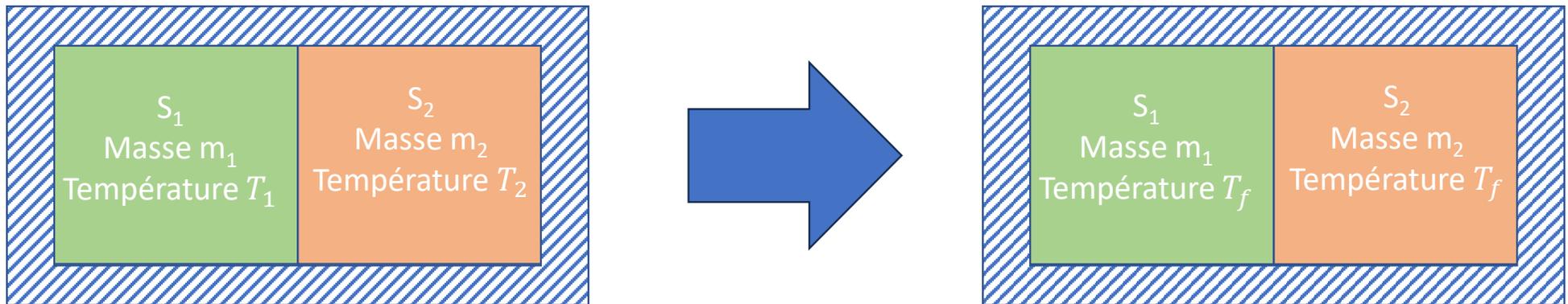


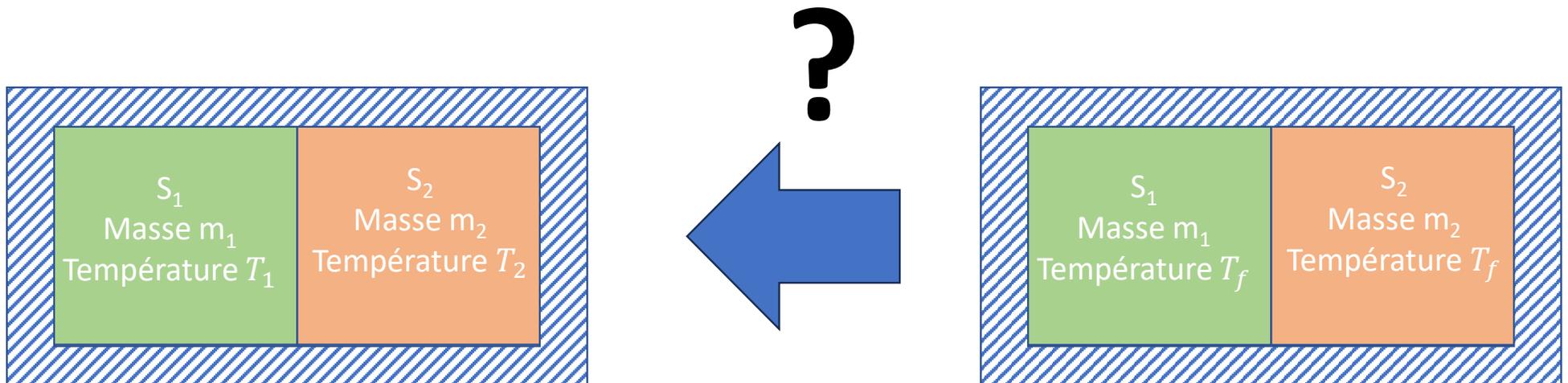
Deuxième principe de la thermodynamique

Mise en contact de 2 systèmes à températures différentes



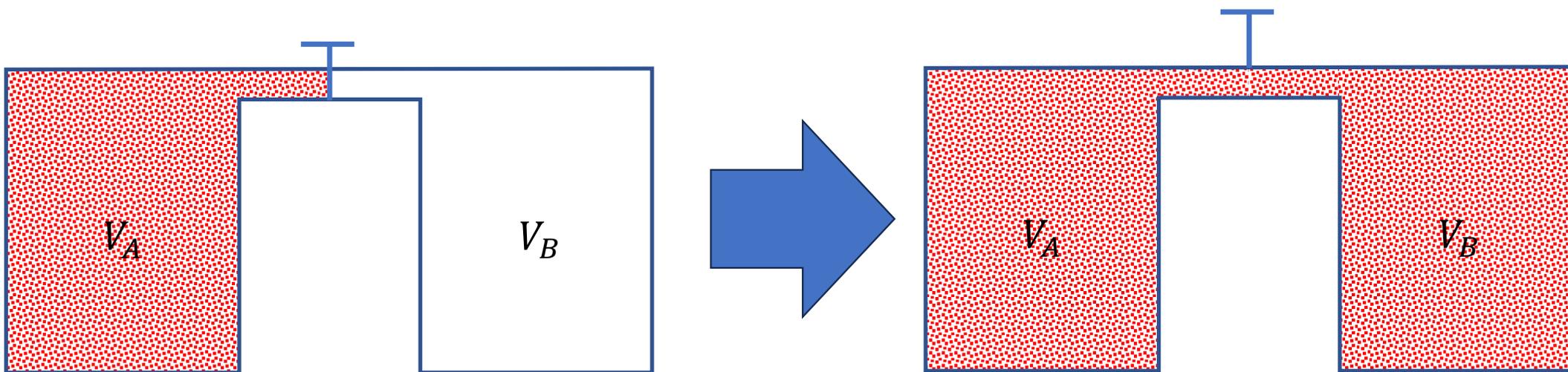
$$T_f = \frac{m_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot T_2}{m_1 + m_2}$$

