

ThermodynamiqueTH3 Deuxième principe

I Notion d'entropie :	2
1.) Transformations spontanées d'un système isolé	2
2.) Transformation réversible ou irréversible	2
3.) Le second principe C'est un principe d'évolution	3
II Entropie de fluides modèles :	5
1.) Le gaz parfait	5
2.) Phase condensée incompressible indilatable : $V = Cste$	6
3.) Système diphasé. Entropie de changement d'état	6
III Exemples de bilans d'entropie	7
1.) Méthode de calculs	7
2.) Phases condensées	8
3) Gaz parfait	

La thermodynamique est un sujet curieux.

La première fois qu'on l'aborde, on ne le comprend pas du tout.

La deuxième fois, on pense qu'on le comprend, sauf l'un ou l'autre point.

La troisième fois, on sait qu'on ne le comprend pas, mais à ce stade on y est tellement habitué qu'on ne s'en préoccupe plus.

Arnold Sommerfeld



Arnold Sommerfeld Physicien allemand 1868-1951

Sommerfeld, avec Max Planck, Albert Einstein et Niels Bohr, compte au nombre des chercheurs qui, au début du XX^e siècle, ont jeté les bases de la physique théorique moderne : la physique quantique et la théorie de la relativité. S'il a fait œuvre de chercheur aussi bien que de professeur, sa contribution à la physique tient moins à la formulation de théories nouvelles qu'à l'utilisation de techniques mathématiques de pointe pour résoudre des difficultés techniques de ces théories. Un de ses principaux apports à la physique quantique encore balbutiante aura été la généralisation du modèle de Bohr de l'atome, qui permet de rendre compte de la structure fine des raies spectrales de l'hydrogène (modèle dit de « Bohr-Sommerfeld »). Il a introduit la constante de structure fine α et proposé une théorie des rayons X ; il a raffiné par la physique quantique le modèle de Drude des électrons dans les métaux (modèle de l'électron libre) et a développé en collaboration avec Felix Klein une théorie complète du gyroscope. Sommerfeld aura aussi été l'un des premiers physiciens à accepter et à appliquer la relativité restreinte d'Albert Einstein, ce qui a contribué à la réception de cette formulation nouvelle de l'électromagnétisme. En outre, Sommerfeld s'est intéressé à la lubrification hydrodynamique et a laissé son nom à un nombre sans dimension, le nombre de Sommerfeld, qui mesure l'efficacité des paliers hydrodynamiques. La candidature de Sommerfeld aurait été présentée 81 fois au total pour le prix Nobel, cas unique pour la physique. Il a aussi compté de nombreux futurs Nobel parmi ses collaborateurs et étudiants.

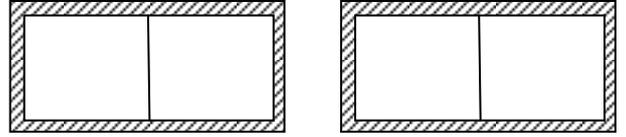
I Notion d'entropie :

1.) Transformations spontanées d'un système isolé

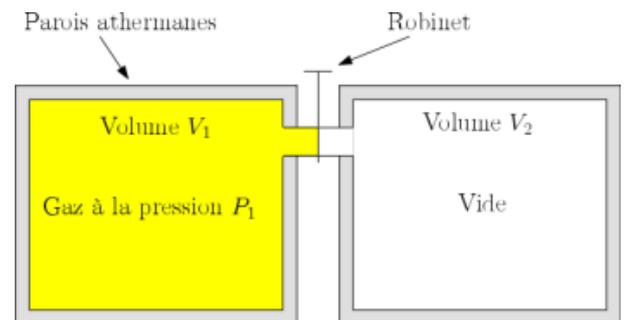
Premier principe : L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours de toute transformation.

N'explique pas pourquoi certaines transformations dites irréversibles, se produisent toujours dans un sens bien déterminé.

Exemples : 1. Transfert thermique



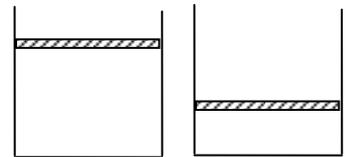
2. Détente de Joule Gay-Lussac



2.) Transformation réversible ou irréversible

Transformation réversible : Il est possible d'en inverser le sens en passant exactement par les mêmes états intermédiaires, par une modification très faible des contraintes extérieures au cours de l'évolution. Chaque état intermédiaire est un état d'équilibre thermodynamique.

Exemple : Système : {n moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}



≠Transformation irréversible : Pour revenir à l'état initial, il faut changer considérablement le milieu extérieur ou le dispositif. On ne peut pas revenir à l'état initial par la même transformation en sens inverse.

Transformation quasistatique : Chaque état intermédiaire est un état d'équilibre interne, le système n'étant pas en équilibre avec l'extérieur. Les variables d'état restent continues au cours de la transformation.

Propriété : Toute transformation réversible est aussi quasistatique.

3.) Le second principe

C'est un principe d'évolution

Pour tout système fermé, évoluant entre deux états EI et EF quelconques, il existe une fonction d'état extensive et non conservative notée S, appelée Entropie (unité : J.K⁻¹) telle que :

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$

où $S_{\text{échangée}}$ est l'entropie d'échange : $S_{\text{échangée}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$

T_{ext} est la température du milieu extérieur, supposée uniforme, en contact avec la surface délimitant le système.

