

Notes de cours du chapitre IV

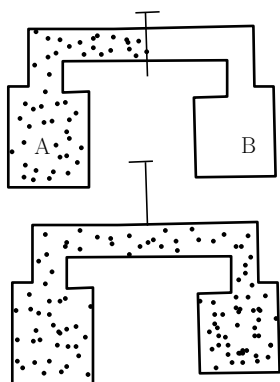
Deuxième Principe de la thermodynamique

Table des matières

| | |
|---|----------|
| IV. Deuxième Principe de la thermodynamique | 1 |
| 1. Introduction | 3 |
| 2. Le second principe de la thermodynamique | 5 |
| 2.1. Énoncé du 2 ^{ième} principe | 5 |
| 2.2. Conséquence du principe | 5 |
| 2.3. Propriétés de S | 6 |
| 3. La variation d'entropie de différentes transformations possibles d'un gaz parfait. | 7 |
| 3.1. Transformation réversible isotherme | 7 |
| 3.2. Transformation réversible isochore | 7 |
| 3.3. Transformation réversible isobare | 8 |
| 3.4. Transformation réversible adiabatique | 8 |
| 3.5. Au cours d'un changement d'état | 8 |
| 3.6. Nouvelles expressions de l'entropie | 9 |
| 4. La variation d'entropie d'un Phase condensée (liquide ou solide) | 12 |
| 5. Méthode de calcul d'entropie créée | 12 |
| 5.1. Exemples de calcul d'entropie créée | 12 |
| 6. Diagramme entropique (T, S) | 16 |
| 7. Interprétation statistique de l'entropie | 17 |

1 Introduction

- Le premier principe ne peut pas prévoir le sens de la transformation et n'explique pas les transformations spontanées. Une transformation spontanée est une transformation qui a une tendance naturelle à se produire. Par exemple, le passage de la chaleur du corps chaud en contact du corps froid est une transformation spontanée. De même qu'un gaz va diffuser spontanément d'un récipient à un autre après ouverture du robinet de séparation pour occuper tout l'espace qui lui est offert (figure ci-dessous).
- Le premier principe n'impose aucune restriction quant au sens dans lequel la chaleur est transmise ou le travail effectué. Par exemple, une tasse de café chaud se refroidit naturellement. Le premier principe prédit que la quantité de chaleur cédée par la tasse est égale à la quantité de chaleur gagnée par le milieu extérieur. Toutefois, on n'observe jamais la tasse de café chaud se réchauffer d'elle-même. Pourtant, cette évolution inverse ne transgresse pas le premier principe.
- Pour permettre de prévoir dans quel sens se fera l'évolution d'un système thermodynamique, il est donc nécessaire de disposer d'un principe d'évolution : c'est le deuxième



principe de la thermodynamique. C'est un postulat basé sur des observations expérimentales.

2 Le second principe de la thermodynamique

2.1 Énoncé du 2^{ème} principe

A tout système fermé, on associe une fonction d'état appelée entropie S dont la variation au cours d'une transformation élémentaire est

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

avec

- δS_e = variation de l'entropie due aux échanges thermiques entre le système et le milieu extérieur \rightarrow

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T_e}$$

où δQ est la quantité élémentaire de chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur. T_e est la température de la frontière du système.

- δS_c = variation de l'entropie due à la transformation produite par les processus irréversibles internes au système. ($\delta S_c \geq 0$, jamais < 0)
 - $\delta S_c = 0$ pour les transformations réversibles.
 - $\delta S_c > 0$ pour les transformations irréversibles.
- Pour une transformation finie :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

avec

$$S_e = \int_1^2 \delta S_e = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_e}, \quad S_c = \int_1^2 \delta S_c$$

2.2 Conséquence du principe

Pour un système isolé :

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dS = \delta S_c \Rightarrow \Delta S = S_c = S_2 - S_1 \geq 0 \quad \text{car} \quad \delta S_c \geq 0$$

Donc : l'entropie d'un système isolé \nearrow au cours d'une transformation irréversible ($\Delta S > 0$) et reste constante au cours d'une transformation réversible ($\Delta S = 0$)