Mise en contact de 2 systèmes à T_f

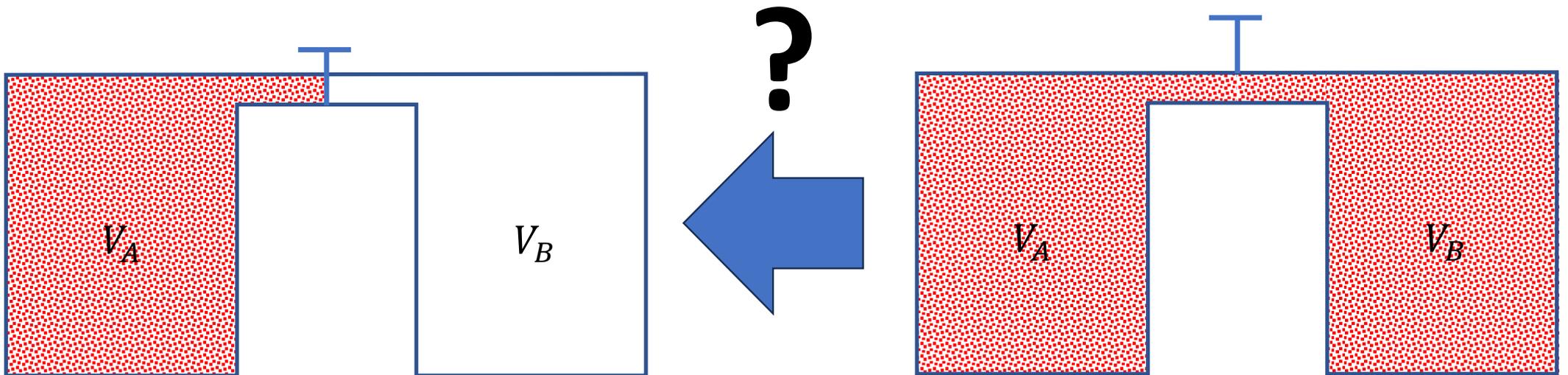


Aucun problème du point de vue du 1^{er} principe ...

Retour sur Joule-Gay-Lussac



Retour sur Joule-Gay-Lussac



Nécessité d'un autre principe pour savoir si la transformation est réversible et prédire le sens d'évolution *spontané* du système si elle ne l'est pas.

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.***

Transformation réversible (Approche qualitative)

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**.

Savoir-faire 1 - Savoir si une transformation est réversible

Pour chaque transformation décrite ci-dessous, dites si elle peut être modélisée par une transformation réversible ou non.

1. On considère une quantité de matière n de gaz parfait, enfermée dans un récipient aux parois diathermanes (qui laisse passer les transferts thermiques), fermé par un piston mobile de section S et de masse négligeable. Ce piston coulisse sans frottement. La pression régnant dans le milieu extérieur, notée P_0 , et la température extérieure, notée T_0 , sont supposées constantes. Le système est supposé à l'équilibre avant l'instant initial. À $t = 0$, on ajoute, grain par grain, une masse m de sable sur le piston. On attend que l'équilibre se fasse.
2. Même système, même états initial et final, mais m est ajoutée en une fois.
3. Un cylindre refermé par un piston contient un volume V_1 d'azote, à une pression initiale P_1 et une température T_1 . Les parois sont calorifugées. L'élément chauffant électrique est allumé et un courant I y circule pendant une durée τ sous la tension E . L'azote se détend de manière isobare. Le piston coulisse sans frottement.

Transformation irréversible (approche quantitative) L'entropie et le principe qui la définit

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 $S_{reçue}$:

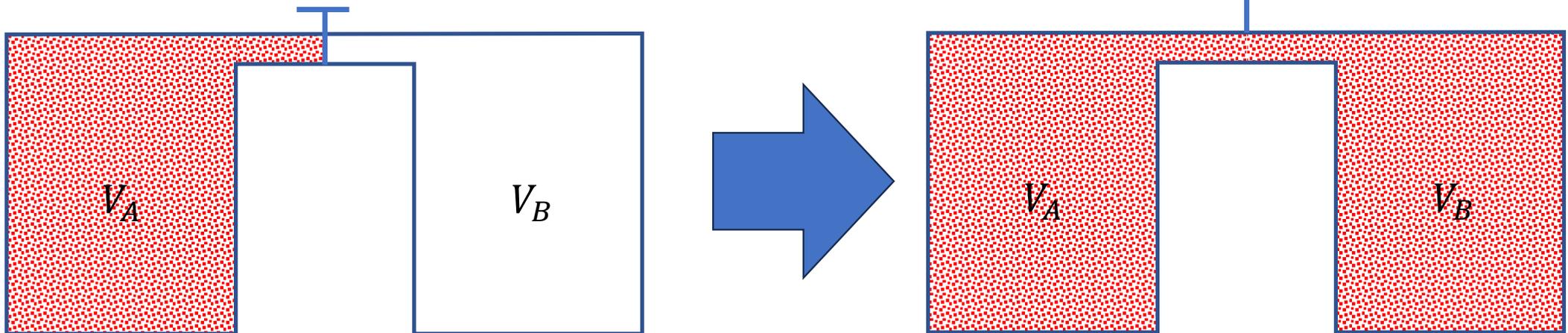
$$\Delta S = S_{reçue} + S_{créée} \geq S_{reçue}$$

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

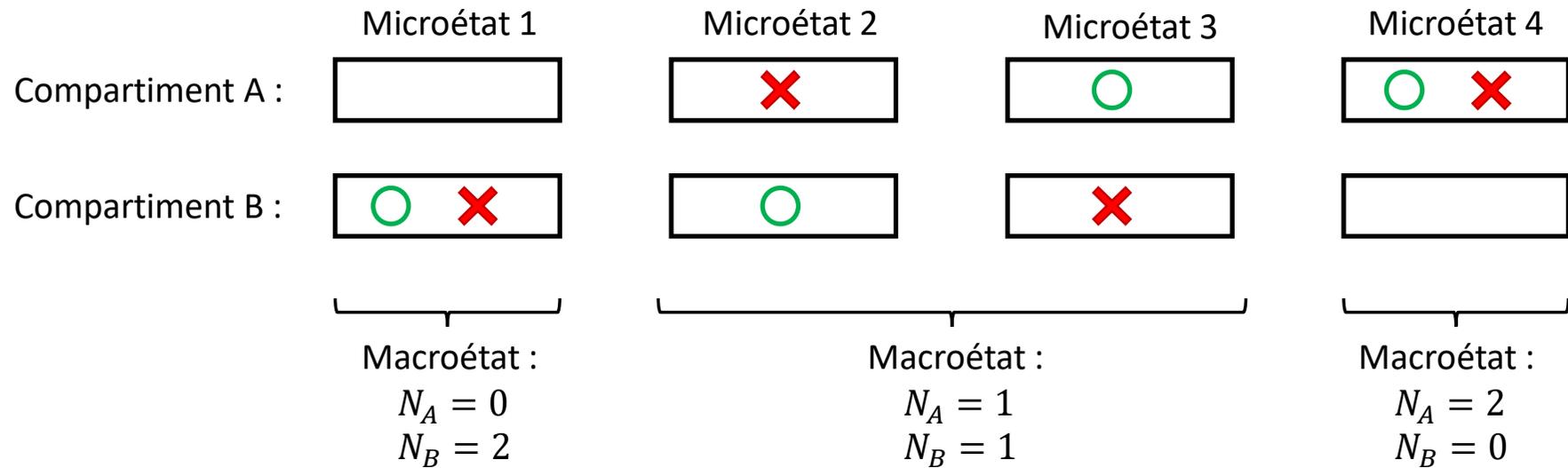
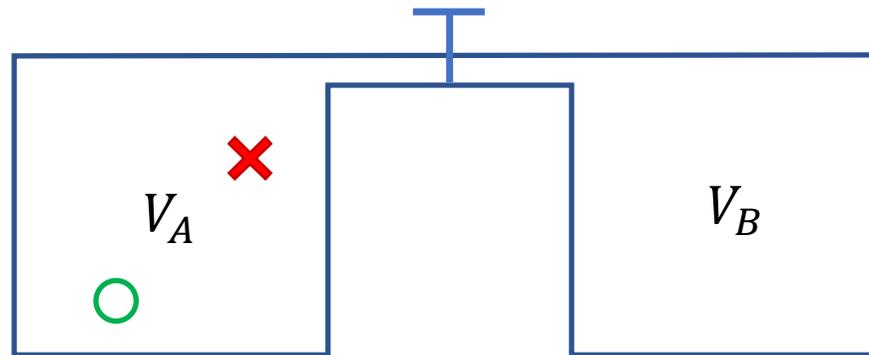
Entropie à l'échelle microscopique

