

# Deuxième principe de la thermodynamique

## Plan du cours

<b>1. Notion d'irréversibilité</b> .....	<b>1</b>
1.1. Approche qualitative .....	1
1.2. Approche quantitative : entropie et second principe .....	2
1.3. Entropie à l'échelle microscopique .....	2
<b>2. Bilan d'entropie</b> .....	<b>3</b>
2.1. Variation d'entropie $\Delta S$ .....	3
2.2. Calcul de l'entropie reçue .....	3
2.3. Calcul de l'entropie créée .....	4
2.4. Bilan d'entropie .....	4
<b>3. Variation d'entropie d'un gaz parfait</b> .....	<b>4</b>
3.1. Expressions à savoir utiliser .....	4
3.2. Transformation isentropique : loi de Laplace .....	5
<b>4. Entropie de changement d'état</b> .....	<b>5</b>

## 1. Notion d'irréversibilité

### 1.1. Approche qualitative

#### Définition : Transformation réversible

Une **transformation réversible** est une transformation susceptible d'être inversée à la suite de modifications progressives des contraintes extérieures, en permettant au système de **retrouver son état initial en repassant par tous ses états intermédiaires antérieurs**.

Une transformation réversible est forcément quasi-statique, mais la réciproque n'est pas vraie.

#### Méthode : Savoir quand utiliser le modèle de la transformation réversible

Les causes d'irréversibilités peuvent être :

- Une non-uniformité du système dans ses conditions initiales (pression, température, concentration, densité, ...)
- Des frottements, ou de façon plus générale tout phénomène dissipatif ayant lieu durant la transformation ;
- Une transformation brutale ;
- Un phénomène d'hystérésis.

Pour observer (ou du moins approcher) une transformation réversible il faut donc :

- Une transformation (infiniment) **lente** pour éviter les frottements ;
- Une transformation mécaniquement réversible : il n'y a **pas de frottements solides** ;
- Une transformation **quasi-statique**, pour qu'on puisse décrire un équilibre à tout instant ;
- L'**absence de tout phénomène dissipatif**.

## 1.2. Approche quantitative : entropie et second principe

**Principe :** Deuxième principe de la thermodynamique / **Définition :** Entropie

On postule l'existence d'une **grandeur d'état extensive**, appelée **entropie**, notée  $S$  et exprimée en  $\text{J.K}^{-1}$ .

Cette grandeur est **non conservative** : la variation d'entropie  $\Delta S$  d'un **système fermé** entre **deux états d'équilibre thermodynamique** interne est toujours **supérieure** à l'entropie reçue  $S_{reçue}$  :

$$\Delta S = S_{reçue} + S_{créée} \geq S_{reçue}$$

avec  $S_{créée} \geq 0$  l'entropie créée. Le cas (idéal) où  $S_{créée} = 0$  est celui d'une transformation réversible.

**Remarque :** Bilan d'entropie appliqué à un système isolé

Un **système isolé** ne peut rien échanger avec l'extérieur, ainsi son entropie ne peut que croître

$$\Delta S = S_{créée} \geq 0$$

Le plus grand système isolé que l'on peut imaginer est l'univers, ainsi l'entropie de l'univers augmente.

**Principe :** Deuxième principe de la thermodynamique (formulation variationnelle)

La variation infinitésimale d'entropie  $dS$  d'un système fermé entre deux états d'équilibre thermodynamique interne infiniment proche est supérieure ou égale à l'entropie élémentaire reçue  $\delta S_{reçue}$  :

$$dS = \delta S_{reçue} + \delta S_{créée} \geq \delta S_{reçue}$$

## 1.3. Entropie à l'échelle microscopique

**Loi qualitative :** Lien entre désordre et entropie

- Un système **évolue spontanément** vers l'état le **plus probable**, qui est celui de **plus grand désordre** : l'entropie  $S$  est une mesure du désordre microscopique.
- Si une transformation est irréversible, c'est qu'il est hautement improbable que le système remonte à l'état initial, état bien moins désordonné/probable.