\Rightarrow

Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation de l'entropie totale de l'univers (puisque l'univers = système + extérieur est un système isolé)

2.3 Propriétés de S

- S est un grandeur extensive (additive) et son unité est : $J.K^{-1} \Rightarrow$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}}$$

- L'entropie S est une fonction d'état et, comme toutes les fonctions d'état, sa valeur ne dépend que de l'état du système. Par conséquent, la variation d'entropie entre deux états ΔS est indépendante du parcours suivi, que l'évolution soit réversible ou irréversible (voir la figure (fig 2)).
- Même dans le cas où la transformation est irréversible, la variation d'entropie du système doit être déterminée en effectuant l'intégrale $\delta Q/T$ le long d'un parcours imaginaire et réversible entre les états initial et final. \Rightarrow

$$\delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

- L'entropie peut être exprimée en fonction de seulement 2 des trois variables thermodynamiques, (P, V) , (T, P) ou (T, V) .

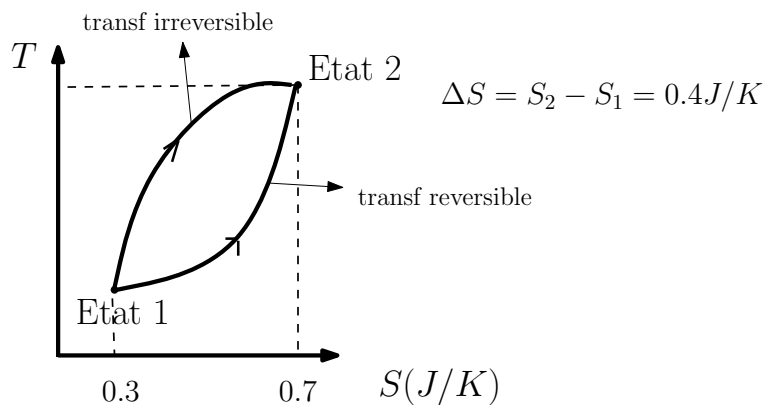


Fig2

3 La variation d'entropie de différentes transformations possibles d'un gaz parfait.

On peut calculer l'entropie d'un système thermodynamique selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse.

3.1 Transformation réversible isotherme

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{rev} = \frac{Q}{T}$$

$$\text{A } T = Cste \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$W = - \int_1^2 P dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Donc

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \Rightarrow \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\boxed{\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)}$$

3.2 Transformation réversible isochore

$$\text{A } V = Cste \rightarrow \delta Q = nC_V dT$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\text{Si } C_V = Cste \Rightarrow$$

$$\Delta S = \Delta S = nC_V \int_1^2 \frac{dT}{T} = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\boxed{\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)}$$

3.3 Transformation réversible isobare

$$\text{A } P = \text{Cste} \rightarrow \delta Q = nC_P dT$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 nC_P \frac{dT}{T}$$

Si $C_P = \text{Cste} \Rightarrow$

$$\Delta S = \Delta S = nC_P \int_1^2 \frac{dT}{T} = nC_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\Delta S = nC_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

3.4 Transformation réversible adiabatique

$$\delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$$\Delta S = 0$$

Les transformations adiabatiques et réversibles se font donc à entropie constante et sont qualifiées d'isentropiques.

3.5 Au cours d'un changement d'état

La quantité de chaleur qui accompagne un changement d'état physique de matière (à pression constante) est la chaleur latente.

Donc

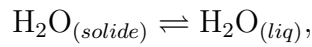
$$Q = \Delta H$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

avec ΔH : Chaleur latente de Vaporisation, fusion ou sublimation.