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.



Entropie à l'échelle microscopique



Entropie à l'échelle microscopique

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 :

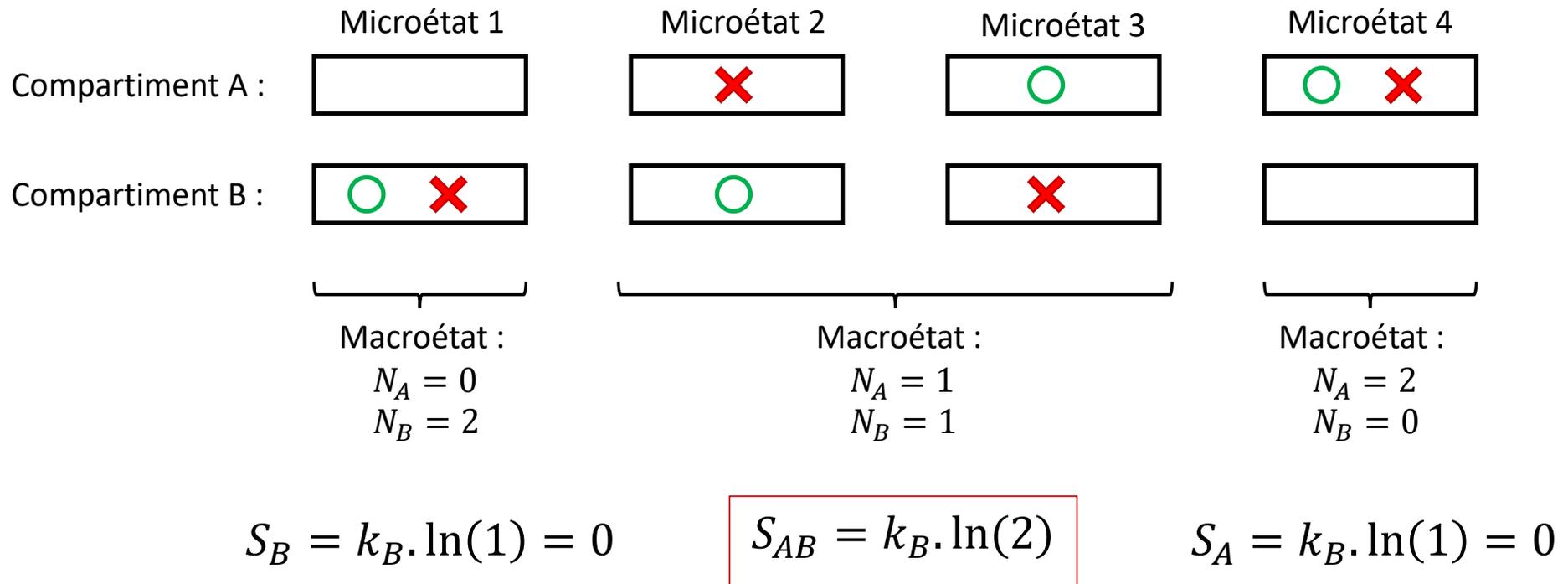
$$S = k_B \cdot \ln(\Omega)$$

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.

Entropie à l'échelle microscopique

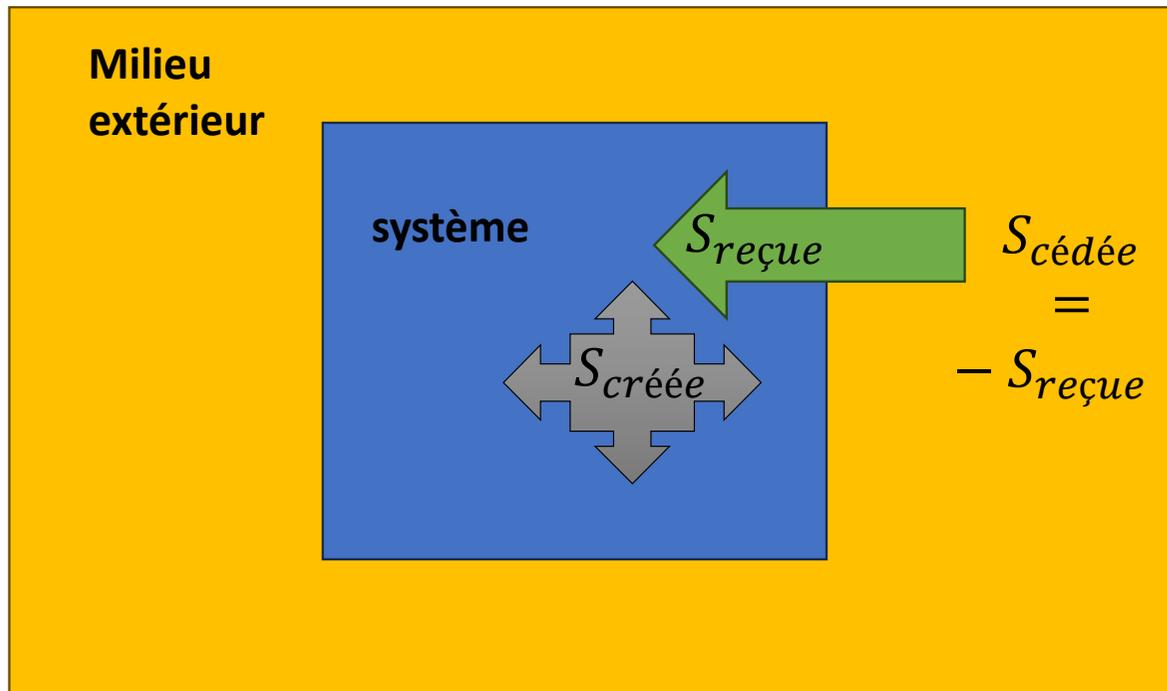
$$\text{Ici } \Omega = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$



