rightarrow 2}$ de changement d'état. $\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)$ est l'enthalpie massique de changement d'état à la température T (ou chaleur latente du changement d'état).

Exercices d'application

Exercice d'application n°1 : Variation d'entropie d'un solide

On jette dans un lac un caillou de masse $m = 200 \text{ g}$, initialement à 20°C . Le lac est suffisamment grand pour que sa température, $T_e = 277 \text{ K}$, soit assimilée à une constante. On donne la capacité thermique massique du caillou : $c_{\text{caillou}} = 1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. Déterminer la variation d'entropie du caillou.

Exercice d'application n°2 : Variation d'entropie du gaz parfait

Retrouver l'expression de ΔS en variable (T,P) ou en variable (P,V) à partir de son expression en variable (T,V) (DOC7) et à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait.

Exercice d'application n°3 : Loi de Laplace

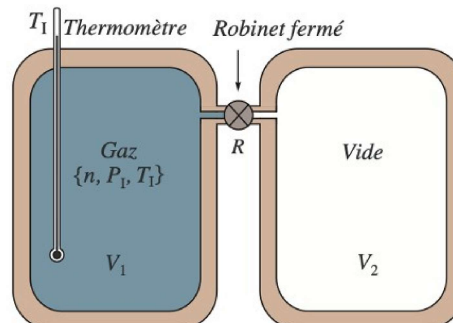
A l'aide de l'une des expressions de ΔS pour un gaz parfait, montrer que $P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma$ (loi de Laplace) pour une transformation adiabatique et réversible.

Exercice d'application n°4 : Diffusion thermique dans un solide

On reprend le caillou de l'exercice 1. Déterminer l'entropie créée. Quelle est la cause de cette création d'entropie ?

Exercice d'application n°5 : Détente de Joule – Gay Lussac

On considère un gaz parfait contenu dans un volume V_1 délimité par des parois indéformables et calorifugées. À l'instant $t = 0$, on enlève le bouchon R.



Le gaz se répand dans l'enceinte initialement vide. Identifier un système fermé puis montrer que cette transformation est irréversible.