

Chap.3 : 2<sup>nd</sup> Principe de la thermodynamique**1. Introduction.****1.1. Insuffisance du 1<sup>er</sup> principe.**

Le 1<sup>er</sup> principe vu au chapitre précédent est le principe de conservation de l'énergie. Il est cependant insuffisant car il ne donne pas d'information sur le sens de la transformation.

Si on prend l'exemple des deux briques ayant des températures différentes que l'on assemble et isole de l'extérieur, le 1<sup>er</sup> principe nous donne la température finale des deux briques mais il ne nous dit pas que l'évolution ne peut se faire que dans un sens. En effet si on imagine deux briques ayant la même température, que l'on sépare, le 1<sup>er</sup> principe ne nous dit pas qu'elles ne peuvent pas spontanément prendre des températures différentes. Dans ce cas, le 1<sup>er</sup> principe ne prend pas en compte le fait que l'énergie thermique ne va que de la brique la plus chaude vers la brique la plus froide.

Le 2<sup>nd</sup> principe va nous permettre de prendre en compte les irréversibilités des transformations.

**Rappels : les causes d'irréversibilités :**

- Phénomènes de diffusion (de particules, thermiques et de quantité de mouvements ou viscosité)
- Frottements secs ou fluides.
- Inélasticité (exemple du ressort ou du parechoc trop déformés)
- Les inhomogénéités du système (ex : pression ou température non définies),
- Les réactions chimiques.

**1.2. Sources de chaleur et sources mécaniques.****Définition**

---

Une **source de chaleur** est définie comme un système fermé qui n'échange de l'énergie avec l'extérieur que sous forme de transfert thermique.

---

Exemples de sources de chaleur :

- Brique chaude que l'on plonge dans un bain froid
- Bouteille d'eau fermée
- Mélange d'eau et de glace

**Définition**

---

Un **thermostat** est une source de chaleur dont la température est constante.

---

**N.B.**

- Exemples de thermostats :
  - Mélange liquide/solide (eau/glace par exemple)
  - Océan ou atmosphère (leur taille fait que leur température ne varie quasi pas)

**Propriété**

---

Un **thermostat** échange de l'énergie thermique avec l'extérieur de façon réversible.

---

**2. Enoncé du 2<sup>nd</sup> principe.**

Chap.3 : 2<sup>nd</sup> Principe de la thermodynamique2.1. Enoncé sous forme intégrée du 2<sup>nd</sup> principe.Enoncé

Le second principe postule l'existence d'une fonction d'état extensive  $S$ , définie entre états d'équilibre  $A$  et  $B$  par :

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = S_{A \rightarrow B}^e + S_{A \rightarrow B}^c$$

Avec :  $S_{A \rightarrow B}^e = \int_A^B \frac{\delta Q_e}{T_e} =$  entropie d'échange

$S_{A \rightarrow B}^c =$  entropie de création telle que :

Si la transformation de  $A$  à  $B$  est réversible  $S_{A \rightarrow B}^c = 0$

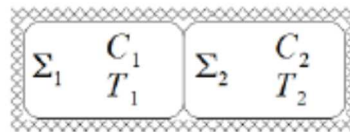
Si la transformation de  $A$  à  $B$  est irréversible  $S_{A \rightarrow B}^c > 0$

N.B.

- $[S] = J.K^{-1}$
- Si on a deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ ,  $S$  est une fonction d'état extensive, on a alors :

$$\Delta S_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2 A \rightarrow B} = \Delta S_{\Sigma_1 A \rightarrow B} + \Delta S_{\Sigma_2 A \rightarrow B}$$

- $\delta Q_e =$  transferts thermiques élémentaires reçues de la part de la ou les source(s) extérieure(s) de chaleur.
- $T_e =$  température(s) à l'interface entre le système et la ou les source(s) extérieures.
- Par exemple dans le cas de deux briques accolées :