Transformation irréversible (approche quantitative) L'entropie et le principe qui la définit

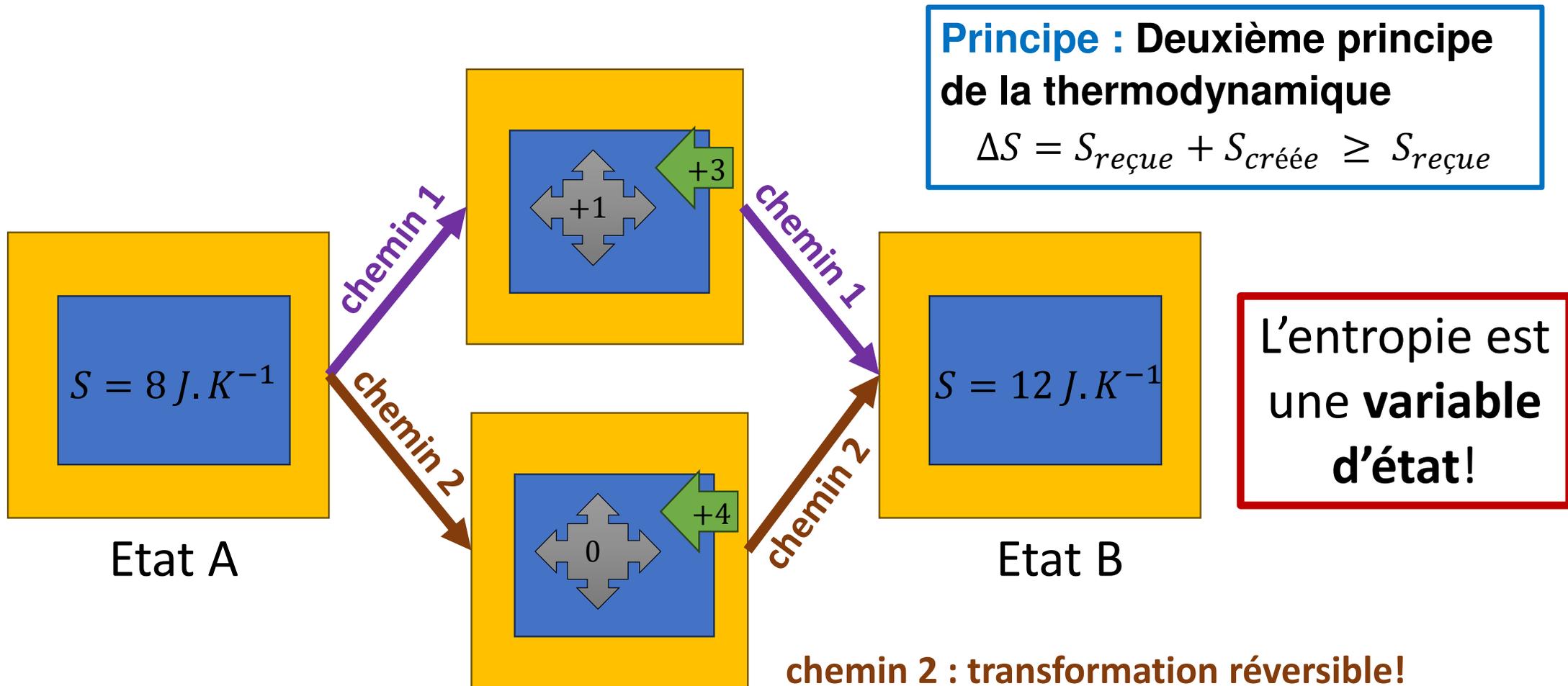
Principe : Deuxième principe de la thermodynamique

