

Résumé Thermodynamique. TH3 Deuxième principe

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.

≠ **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.

Exemples : flux de matière (détente de Joule Gay-Lussac) ou de chaleur (contact entre deux corps de température différente), frottements, hystérésis.

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. L'inverse est faux.

Second principe : 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 :

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

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

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

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

Si la transformation est irréversible : $S_{\text{créée}} > 0$

Si la transformation est réversible : $S_{\text{créée}} = 0$ et $T_{\text{ext}} = T$ (équilibre thermique $\forall t$).

$$\text{Pour une transformation infinitésimale : } dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}} \text{ où } \delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \text{ et } \delta S_{\text{créée}} \geq 0$$

Thermostat idéal : subit une transformation isotherme réversible.

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

Pour un système isolé : $S_{\text{échangée}} = 0$ donc $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$

Troisième principe (ou Théorème de Nernst) :

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

$$\text{Gaz Parfait : } \Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad \text{ADMIS et donné.}$$

Il faut savoir passer d'une forme à l'autre.

Pour une transformation adiabatique réversible (= isentropique) : $\Delta S = 0$ (second principe)

Pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait :

$$\text{Lois de Laplace : } PV^\gamma = Cste \quad TV^{\gamma-1} = Cste2 \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = Cste3$$

(N'apprendre que la première forme. Il faut savoir passer d'une forme à l'autre.)

$$\text{Phase condensée (indilatable) incompressible : } \Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \quad \text{ADMIS et donné}$$

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 : $\Delta S_{mI,II}(T) = S_{mII}(T) - S_{mI}(T)$ (variation d'entropie molaire)

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.

Entropie molaire de changement d'état à la température T : $\Delta S_{mI,II} = \frac{\Delta H_{mI,II}}{T}$
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 $\Delta S = n(x_{IIf} - x_{IIi})\Delta S_{mI,II}$

Bilans d'entropie

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

En pratique on utilise les formules de ΔS données pour les gaz parfaits ou les phases condensées, sinon on utilise le second principe

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

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

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

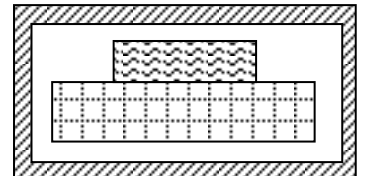
Exemples à connaître :

- contact thermique entre deux solides de températures initiales différentes :

$\Sigma = \{2 \text{ solides}\}$ Transformation adiabatique, à pression extérieure constante.

Calcul de la température finale, ΔS , S_{ech} puis $S_{\text{créée}}$.

Pour $C_1 = C_2 = C$, vérifier le signe de $S_{\text{créée}}$.



- solide dans un lac : $\Sigma = \{\text{solide}\}$ Transformation monotherme monobare. Calcul de ΔS , S_{ech} puis $S_{\text{créée}}$.

Vérifier graphiquement le signe de $S_{\text{créée}}$.

- Détente de Joule Gay-Lussac pour un gaz parfait.

- Détente d'un gaz parfait en contact avec un thermostat (TD)

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.

En général, à un macro-état correspond un très grand nombre Ω de micro-états (appelé aussi nombre de complexions).

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.**