**Définition :** Entropie statistique (Formule de Boltzmann)

La **formule de Boltzmann** (1877) est une formule fondamentale qui définit l'**entropie** d'un système physique à l'équilibre macroscopique, libre d'évoluer à l'échelle microscopique entre  $\Omega$  micro-états différents. Elle s'écrit :

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega)$$

où  $k_B$  est la **constante de Boltzmann** égale à  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

$\Omega$  est appelé le **nombre de complexions** du système : c'est le nombre de configurations au niveau microscopique qui donne l'état macroscopique considéré. C'est donc l'état le plus probable qui maximise l'entropie du système.

## 2. Bilan d'entropie

### 2.1. Variation d'entropie $\Delta S$

**Définition : Température thermodynamique**

On définit la **température thermodynamique** par la relation suivante :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (\text{en K})$$

**Définition : Pression thermodynamique**

On définit la **pression thermodynamique** par la relation suivante :

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (\text{en Pa})$$

**Relations fondamentales : Identités thermodynamiques**

**Première identité thermodynamique :**

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V . dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S . dV = T . dS - P . dV$$

**Deuxième identité thermodynamique :**

$$dH = d(U + P.V) = dU + P.dV + V.dP = T.dS + V.dP$$

On déduit des identités thermodynamiques l'expression de la variation élémentaire de l'entropie en fonction des variables d'état du système :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P.dV}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{V.dP}{T}$$

L'entropie étant une grandeur d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi. On peut donc calculer sa variation en intégrant entre l'état initial et l'état final :

$$\Delta S = \int_{E.I.}^{E.F.} dS$$

**Méthode : Calculer la variation d'entropie  $\Delta S$**

Dans les exercices, l'expression de la fonction d'état pour l'entropie  $S = f(P, V, T, \dots)$  est fournie. La variation d'entropie  $\Delta S$  s'obtient :

- en évaluant l'entropie dans l'état initial  $S_I = f(P_I, V_I, T_I, \dots)$  ;
- en évaluant l'entropie dans l'état final  $S_F = f(P_F, V_F, T_F, \dots)$  ;
- en faisant la différence des deux :  $\Delta S = S_F - S_I$ .

### 2.2. Calcul de l'entropie reçue

On peut déterminer l'entropie reçue en considérant une transformation réversible (fictive la plupart du temps). Dans ce cas,  $S_{créée} = 0$  et on a donc  $S_{reçue} = \Delta S$ .

Sur un chemin réversible :  $P = P_{ext}$  et  $T = T_{ext}$  à tout instant donc  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P_{ext}.dV}{T} = \frac{\delta Q_{rev}}{T_{ext}}$

L'entropie reçue par le système est liée au transfert thermique reçu lors d'une transformation réversible (fictive) :

$$S_{reçue} = \Delta S = \int_{E.I.}^{E.F.} \frac{\delta Q_{rev}}{T_{ext}}$$

**Méthode : Déterminer l'entropie reçue dans des cas particuliers importants**

- Si la transformation est **monotherme** (système est en contact avec un thermostat à la température constante  $T_{ext}$ , de la part duquel il reçoit un transfert thermique  $Q_{reçu}$ ), on a :

$$S_{reçue} = \frac{Q_{reçu}}{T_{ext}}$$

- Si la transformation est **adiabatique** ( $Q_{reçu} = 0$ ) :  $S_{reçue} = 0$

Remarque : si la température extérieure évolue au cours de la transformation, on raisonnera comme si le système était en contact avec une succession infinie de thermostats dont la température varie de façon infinitésimale.

**2.3. Calcul de l'entropie créée****Méthode : Calculer l'entropie créée et analyser le résultat**

Pour calculer l'entropie créée, on utilise le second principe :

$$S_{créée} = \Delta S - S_{reçue}$$

$S_{créée}$  peut être :

- strictement positive si et seulement si la transformation est irréversible ;
- nulle si et seulement la transformation est réversible ;
- négative si je me suis trompé.