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

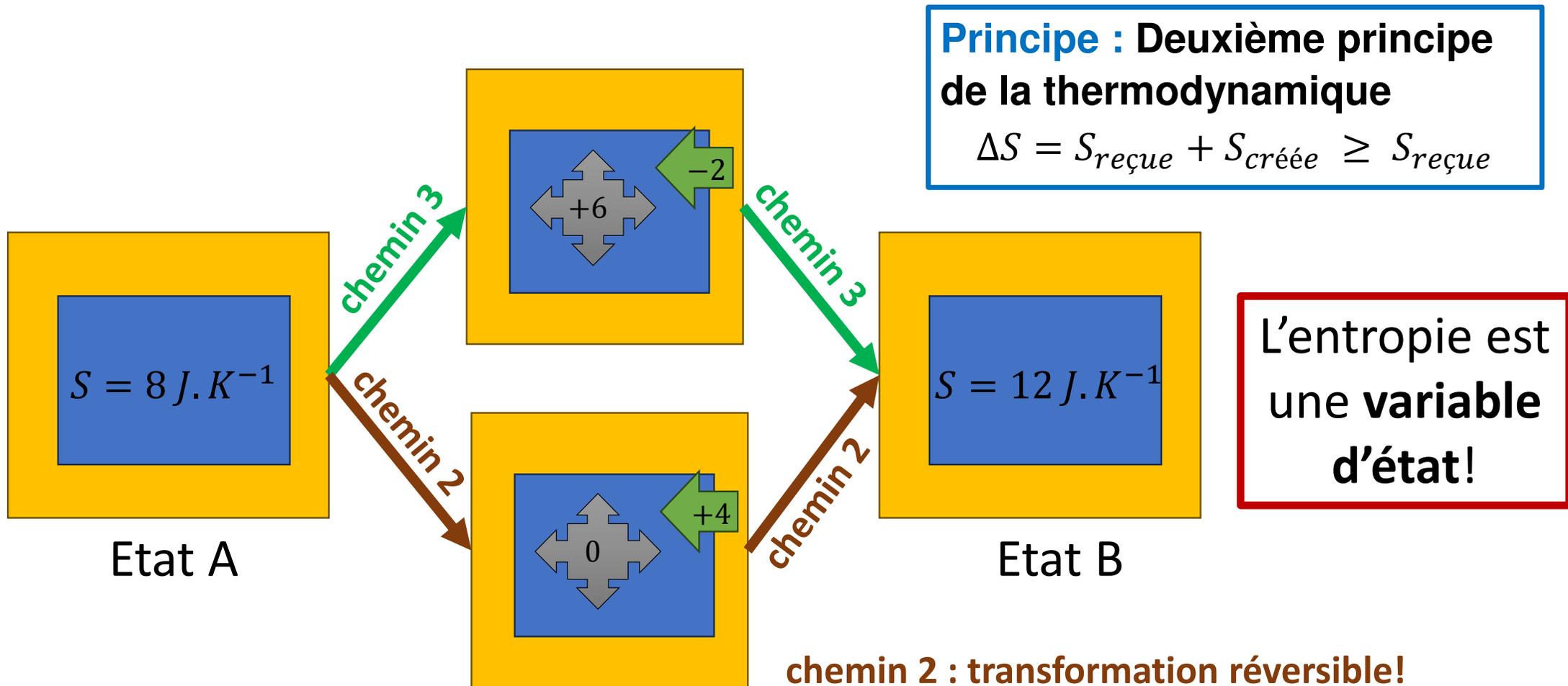


L'entropie n'est pas une grandeur conservative !

Transformation irréversible (approche quantitative) L'entropie et le principe qui la définit



Transformation irréversible (approche quantitative) L'entropie et le principe qui la définit



Distinction entre ΔS et les termes $S_{créée}$ et $S_{reçue}$

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 $\delta S_{reçue}$:

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

Différentielle:
écart entre 2 valeurs
infiniment proches

Toute petite quantité :
Chacune de ces quantités dépend
de la manière de procéder

L'heure du bilan

Principe : Deuxième principe de la thermodynamique

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

Méthode : Faire un bilan d'entropie

1. Je définis le système, je fais un schéma où je le fais apparaitre 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.

Variation d'entropie ΔS

Méthode : Déterminer la variation d'entropie dans les exercices

1. On vous fournit directement l'expression de ΔS ou l'expression de S en fonction des variables d'état du système.
2. On utilise ces formules après avoir identifié l'état initial et l'état final.

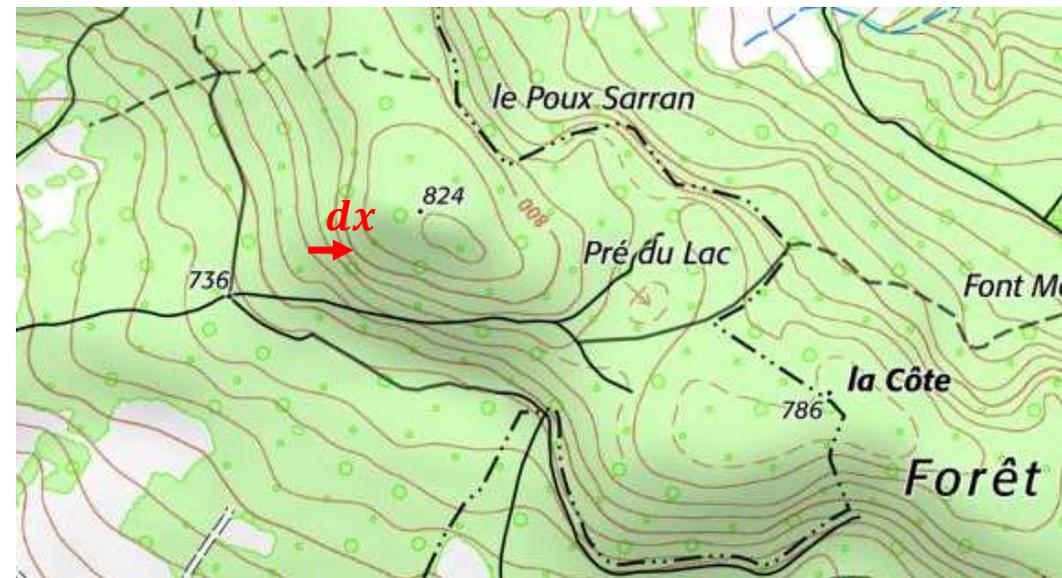
Variation d'entropie ΔS (un peu de 2^{ème} année)

Relations fondamentales : Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique : $U = f(S, V)$

$$dU = ?$$

Notion de dérivée partielle



L'altitude z dépend de deux variables : $z(x, y)$

➔ Variation élémentaire d'altitude avec déplacement élémentaire selon x :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \cdot dx$$

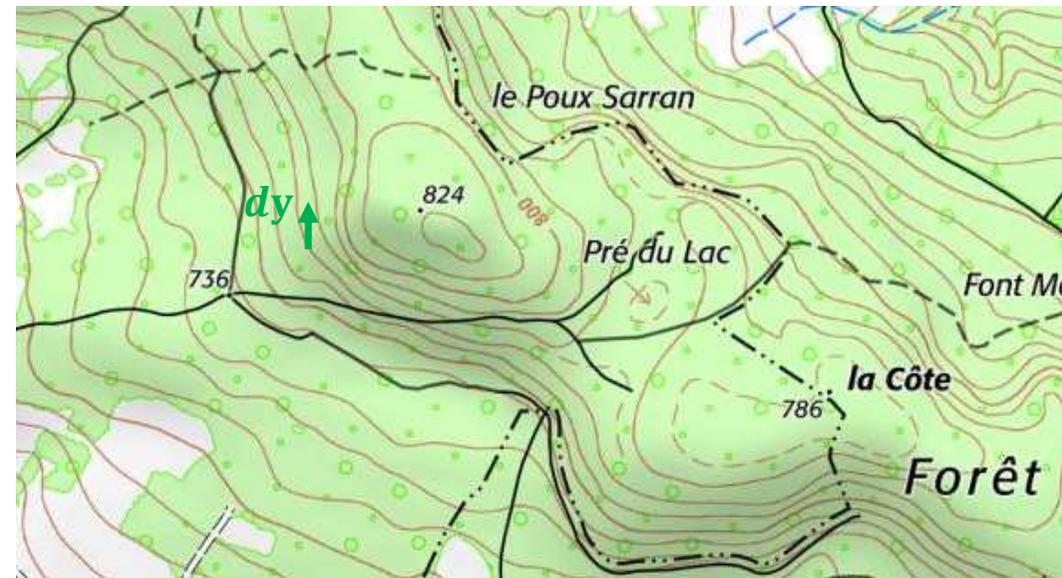
Variation d'entropie ΔS (un peu de 2^{ème} année)

