

# Second principe

## Ce qu'il faut connaître

- Comment s'écrit le 2<sup>nd</sup> principe ? Comment exprimer l'entropie échangée ? Quelle est la propriété de l'entropie créée ?
- Citer trois causes d'irréversibilité.
- Comment s'écrit la loi de Laplace pour un gaz, et sous quelles hypothèses est-elle valable ?

## Ce qu'il faut savoir faire

- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique (les expressions de la fonction d'état  $S$  doivent être fournies) ; identifier les causes de création d'entropie. →
- Connaître et utiliser la loi de Laplace pour un gaz parfait. Savoir passer d'une forme à l'autre.

## Exercice C1 - Contact thermique de deux solides

Deux solides, de capacités thermiques totales  $C_1$  et  $C_2$ , aux températures initiales  $T_1$  et  $T_2$ , formant un système isolé, sont mis en contact.

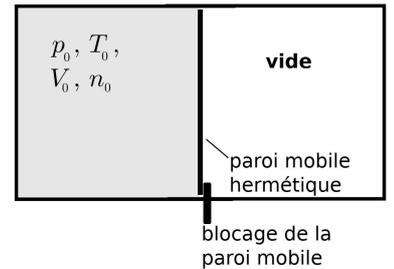
- 1- Calculer la température finale  $T_f$ .
  - 2 - Calculer la variation d'entropie, pour chacun des solides et pour le système, pour  $C_1 = C_2 = C$ .
  - 3 - Faire l'application numérique pour des températures  $T_1 = 100^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 10^\circ\text{C}$ , et une capacité calorifique  $C_1 = C_2 = 444 \text{ J/K}$  (ce qui correspond à 1 kg de fer).
- La transformation est-elle réversible ? Pouvait-on s'y attendre ?

## Exercice C2 - Détente de Joule et 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  $S(T, V, n) = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$ .

- 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 isotherme.
- 3 - Déterminer l'expression de l'entropie créée au cours de la détente. Est-elle réversible ? Comment pouvait-on le prévoir dès le départ ?



## Exercice C3 - Compression isotherme monobare ou isotherme réversible

On étudie la compression d'un gaz parfait. L'état initial est  $p_0, T_0, V_0$ , et l'état final tel que  $V_f = V_0/\alpha$ . La transformation est isotherme au contact d'un thermostat à  $T_0$ .

- 1 - Cas 1 : la compression est isotherme et réversible. Déterminer la variation d'entropie du gaz, l'entropie échangée et créée.
- 2 - Cas 2 : la compression est isotherme et monobare. Même question

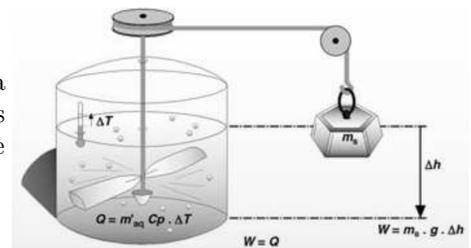
## I. Second principe et entropie $S$

### 1. Nécessité du second principe

Le premier principe a postulé l'existence d'une fonction d'état, l'énergie interne  $U$  qui reste constante au cours d'une transformation d'un système isolé. Il s'agit d'un principe de conservation.

Si on envisage une transformation d'un état initial 1 vers un état final 2, rien dans le premier principe n'exclut la transformation de 2 (nouvel état initial) vers 1 (nouvel état final).

Exemple : L'expérience de Joule-Mayer a permis par la chute d'une masse  $M$  d'entraîner la rotation d'un axe  $\Delta$  à palettes et d'échauffer un liquide présent dans un calorimètre. Mais il est impossible en échauffant le liquide de faire tourner les palettes en sens inverse et de faire remonter la masse  $M$



⇒ Conclusion : il est donc nécessaire d'introduire un principe d'évolution permettant de savoir si un système pouvant exister dans les états 1 et 2, évolue spontanément de l'état 1 vers l'état 2 ou de 2 vers 1. Le second principe postule l'existence d'une nouvelle fonction d'état, appelée entropie,  $S$ , dont la variation renseigne sur le sens d'évolution du système.

## 2. Rappels sur la réversibilité

### Réversible

- Pour être réversible, une partie mobile doit être toujours à l'équilibre : mêmes forces ou mêmes pressions de part et d'autre.
- Pour être réversible, un transfert thermique doit avoir lieu entre deux systèmes de même température.

### Les principales causes d'irréversibilité :

- Les frottements ou plus généralement les phénomènes dissipatifs (mécaniques, effet Joule)
- La non uniformité des grandeurs intensives (température, pression, concentration de particules, concentration de porteurs de charge,...) qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion.
- Réactions chimiques
- Lors d'une transformation non quasistatique, par exemple lors de la compression brutale d'un gaz dans une enceinte, des turbulences apparaissent et sont sources de non uniformités :

Transformation non quasistatique  $\Rightarrow$  Transformation irréversible  
Transformation réversible  $\Rightarrow$  transformation quasistatique

## 3. Énoncé du second principe

### Énoncé

Pour un système fermé, il existe une grandeur d'état extensive  $S$  (entropie) telle que pour toute transformation

$$\Delta S = S_e + S_c$$

avec l'entropie créée au sein du système  $S_c \geq 0$  (nul  $\Leftrightarrow$  réversible); et l'entropie échangée avec l'extérieur  $S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$  dans le cas d'un transfert thermique  $Q$  reçu depuis un thermostat.

## 4. Explications, application pratique dans les exercices

### Définition : Thermostat

Thermostat = corps capable d'échanger de la chaleur à température constante. (donc de capacité thermique infinie. En pratique, un "gros corps" : l'atmosphère, un lac,...)