$S_{\text{créée}}$ est l'entropie de création: $S_{\text{créée}} \geq 0$

$S_{\text{créée}} > 0$ si la transformation est irréversible et $S_{\text{créée}} = 0$ si la transformation est réversible.

Pour une transformation infinitésimale : $dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}}$

où $\delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ et $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$

Si, au cours de la transformation, le système reçoit des transferts thermiques Q_i provenant de différentes sources de chaleur (ou thermostats) de température T_i constante : $S_{\text{échangée}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$

Troisième principe (ou Théorème de Nernst)

L'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers 0 lorsque la température thermodynamique tend vers 0 Kelvin.

II Entropie de fluides modèles :

1.) Le gaz parfait

Système {n moles de gaz parfait}

EI : P_1, V_1, T_1

EF : P_2, V_2, T_2

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad \Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \qquad C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

On suppose C_v et C_p constants sur l'intervalle de température considéré, donc γ aussi.

Pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, Lois de Laplace :

$$PV^\gamma = Cste \qquad TV^{\gamma-1} = Cste2 \qquad P^{1-\gamma}T^\gamma = Cste3$$

2.) Phase condensée incompressible indilatable : $V = \text{Cste}$

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \text{ si } C \text{ est constant sur l'intervalle de température. } \quad \Delta S_m = C_m \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad \Delta s = c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

3.) Système diphasé. Entropie de changement d'état

Sous P constante, le changement d'état d'un corps pur se fait à température constante.

Définition : Entropie massique de changement d'état à température T $\Delta s_{I,II}(T) = s_{II}(T) - s_I(T)$
Variation d'entropie massique du corps pur lors du changement d'état I→II, sous la pression d'équilibre P(T).

Entropie molaire de changement d'état : $\Delta S_{mI,II}(T) = S_{mII}(T) - S_{mI}(T)$

Propriété L'entropie massique de changement d'état à la température T s'écrit : $\Delta s_{I,II} = \frac{\Delta h_{I,II}}{T}$

où $\ell_{I,II}(T) = \Delta h_{I,II}$ est l'enthalpie massique de changement d'état.

L'entropie molaire de changement d'état à la température T s'écrit : $\Delta S_{mI,II} = \frac{\Delta H_{mI,II}}{T}$

où $\Delta H_{mI,II}$ est l'enthalpie molaire de changement d'état.

Pour un système diphasé : $\Delta S = m(x_{IIf} - x_{IIi})\Delta s_{I,II}$ ou $\Delta S = n(x_{IIf} - x_{IIi})\Delta S_{mI,II}$

III Exemples de bilans d'entropie

1.) Méthode de calculs

On cherche à déterminer, pour un système subissant une transformation, la variation d'entropie du système ΔS , l'entropie échangée avec le milieu extérieur $S_{\text{échangée}}$, et l'entropie créée par le système $S_{\text{créée}}$.

a. Définir le système étudié: son type (fermé, isolé), son équation d'état
Définir le type de transformation, entre l'état initial et l'état final.

b. Calcul de la variation d'entropie

S est une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. On imagine une transformation réversible entre EI et EF, et on calcule ΔS pour cette transformation.

$$\Delta S = S_{\text{échangée, réversiblement}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

En pratique, on utilise les formules de ΔS données pour les gaz parfaits ou les phases condensées.

c. Entropie échangée : Elle dépend de la transformation envisagée, et se calcule donc sur la transformation réelle.

$$S_{\text{échangée}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

d. Entropie créée : D'après le second principe : $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échangée}}$

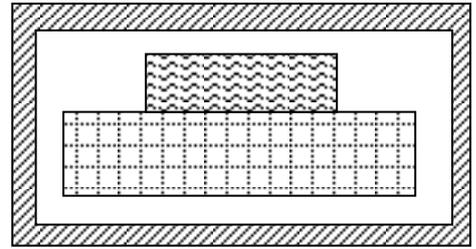
$S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible

$S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation irréversible

$S_{\text{créée}} < 0$ pour une transformation impossible

2.) Phases condensées

a) Contact thermique entre deux solides



Conclusion : Interprétation statistique de l'entropie

La physique statistique permet d'interpréter la notion d'entropie. Considérons pour cela un système isolé. Un macro-état est défini par la donnée des variables d'état P , T , V . Un micro-état est quant à lui défini par la donnée des positions et vitesses de toutes les molécules constituant le système.

En général, à un macro-état correspond un très grand nombre de micro-états (noté Ω , appelé aussi nombre de complexions). L'entropie statistique du système, éventuellement hors équilibre, est définie par la formule de Boltzmann : $S = k_B \ln \Omega$, où $k_B = 1,3810^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Le second principe postule qu'un système isolé, mis hors équilibre, évolue en augmentant son entropie jusqu'à atteindre un état d'équilibre où S est maximale. Ainsi, l'état macroscopique final est celui auquel est associé le plus grand nombre Ω de micro-états.

Remarque : Pour un système isolé, on postule que rien ne différencie les micro-états et qu'ils sont équiprobables : le macro-état final est donc celui qui a la plus grande probabilité d'être réalisé.

Conclusion : Le second principe rend compte de l'évolution irréversible d'un système :

Un système isolé évolue spontanément vers l'état le plus désordonné.

Quand on fait les changements d'état Solide \rightarrow Liquide \rightarrow Gaz, l'entropie molaire augmente. L'état gazeux est l'état le plus désordonné.

Inversement, d'après le troisième principe, l'entropie d'un cristal parfait tend vers 0 quand la température tend vers 0 Kelvin.