Relations fondamentales : Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique : $U = f(S, V)$

$$dU = ?$$

Notion de dérivée partielle



L'altitude z dépend de deux variables : $z(x, y)$

➔ Variation élémentaire d'altitude avec déplacement élémentaire selon y :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \cdot dy$$

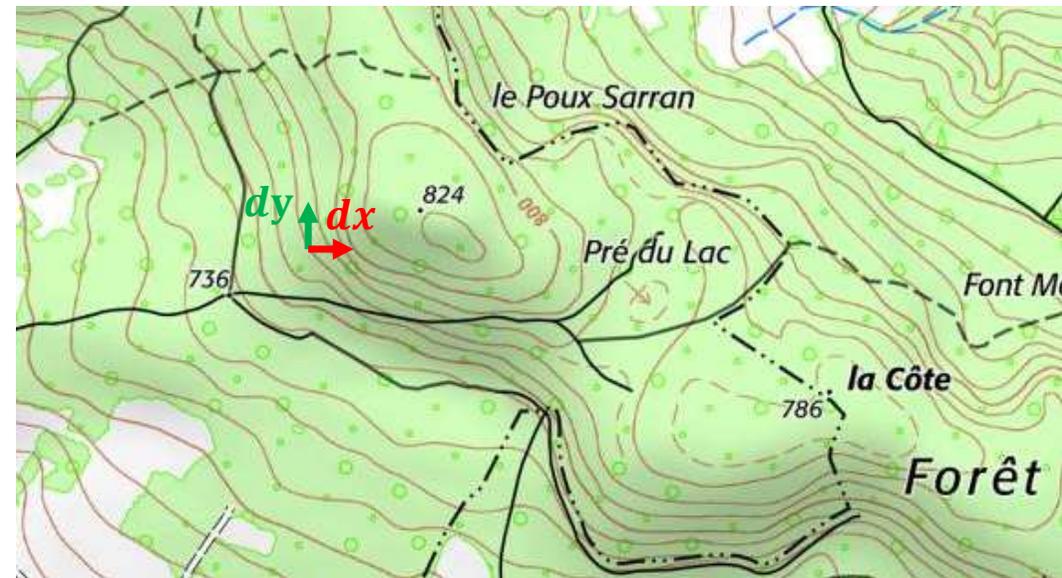
Variation d'entropie ΔS (un peu de 2^{ème} année)

Relations fondamentales : Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique : $U = f(S, V)$

$$dU = ?$$

Notion de dérivée partielle



L'altitude z dépend de deux variables : $z(x, y)$

➔ Variation élémentaire d'altitude dans le cas général:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \cdot dy$$

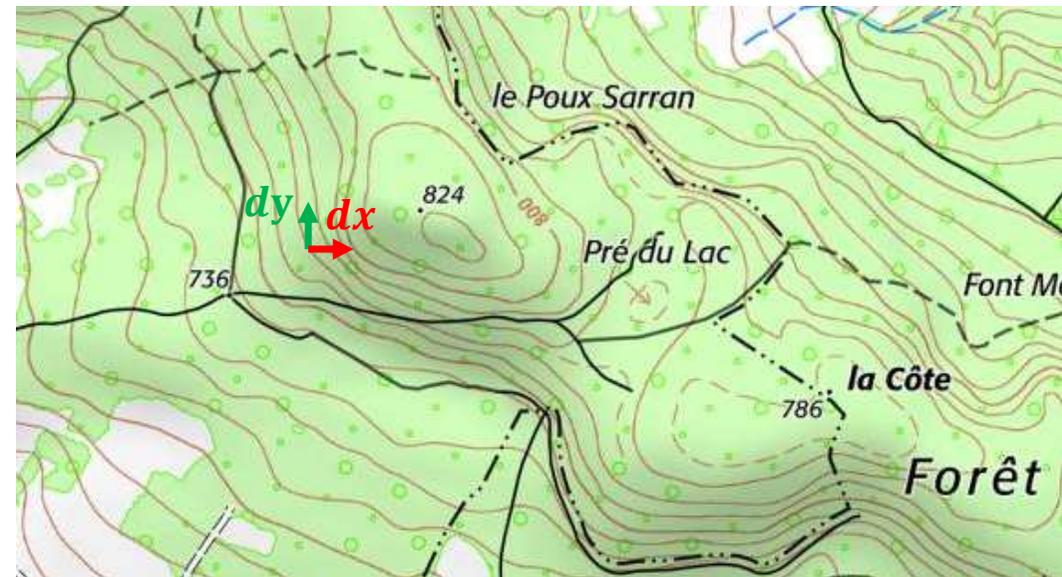
Variation d'entropie ΔS (un peu de 2^{ème} année)

Relations fondamentales : Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique : $U = f(S, V)$

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

Notion de dérivée partielle



L'altitude z dépend de deux variables : $z(x, y)$

➔ Variation élémentaire d'altitude dans le cas général:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \cdot dy$$

Variation d'entropie ΔS (un peu de 2^{ème} année)

Relations fondamentales : Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique : $U = f(S, V)$

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

Définition : Température thermodynamique

On définit la *température thermodynamique* :