On a :  $S_{\Sigma_{1i \rightarrow f}}^e = \int_A^B \frac{\delta Q_1}{T_e}$  et  $S_{\Sigma_{2i \rightarrow f}}^e = \int_A^B \frac{\delta Q_2}{T_e}$  avec  $T_e =$  température au niveau de la zone de contact

entre les deux briques. Au cours de la transformation on a  $T_e \neq T_1$  et  $T_e \neq T_2$  où  $T_1$  et  $T_2$  sont les températures des briques  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ , températures qui tendent vers la température finale

$$T_f = \frac{C_1 \cdot T_1 + C_2 \cdot T_2}{C_1 + C_2}.$$

On a de plus  $S_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2 i \rightarrow f}^e = 0$  car le système  $\Sigma_1 \cup \Sigma_2$  est isolé thermiquement de l'extérieur. On aura alors  $\Delta S_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2 A \rightarrow B} = S_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2 A \rightarrow B}^c \geq 0$ .

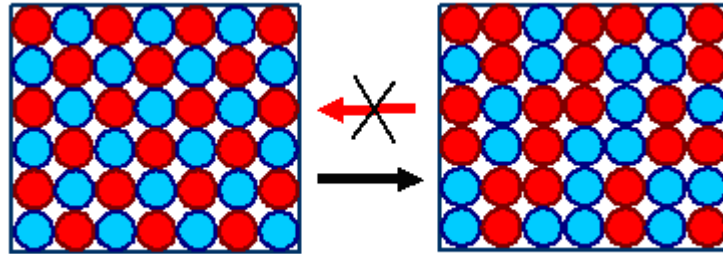
- On peut généraliser la relation précédente :  $\Delta S_{isolé} \geq 0$ , c'est-à-dire que l'entropie d'un système isolé ne peut que croître!!
- Le calcul de l'entropie de création permet de savoir si une transformation est réversible ou pas et de quantifier son irréversibilité.
- Physiquement, l'entropie est une mesure du désordre du système, de son état de désorganisation.

Propriété

L'entropie d'un système fermé et isolé thermiquement hors équilibre ne peut que croître. Elle atteint son maximum lorsque l'équilibre est établi.

N.B.

- On peut illustrer cette propriété par l'évolution spontanée d'un mélange de billes initialement ordonné. Ce mélange avec de l'agitation tend vers un niveau de désordre maximum et ne revient pas à l'état initial bien ordonné :

Chap.3 : 2<sup>nd</sup> Principe de la thermodynamique2.2. Enoncé différentielle du 2<sup>nd</sup> principe.Enoncé

Le second principe postule l'existence d'une fonction d'état extensive  $S$ , définie pour une transformation élémentaire par :

$$dS = \delta S^e + \delta S^c$$

Avec :  $\delta S^e = \frac{\delta Q_e}{T_e}$  = entropie d'échange

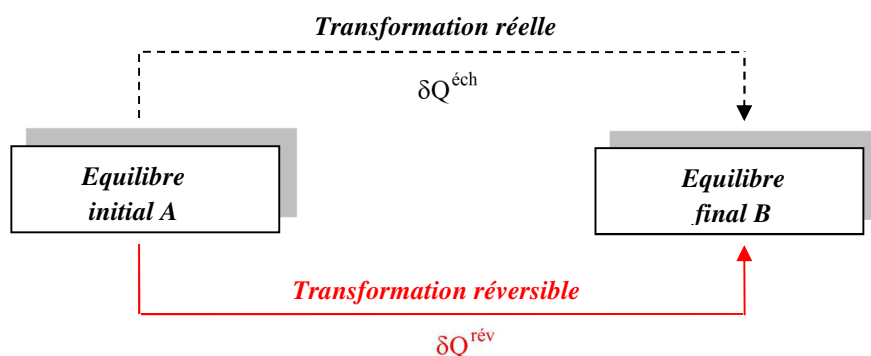
$\delta S^c$  = entropie de création telle que :

Si la transformation élémentaire est réversible  $\delta S^c = 0$

Si la transformation élémentaire est irréversible  $\delta S^c > 0$

N.B.