T : Température du changement d'état physique de matière.

ex



$$\Delta S_{sys} = \frac{\Delta H_{fus}}{T} = \frac{1440}{273} = 5.27 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{fus} = 1440 \text{ cal.mol}^{-1}$$

3.6 Nouvelles expressions de l'entropie

L'entropie peut être également exprimée en fonction de seulement 2 des trois variables thermodynamiques, (T, V) , (T, P) ou (V, P) .

a- Entropie en fonction des variables T et V

Selon le premier principe de la thermodynamique

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$$

Selon le deuxième principe de la thermodynamique

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

⇒

$$dU = TdS - PdV$$

$$nC_V dT = TdS - PdV$$

Donc

$$nC_V dT = TdS - nRT \frac{dV}{V}$$

⇒

| | |
|--|--------|
| $dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$ | (IV.1) |
|--|--------|

$$\Delta S = \int_1^2 dS = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

b- Entropie en fonction des variables T et P

Selon le deuxième principe de la thermodynamique

$$dH = dU + d(PV)$$

⇒

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Or $dU = TdS - PdV$ ⇒

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

⇒

$$dH = TdS + VdP$$

$$dH = TdS + \frac{nRT}{P}dP$$

⇒

| | |
|--|--------|
| $dS = nC_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$ | (IV.2) |
|--|--------|

$$\Delta S = \int_1^2 dS = nC_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

c- Entropie en fonction des variables V et P

On a $dS = (IV.1) = (IV.2)$

⇒

$$nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nC_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$R \frac{dV}{V} = \underbrace{(C_P - C_V)}_{=R} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

⇒

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \tag{IV.3}$$

Remplaçant (IV.3) dans (IV.1) \Rightarrow

$$\begin{aligned}dS &= nC_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + nR \frac{dV}{V} \\&= nC_V \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dP}{P} + nC_P \frac{dV}{V} - nC_V \frac{dV}{V} \\&= nC_V \frac{dP}{P} + nC_P \frac{dV}{V}\end{aligned}$$

$$dS = nC_V \frac{dP}{P} + nC_P \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = nC_V \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + nC_P \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

4 La variation d'entropie d'un Phase condensée (liquide ou solide)

Pour un système incompressible et indilatable ($V = V_0 = cte$) de capacité calorifique C , nous avons

$$\delta Q = C dT$$

L'application du premier principe sur le système donne

$$dU = dH = C dT$$

$$dS = C \frac{dT}{T}$$

\Rightarrow

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

5 Méthode de calcul d'entropie créée

D'après le second principe : S est une fonction d'état, donc la variation d'entropie ΔS du système au cours d'une transformation irréversible sera la même que celle de la transformation réversible évoluant du même état initial et final. \Rightarrow On calcule donc ΔS pour une transformation partant du même état initial 1 et aboutissant au même état final 2 mais suivant un chemin réversible. On calcule ensuite l'entropie d'échange $S_e = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_e}$ sur le chemin réellement suivi (chemin irréversible). On utilise finalement le 2^{ième} principe de la thermodynamique pour calculer entropie de création S_c :

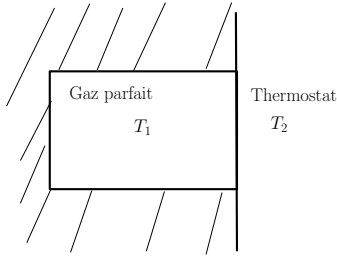
$$S_c = \Delta S - S_e$$

5.1 Exemples de calcul d'entropie créée

a- Chauffage isochore irréversible

Une source de chaleur (appelée également thermostat) qui chauffe un gaz parfait à partir de T_1 est à la température de T_2 .

Un thermostat est un système fermé capable de fournir de la chaleur sans travail et sans que sa température T varie.



$$\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Le deuxième principe $\rightarrow \Delta S = S_e + S_c$ et $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_e}$.
 Ici le gaz parfait est en contact avec un thermostat à $T_2 \rightarrow T_e = T_2$

$$S_e = \int \frac{\delta Q_{irr}}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int \delta Q = \frac{Q_{irr}}{T_2}$$

Le premier principe \rightarrow

$$\Delta U = \underbrace{W_{irr}}_{=0} + Q_{irr} = Q = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$$

d'où

$$Q_{irr} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$$

$$S_e = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} \right)$$

$$\begin{aligned} S_c &= \Delta S - S_e \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \right) \end{aligned}$$

b- Transformation isotherme irréversible

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Le deuxième principe $\rightarrow \Delta S = S_e + S_c$ et $S_e = \int \frac{\delta Q_{irr}}{T_e}$.
 Ici $\rightarrow T_e = T$

$$S_e = \int \frac{\delta Q_{irr}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q_{irr} = \frac{Q_{irr}}{T}$$