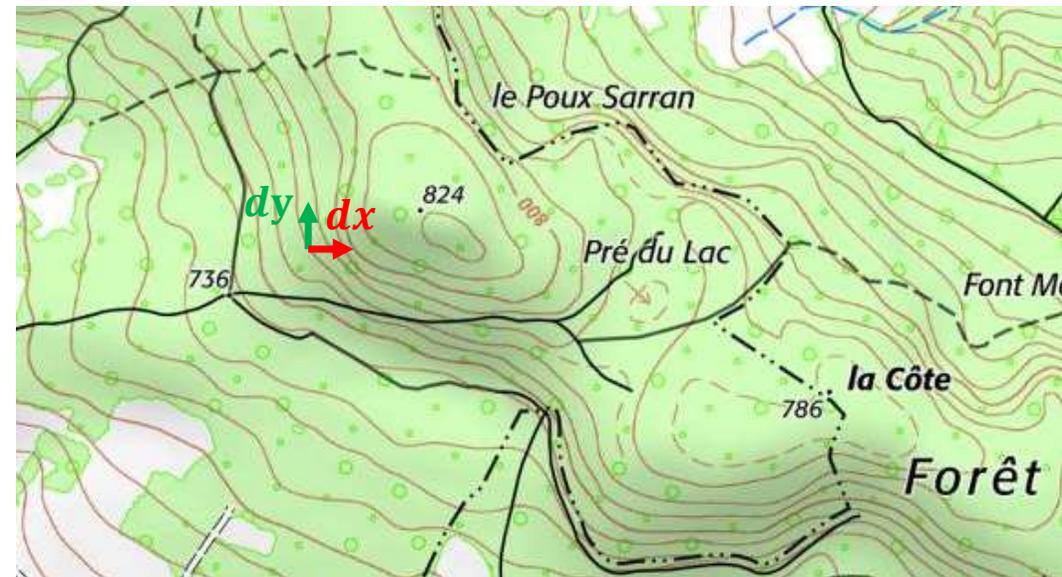
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (\text{en K})$$

Définition : Pression thermodynamique

On définit la *pression thermodynamique* :

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

Notion de dérivée partielle



L'altitude z dépend de deux variables : $z(x, y)$

➔ Variation élémentaire d'altitude dans le cas général:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \cdot dy$$

Variation d'entropie ΔS (un peu de 2^{ème} année)

Relations fondamentales : Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique : $U = f(S, V)$

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV$$

Définition : Température thermodynamique

On définit la **température thermodynamique** :

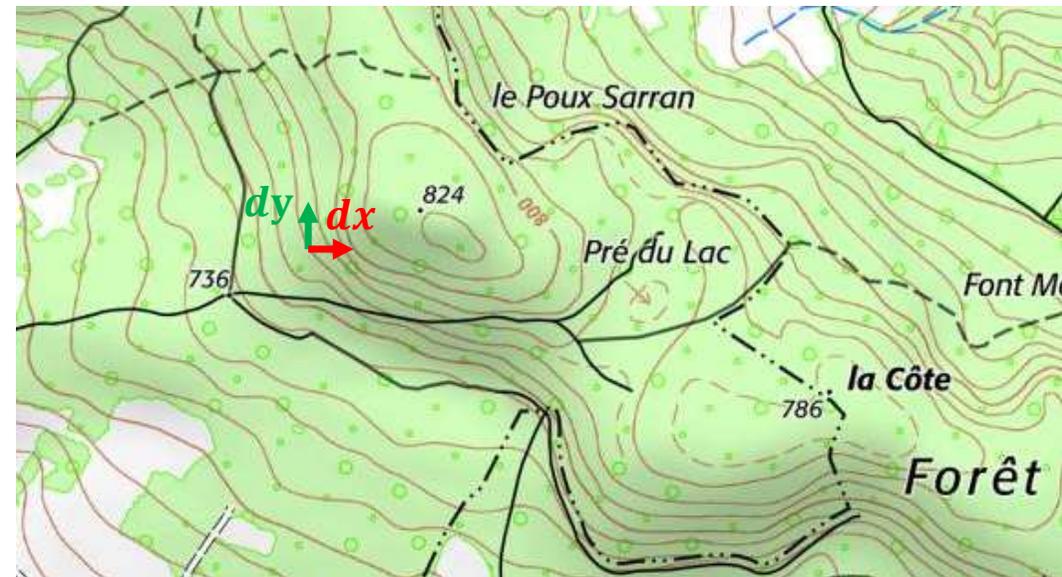
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (\text{en K})$$

Définition : Pression thermodynamique

On définit la **pression thermodynamique** :

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

Notion de dérivée partielle



L'altitude z dépend de deux variables : $z(x, y)$

➔ Variation élémentaire d'altitude dans le cas général:

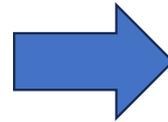
$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \cdot dy$$

Variation d'entropie ΔS (un peu de 2^{ème} année)

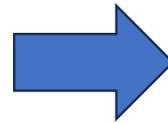
Relations fondamentales : Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique : $U = f(S, V)$

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV$$



$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P \cdot dV}{T}$$



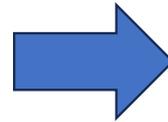
$$\Delta S = \int_{E.I.}^{E.F.} dS = \int_{E.I.}^{E.F.} \frac{dU}{T} + \int_{E.I.}^{E.F.} \frac{P \cdot dV}{T}$$

Variation d'entropie ΔS (un peu de 2^{ème} année)

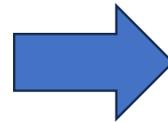
Relations fondamentales : Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique : $U = f(S, V)$

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV$$



$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P \cdot dV}{T}$$



$$\Delta S = \int_{E.I.}^{E.F.} dS = \int_{E.I.}^{E.F.} \frac{dU}{T} + \int_{E.I.}^{E.F.} \frac{P \cdot dV}{T}$$

Exemple du GP : $dU = C_V \cdot dT$ et $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$dS = \frac{C_V \cdot dT}{T} + \frac{n \cdot R \cdot dV}{V} \Rightarrow S = C_V \cdot \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0$$

Calcul de l'entropie reçue

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** ($Q_{reçu} = 0$) : $S_{reçue} = 0$

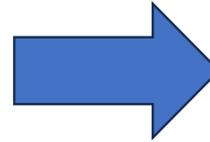
Calcul de l'entropie reçue

Relations fondamentales : Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique : $U = f(S, V)$