**2.4. Bilan d'entropie****Méthode : Faire un bilan d'entropie**

1. Je définis le système, je fais un schéma où je le fais apparaître clairement.
2. Je décris la transformation et précise les hypothèses ; je décris l'états initial et l'état final.
3. Je calcule la variation d'entropie  $\Delta S$  à l'aide des identités thermodynamique ou de tables thermodynamiques.
4. Je calcule de l'entropie reçue  $S_{reçue}$  à partir du premier principe et de la déduction de  $Q_{reçue}$  (donc nécessité d'un bilan d'énergie préalable).
5. Je calcule de l'entropie créée par application du second principe.
6. Je conclus sur la réversibilité de la transformation et sur la/les causes d'irréversibilité le cas échéant.

**3. Variation d'entropie d'un gaz parfait****3.1. Expressions à savoir utiliser**

La variation d'entropie entre un état d'équilibre initial  $I$  et un état d'équilibre final  $F$  s'exprime en fonction des variables d'état du système :

- En fonction des variables d'état ( $P, V$ ) :

$$\Delta S = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{P_F}{P_I}\right) + \frac{\gamma \cdot n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$$

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

$$\Delta S = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$$

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

$$\Delta S = \frac{\gamma \cdot n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) - n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P_F}{P_I}\right)$$

où  $\gamma = C_p/C_v$  est caractéristique du comportement thermique du gaz.

Remarque : Ces expressions ne sont pas à connaître : elles sont redonnées dans l'énoncé de DS/concours (pour les TD on pourra venir les chercher dans le cours).

### 3.2. Transformation isentropique : loi de Laplace

#### Loi : Loi de Laplace

Le long d'une **transformation adiabatique réversible** (qualifiée d'**isentropique**), pour un **système fermé** constitué d'**un gaz parfait**, on a :

$$PV^\gamma = \text{constante}_1$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}_2$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{constante}_3$$

où  $\gamma = C_p/C_v$  est caractéristique du comportement thermique du gaz.

### 4. Entropie de changement d'état

#### Loi : Réversibilité d'un changement d'état isobare et isotherme

Le changement d'état d'une masse  $m$  d'un corps pur à **pression  $P$  et température  $T$  constantes** est une **transformation réversible**.

Par application du second principe, à cette transformation réversible, isobare et isotherme, on obtient :

$$\Delta S = S_{\text{reçue}} \text{ avec } S_{\text{reçue}} = \int_{E.I.}^{E.F.} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}.$$

Or pour une **transformation isobare** on sait que :  $\Delta H = Q$ .

On en déduit donc que :  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ .

#### Loi : Lien entre enthalpie de changement d'état et entropie de changement d'état

Entropie de changement d'état et enthalpie de changement d'état sont liées par la relation :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

où  $\Delta H_{1 \rightarrow 2}$  est l'enthalpie de changement d'état.

#### Remarque :

Cette relation peut également s'écrire entre les grandeurs massiques :  $\Delta s_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T}$ .

### AU PROGRAMME

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
<b>Deuxième principe. Bilans d'entropie</b>		
Fonction d'état entropie.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie.</li> </ul>	
Deuxième principe de la thermodynamique : entropie créée, entropie échangée. $\Delta S = S_{\text{reçue}} + S_{\text{créé}}$ avec $S_{\text{reçue}} = \sum Q_i/T_i$ .	<ul style="list-style-type: none"> <li>Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.</li> <li>Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.</li> <li>Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.</li> </ul>	
Variation d'entropie d'un système.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.</li> <li>Exploiter l'extensivité de l'entropie.</li> </ul>	
Loi de Laplace.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.</li> </ul>	
Cas particulier d'une transition de phase.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : <math>\Delta h_{12}(T) = T \cdot \Delta s_{12}(T)</math></li> </ul>	