Le premier principe \rightarrow

$$\Delta U = W_{irr} + Q_{irr} = 0$$

d'où

$$Q_{irr} = -W_{irr} = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

$$S_e = -\frac{P_{ext}(V_2 - V_1)}{T}$$

$$\begin{aligned} S_c &= \Delta S - S_e \\ &= nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{P_{ext}(V_2 - V_1)}{T} \end{aligned}$$

c- Transformation adiabatique irréversible

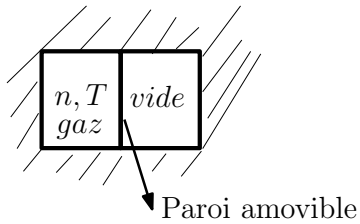
Pour transformation adiabatique irréversible, il n'est pas possible de trouver une transformation de même nature conduisant au même état final à partir du même état initial. Puisque pour une transformation adiabatique irréversible, le seconde principe conduit à $\Delta S = S_c > 0$ ($S_e = 0$), alors que suivant le chemin réversible $\Delta S = 0$. C'est pourquoi le calcul de ΔS dans le cas de la transformation adiabatique irréversible se fait suivant deux chemins intermédiaires réversibles.

De l'eq IV.2 $\rightarrow \Delta S = nC_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$

$$S_e = 0$$

$$\begin{aligned} S_c &= \Delta S - S_e \\ &= \Delta S \end{aligned}$$

$$S_c = \Delta S = nC_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$



d- Détente de Joule Gay Lussac (transf isotherme avec $V_2 = 2V_1$, $T_2 = T_1 = T$)

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln 2$$

Le premier principe \rightarrow

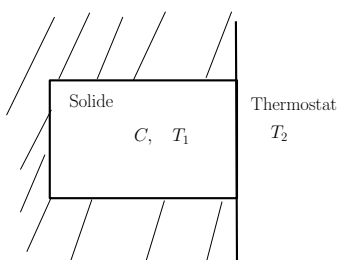
$$\Delta U = \underbrace{W}_{=0, \text{ puisque } P_{ext} = 0} + Q = 0 \rightarrow Q = 0$$

d'où

$$S_e = 0$$

$$S_c = \Delta S - S_e = nR \ln 2$$

e- Solide en contact avec un thermostat



$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Le premier principe \rightarrow

$$\Delta U = \underbrace{W}_{=0} + Q_{irr} = C(T_2 - T_1)$$

D'où

$$Q_{irr} = C(T_2 - T_1)$$

⇒

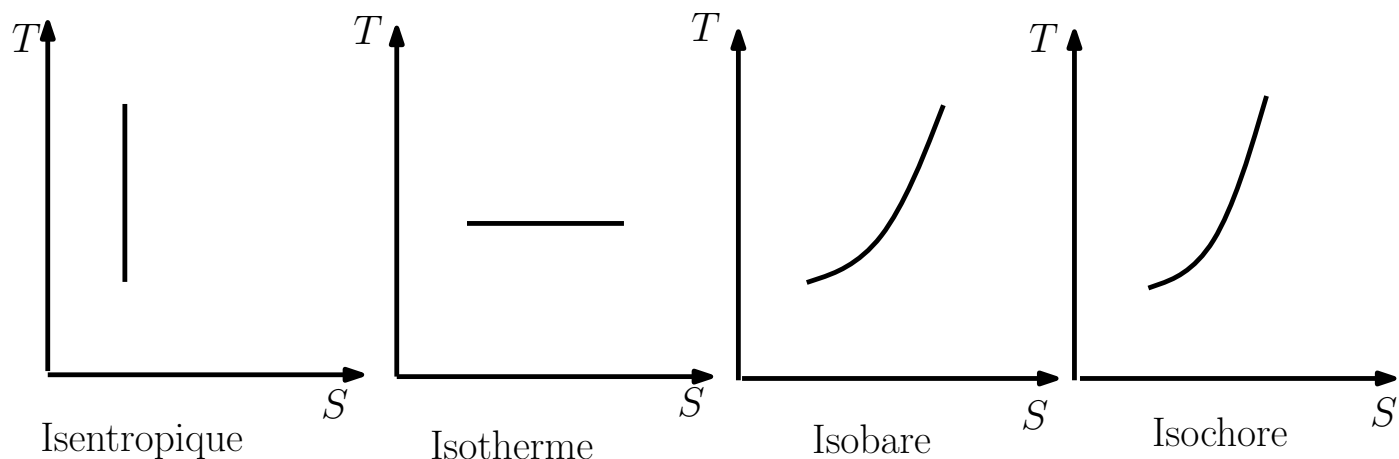
$$S_e = \int \frac{\delta Q_{irr}}{T_e} = \frac{1}{T_2} \int \delta Q_{irr} = \frac{Q_{irr}}{T_2} = \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$\begin{aligned} S_c &= \Delta S - S_e \\ &= C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2} \end{aligned}$$