### Résolution d'un exercice : bilan entropique

1/ **On calcule  $\Delta S$**  :  $S$  est une grandeur d'état, donc  $\Delta S = S_B - S_A$  ne dépend que de l'état  $A$  et de l'état  $B$ , pas du détail de l'évolution entre  $A$  et  $B$ .

Il suffit donc de déterminer l'état final d'un système comme au chapitre précédent pour connaître  $\Delta S$ , en appliquant les formules suivantes (admisses et pas à connaître) :

- Pour une phase condensée idéale :

$$S(T) = S_0 + C \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow \Delta S_{A \rightarrow B} = C \ln \frac{T_B}{T_A}$$

- Pour un gaz parfait : Au choix 
$$\begin{cases} S(T, V, n) = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} \Rightarrow \Delta S_{A \rightarrow B} = nc_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \\ S(T, p, n) = S_0 + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} \Rightarrow \Delta S_{A \rightarrow B} = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{p_B}{p_A} \\ S(p, V, n) = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{p}{p_0} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_0} \Rightarrow \Delta S_{A \rightarrow B} = nc_v \ln \frac{p_B}{p_A} + nc_p \ln \frac{V_B}{V_A} \end{cases}$$

2/ **On calcule l'entropie d'échange  $S_e$**  :

Si le système est en contact avec un thermostat à la température  $T_{\text{ext}}$ , de la part duquel il reçoit un transfert thermique  $Q_{\text{reçu}}$  (qui est algébrique), alors on a

$$S_e = \frac{Q_{\text{reçu}}}{T_{\text{ext}}}$$

- Si le système est en contact avec plusieurs thermostats (c'est souvent le cas pour les machines thermiques), il faut sommer la contribution de chaque thermostat :

$$S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext},i}}$$

3/ **On en déduit l'entropie créée par :**

$$S_c = \Delta S - S_e$$

Trois possibilités : 
$$\begin{cases} S_e > 0 \\ S_e = 0 \\ S_e < 0 \end{cases}$$

Conséquences :

- L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter sans échange avec l'extérieur : L'entropie est une grandeur non conservative.
- $S$  définit sans ambiguïté le sens d'écoulement du temps.
- Cas d'un système fermé et calorifugé subissant une transformation réversible :

- L'état d'équilibre d'un système fermé et calorifugé est atteint lorsque l'entropie ne peut plus augmenter c'est à dire lorsqu'elle est maximale.

- Une transformation adiabatique et réversible est isentropique (la réciproque est fausse).

Attention :  $S_e$  et  $S_c$  sont des termes d'échange ou de création, et pas des grandeurs d'état. Deux conséquences : on ne les note jamais  $\Delta S_e$  et  $\Delta S_c$ , mais juste  $S_e$  et  $S_c$  ; leur valeur dépend du chemin suivi entre deux états  $A$  et  $B$  fixés.

## II. Exemples de bilans entropiques

Rien n'est à connaître par cœur dans ce II. Il faut juste savoir faire les exercices de cours.

## III. Notion de désordre - Troisième principe

### 1. Troisième principe de la thermodynamique

Le second principe permet de calculer uniquement des variations d'entropie. Afin de fixer une origine sur l'échelle d'entropie, on a donc besoin d'un troisième principe ou principe de Nernst - Planck pour calculer la valeur de l'entropie d'un système :

#### Troisième Principe

L'entropie d'un corps pur tend vers zéro quand la température de ce corps tend vers zéro Kelvin.

### 2. Signification physique de l'entropie

L'entropie d'un système mesure en fait l'état de désordre moléculaire de ce système : elle est liée pour un état macroscopique du système, au nombre d'états microscopiques accessibles correspondant.

Plus l'entropie du système augmente, plus le désordre moléculaire du système augmente, plus l'agitation moléculaire augmente.

Exemple : L'entropie d'un corps à 0 K est plus \_\_\_\_\_ que celle de ce même corps à 293 K ; l'entropie d'un corps sous forme liquide est plus \_\_\_\_\_ que celle de ce même corps sous forme gazeuse et est plus \_\_\_\_\_ que celle de ce même corps sous forme solide.

Le second principe se traduit ainsi : « **Tout système isolé évolue spontanément vers l'état de désordre moléculaire maximal** ».

## IV. Transformation isentropique d'un gaz parfait : loi de Laplace

### 1. Loi de Laplace

#### Loi de Laplace

ATTENTION, deux conditions à vérifier : Pour un **gaz parfait** subissant une évolution **adiabatique-réversible, ou isentropique**, le produit  $pV^\gamma$  reste constant tout au long de la transformation :

$$pV^\gamma = \text{cst}, \quad p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cst}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{cst}$$

Trois formes équivalentes à connaître (on passe de l'une à l'autre avec  $pV = nRT$ )

**Démonstration** : Nous avons vu que pour une transformation, [adiabatique réversible]  $\Rightarrow$  isentropique. Nous allons maintenant démontrer que pour un gaz parfait, [transformation isentropique]  $\Rightarrow$  loi de Laplace.

On aura donc, pour un gaz parfait : adiabatique réversible  $\Rightarrow$  isentropique  $\Rightarrow$  loi de Laplace.

$\rightsquigarrow$  Supposons donc qu'un gaz parfait subisse une transformation isentropique. En utilisant l'expression de son entropie, démontrer que  $pV^\gamma$  reste constant.

$$S(p, V, n) = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{p}{p_0} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_0}$$

### 2. Étude dans le diagramme de Clapeyron

Dans le diagramme de Clapeyron, pour un gaz parfait quelle est, d'une adiabatique ou d'une isotherme, la transformation qui a la pente la plus importante ?