

# Chapitre 04 – Deuxième principe de la thermodynamique

## I) Entropie

### 1) Limites du premier principe

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie, mais il ne permet pas de prédire le sens d'évolution où l'état final. En particulier, certaines transformations ne peuvent pas s'effectuer.

Exemples :

- Une goutte d'encre tombée dans un verre d'eau se diffuse dans toute l'eau, jamais elle ne se re-concentre en un point.
- Deux corps à températures différentes, isolés de l'extérieur, tendent toujours vers la même température.
- Expérience de Joule-Gay-Lussac : le gaz ne reste pas spontanément confiné dans un compartiment.

Définition :

Une transformation **réversible** est une transformation susceptible d'être inversée, en permettant au système de retrouver son état initial en repassant par tous les états intermédiaires antérieurs. Sinon, elle est dite irréversibles.

Le premier principe ne distingue pas les transformations réversibles et irréversibles.

### 2) Interprétation microscopique de l'entropie

L'entropie, notée  $S$ , est une grandeur additivité et extensive qui quantifie le désordre microscopique du système. Un système plus désordonné aura une plus grande entropie.

Définition :

- Lorsque la température augmente, l'entropie augmente du fait de l'agitation thermique qui augmente
- Lors d'un changement de phase solide  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  gaz, l'entropie augmente.

### 3) Expression pour un GP et une PCI

Expressions hors programme et seront redonnées. Variation d'entropie du système au cours d'une transformation 0  $\rightarrow$  1.

Pour un GP :

$$\Delta S = C_V \left[ \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \right] = C_V \left[ \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + (\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \right] = C_V \left[ (1 - \gamma) \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) \right]$$

Pour une PCI :

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

### 4) Entropie de changement d'état

Propriété :

On considère un changement d'état d'un corps pur à  $T$  fixée, donc également à  $P$  fixée. On appelle **entropie de changement d'état**, notée  $\Delta_{1 \rightarrow 2} S$ , l'entropie reçue par le système au cours de la transformation :

$$\text{Corps pur}_{(1)} \rightarrow \text{Corps pur}_{(2)}$$

L'entropie massique de changement d'état vaut :

$$\boxed{\Delta_{1 \rightarrow 2} s = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h}{T}}$$

Interprétation physique :

Lorsque l'on passe d'un état plus ordonné à un état moins ordonné (S  $\rightarrow$  L  $\rightarrow$  G), le système reçoit de l'entropie car son désordre augmente. On a donc bien :  $\Delta_{\text{fus}} s$ ,  $\Delta_{\text{vap}} s$  et  $\Delta_{\text{sub}} s > 0$ .

## II ) Deuxième principe de la thermodynamique

---

### 1) Énoncé

Au cours d'une transformation d'un **système fermé**, la variation d'entropie du système vaut :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \Rightarrow \Delta S = S_e + S_c$$

Avec :

L'**entropie échangée** avec le milieu extérieur de température  $T_{ext}$  :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}} \Rightarrow S_e = \frac{Q}{T_{ext}}$$

Si au cours de la transformation le système est en contact avec plusieurs sources de température, alors :

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

L'**entropie créée** qui est nulle si la transformation est réversible et strictement positive si irréversible.

$$\begin{cases} S_c = 0 & \text{réversible} \\ S_c > 0 & \text{irréversible} \end{cases}$$

Remarques :

- $S$  est une fonction d'état, donc  $\Delta S$  ne dépend pas du chemin suivi.
- $S_e$  et  $S_c$  dépendent du chemin suivi

### 2) Sources d'irréversibilité

Si à l'issu d'un calcul on trouve  $S_c > 0$ , on peut nous demander d'identifier l'origine physique de cette irréversibilité.

Exemples :

- Système non homogène ( $T, P, n$ ), l'évolution naturelle tend à homogénéiser le système.
- Phénomènes dissipatifs : frottements...
- Propriétés du système différentes de celles du milieu extérieur :  $P_{EI} \neq P_{ext}$  ou  $T_{EI} \neq T_{ext}$

Remarque :

Soit un système isolé. On a donc :  $Q = 0$  donc  $S_e = 0$ . Le second principe affirme que :  $\Delta S = S_c \geq 0$ . L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Tous les systèmes tendent naturellement vers leur état le plus désordonné.

### 3) Loi de Laplace

Soit une transformation **adiabatique réversible** d'un **gaz parfait**. Alors, au cours de la transformation :

$$PV^\gamma = cte \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$$

Démonstration :

Transformation adiabatique :  $Q = 0$  donc  $S_e = 0$  ; et réversible :  $S_c = 0$ . Elle est donc isentropique  $\Delta S = 0$ .

Or, pour un GP :

$$\Delta S = C_V \left[ \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \right] = C_V \ln\left(\frac{P_1 V_1^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right)$$

Ainsi,

$$\Delta S = 0 \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_0 V_0^\gamma \Rightarrow PV^\gamma = cte$$

On utilise ensuite l'équation d'état des GP pour obtenir les autres relations :

$$PV^\gamma = cte \Rightarrow \frac{nRT}{V} \times V^\gamma = cte \Rightarrow TV^{\gamma-1} = cte'$$

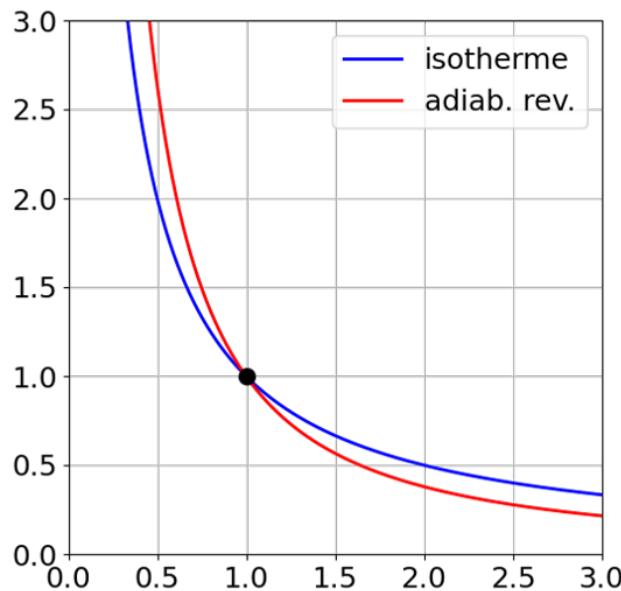
Et,

$$PV^\gamma = cte \Rightarrow P \times \left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = cte \Rightarrow T^\gamma P^{1-\gamma} = cte''$$

Tracé d'une adiabatique réversible dans un diagramme de Clapeyron :

Pour une isotherme :  $P \propto \frac{cte}{V}$

Pour une adiabatique réversible :  $P \propto \frac{cte}{V^\gamma}$  avec  $\gamma > 1$



### III) Applications

TD : exercice « Transformations usuelles »