6 Diagramme entropique (T, S)

Le diagramme entropique est très utile pour représenter les transformations usuelles. Il faut tracer T en fonction de S (on peut faire le parallèle avec le diagramme de Clapeyron en se rappelant que l'on trace une variable intensive en fonction d'une variable extensive).

Voici les diagrammes (T, S) associées aux transformations usuelles du gaz parfait :



7 Interprétation statistique de l'entropie

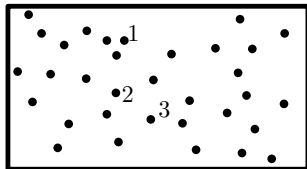
L'entropie microscopiquement est défini par

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

où Ω est le nombre d'états microscopiques accessibles correspondant à un état macroscopique du système et $k_B = 1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ désigne la constante de Boltzmann.

L'entropie d'un système mesure ainsi l'état de désordre moléculaire de ce système. Plus l'entropie du système augmente, plus le désordre moléculaire du système augmente, plus l'agitation moléculaire augmente.

Calculons à titre d'exemple le nombre d'état microscopique pour un gaz parfait, composé de N particules.



Gaz Parfait

Le nombre d'états que peut prendre chaque particule est g , tel que :

$$g = A \times B$$

avec

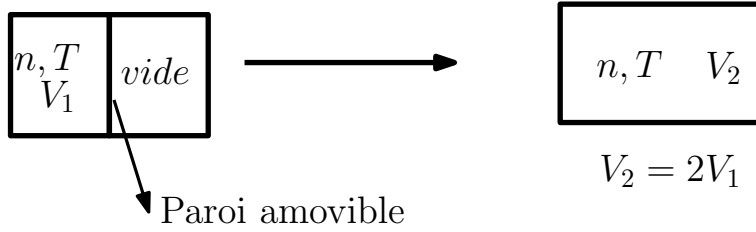
A = nombre de position que peut prendre la particule.

B = nombre de quantité de mouvement que peut prendre la particule

⇒ Le nombre d'états que peuvent prendre les N particules est alors

$$\Omega = \underbrace{g \times g \times g \dots \times g}_{N \text{ fois}} = g^N$$

Calculons la variation d'entropie de la Détente de Joule Gay lussac en utilisant la définition statistique de l'entropie :



$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \Omega_2 - k_B \ln \Omega_1 = k_B \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right)$$

$$\Omega_1 = \underbrace{g \times g \times g \dots \times g}_{N \text{ fois}} = g^N$$

$$\Omega_2 = \underbrace{2g \times 2g \times 2g \dots \times 2g}_{N \text{ fois}} = 2^N g^N$$

\Rightarrow

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{2^N g^N}{g^N} \right) = N k_B \ln 2$$

Compte tenu de la définition de la constante de Boltzmann :

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad (\text{où } N_A \text{ est le nombre d'Avogadro})$$

\Rightarrow

$$\Delta S = nR \ln 2$$

Cette expression est compatible avec l'expression trouvée précédemment en utilisant la définition thermodynamique de l'entropie.