

Deuxième principe de la thermodynamique

Plan du cours

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

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 J.K^{-1} .

Cette grandeur est **non conservative** : la variation d'entropie ΔS 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 Ω micro-états différents. Elle s'écrit :

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

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

Ω 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 ΔS

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 :

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

Deuxième identité thermodynamique :

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

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

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

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 ΔS

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 ΔS 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 $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P_{ext} \cdot dV}{T} = \frac{\delta Q_{rev}}{T_{ext}}$

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 ΔS 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
Deuxième principe. Bilans d'entropie		
Fonction d'état entropie.	<ul style="list-style-type: none"> Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie. 	
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"> Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique. Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité. Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique. 	
Variation d'entropie d'un système.	<ul style="list-style-type: none"> Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie. Exploiter l'extensivité de l'entropie. 	
Loi de Laplace.	<ul style="list-style-type: none"> Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application. 	
Cas particulier d'une transition de phase.	<ul style="list-style-type: none"> Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : $\Delta h_{12}(T) = T \cdot \Delta s_{12}(T)$ 	