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV$$

Transformation
réversible



= équilibre à
chaque instant

$$dU = \underbrace{T_{ext} \cdot dS}_{\delta Q} - \underbrace{P_{ext} \cdot dV}_W$$

$$\text{Or } dS = \delta S_{reçue} + \underbrace{\delta S_{créée}}_0$$

Donc pour l'è système è en contact av'c l'è thèrmostat:

$$\delta S_{reçue} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

Calcul de l'entropie créée

Méthode : Calculer l'entropie créée et analyser le résultat

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

$$S_{créée} = \Delta S - S_{reçue}$$

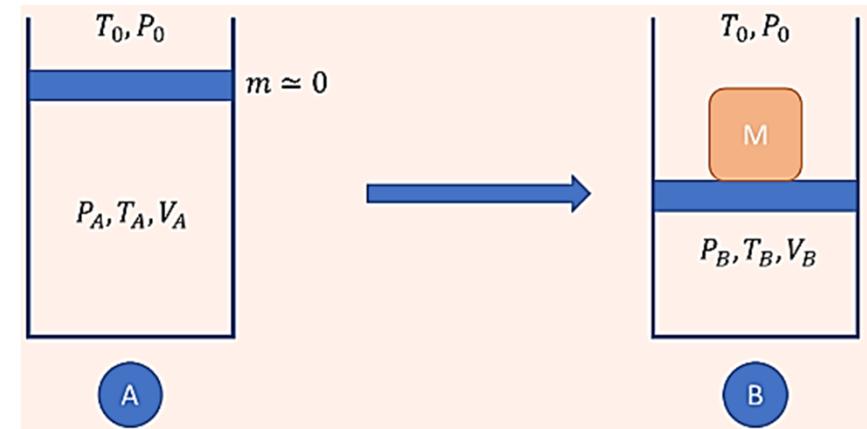
$S_{créée}$ peut être :

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

Savoir-faire 2 – Faire un bilan d'entropie : Transformation monotherme irréversible

On considère n moles de gaz parfait dans un cylindre de section S à parois diathermanes, fermé par un piston de masse m négligeable, à l'équilibre thermodynamique dans l'état initial A. On dépose brutalement une masse M et on attend l'équilibre. L'équilibre est atteint en B où l'on mesure $P_B = 2.P_0$. Voir le cours pour l'expression de l'entropie du gaz parfait.

1. Quelle relation lie la masse M et la pression P_0 ?
2. Par une étude des équilibres, exprimer le volume final V_B en fonction du volume initial V_A .
3. Calculer la variation d'entropie entre A et B.
4. Par application du premier principe, calculer la chaleur reçue par le système au cours de la transformation. En déduire l'entropie échangée.
5. La transformation est a priori irréversible, prouvez-le à l'aide du second principe et évaluez l'entropie créée.



Savoir-faire 3 – Bilan d'entropie : Détente de Joule-Gay-Lussac

On considère la détente de Joule et Gay-Lussac : le gaz est dans un compartiment parfaitement calorifugé, fermé par un piston mobile calorifugé bloqué par une cale. Le compartiment de droite est vide et initialement de même taille que celui de gauche. À l'instant initial on retire la cale.

On modélise le gaz par un gaz parfait. On donne l'expression

$$S(T, V, n) = S_0 + n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

avec les notations habituelles. L'indice 0 indique un état de référence.

1. Montrer que le travail reçu par le système {gaz + enceinte contenant le gaz} est nul. Montrer alors que la variation d'énergie interne du gaz est nulle.
2. En déduire que la détente est telle que la température finale est égale à T_0 .
3. Déterminer l'expression de l'entropie créée au cours de la détente. Est-elle réversible ? Comment pouvait-on le prévoir dès le départ ?

Savoir-faire 4 – Bilan d'entropie : Phase condensée en contact avec un thermostat

On plonge un morceau de fer de masse $m = 100$ g à température $T = 350$ K dans un thermostat à température $T_{th} = 280$ K. On donne $c_{fer} = 460$. J.K⁻¹.kg⁻¹.

L'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable

$$S(T) = S_0 + C \cdot \ln(T/T_0)$$

où l'état 0 est un état de référence et C la capacité thermique de la phase condensée idéale.

1. Évaluer la variation d'entropie du fer et commenter.
2. A l'aide du premier principe, évaluer la chaleur reçue par le thermostat Q_{th} et la chaleur reçue par le fer Q_{fer} .
3. En déduire l'entropie d'échange reçue par chacun des deux systèmes.
4. Déduire l'entropie de création pour le bloc de fer, et conclure.
5. Évaluer enfin la variation d'entropie du système {fer + thermostat}. Commenter.

Transformation isentropique : loi de Laplace

Définition : Transformation isentropique

Une transformation est isentropique si l'entropie du système reste constante lors de la transformation.

$$\Delta S = S_{reçue} + S_{créée} = 0$$

Une transformation ***adiabatique réversible*** est une transformation isentropique:

- Réversible : $S_{créée} = 0$
- Adiabatique : $S_{reçue} = 0$

Transformation isentropique : loi de Laplace

On vient de montrer que pour un gaz parfait on a : (Rappel : $C_V = \frac{n.R}{\gamma-1}$)

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

Transformation isentropique : $\Delta S = 0$

$$\ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) = -(\gamma-1) \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) \quad \longrightarrow \quad \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) - \ln\left(\frac{V_I^{\gamma-1}}{V_F^{\gamma-1}}\right) = 0$$



$$T_F \cdot V_F^{\gamma-1} = T_I \cdot V_I^{\gamma-1}$$

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.

Savoir-faire 5 - Utiliser la loi de Laplace

On considère un gaz parfait subissant une compression adiabatique réversible, et dont le coefficient adiabatique γ ne dépend pas de la température et vaut 1,4. Le gaz est initialement dans un état de paramètres ($P_I = 1$ bar, $T_I = 300$ K). Il arrive à un état de pression $P_f = 5$ bar.

1. Déterminer la température finale.

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***.

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.

Savoir-faire 6 - Faire un bilan d'entropie : transformation avec changement d'état

On sort un glaçon de masse $m = 100$ g du congélateur (de température $T_1 = -18^\circ\text{C}$), on le place dans l'air extérieur à $T_{ext} = 20^\circ\text{C}$ et on attend qu'il fonde entièrement. On obtient alors de l'eau liquide à la température $T_3 = 20^\circ\text{C}$. On donne :

- Capacité thermique massique de la glace $c_{sol} = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$;
 - Capacité thermique massique de l'eau liquide $c_{liq} = 4,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$;
 - Enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta h_{fus} = 3,3.10^2 \text{ kJ.kg}^{-1}$;
 - Entropie d'une phase condensée idéale de capacité thermique C : $S(T) = C.\ln(T) + cste$.
1. Déterminer le transfert thermique $Q_{reçu}$ reçu par le glaçon lors de cette transformation.
 2. Calculer la variation d'entropie du système {masse d'eau} pour cette transformation. En déduire l'entropie créée lors de la transformation