- $[S] = J.K^{-1}$
- Les entropies d'échange et de création ne sont pas des fonctions d'état.
- On utilise le terme '' $\delta$ '' et non '' $d$ '' pour l'entropie d'échange et de création, pour la même raison que pour  $\delta W$  et  $\delta Q$  car ce ne sont pas des petites variations mais des petites quantités.
- $S$  est une fonction d'état, sa variation est donc indépendante du chemin suivi. Pour qu'interviennent dans l'expression analytique du second principe la température  $T$  du système et non pas la température à la frontière  $T_e$ , il est possible d'associer à la transformation réelle irréversible une transformation réversible admettant même état initial et même état final :



Le second principe entraîne donc :  $dS = \frac{\delta Q_e}{T_e} + \delta S^c = \frac{\delta Q^{rév}}{T}$

Ainsi :

$$\boxed{\delta Q^{rév} = T dS}$$

**Attention** : pour une évolution adiabatique  $\delta Q^{éch} = 0$  mais  $\delta Q^{rév} \neq 0$

- Une transformation **adiabatique réversible** est dite **isentropique**. En effet si la transformation est adiabatique alors  $\delta S^e = 0$ , si elle est réversible alors  $\delta S^c = 0$  on a bien une transformation pour laquelle  $dS = 0$ .

**3. Identités thermodynamiques****3.1. Identité thermodynamique relative à l'énergie interne.****Enoncé**


---

1<sup>ère</sup> identité thermodynamique :

$$dU = T.dS - P.dV$$


---

N.B.

- **Justification de l'expression :**

1<sup>er</sup> principe pour une transformation réversible :  $dU = \delta Q + \delta W$

avec :  $\delta W = -P.dV$

si la transformation est réversible alors  $dS = \frac{\delta Q_e}{T_e}$  avec  $\delta Q_e = \delta Q$  et  $T_e = T$  car si la

transformation est réversible la température est homogène. On a donc  $\delta Q = T.dS$ .

On retrouve bien l'expression proposée :  $dU = T.dS - P.dV$ .

- L'expression est valable même si la transformation n'est pas réversible car on peut toujours imaginer un chemin réversible pour l'évolution du système partant du même état initial et arrivant au même état final.
- Si la transformation met en jeu d'autres formes de travail  $\delta W^*$ , on peut généraliser l'expression de la façon suivante :  $dU = T.dS - P.dV + \delta W^*$

**3.2. Identité thermodynamique relative à l'enthalpie.****Enoncé**


---

2<sup>nde</sup> identité thermodynamique :

$$dH = T.dS + V.dP$$


---

N.B.

- **Justification de l'expression :**

On a  $H = U + P.V$ , donc  $dH = dU + d(P.V) = T.dS - P.dV + P.dV + V.dP = T.dS + V.dP$ .

- Pour la même raison que la 1<sup>ère</sup> identité thermodynamique, l'expression est valable même si la transformation n'est pas réversible car on peut toujours imaginer un chemin réversible pour l'évolution du système partant du même état initial et arrivant au même état final.
- Si la transformation met en jeu d'autres formes de travail  $\delta W^*$ , on peut généraliser l'expression de la façon suivante :  $dU = T.dS + V.dP + \delta W^*$

Chap.3 : 2<sup>nd</sup> Principe de la thermodynamique**4. Exemples d'expression de la variation d'entropie.****4.1. Variations d'entropie du gaz parfait en variables (T, V).**

Considérons  $n$  moles de gaz parfait initialement dans l'état 1 qui subit une transformation l'amenant dans l'état 2 :

$$\text{On a : } dU = T.dS - P.dV \text{ soit } dS = \frac{dU}{T} + \frac{P.dV}{T}$$

$$\text{Avec } dU = \frac{n.R}{\gamma-1}.dT \text{ et } P.V = n.R.T \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{n.R}{V}$$

$$\text{On a donc } dS = \frac{n.R}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} + n.R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\text{D'où } \Delta S_{GP_{1 \rightarrow 2}} = S_2 - S_1 = \frac{n.R}{\gamma-1} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n.R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Soit encore :

$$\Delta S_{GP_{1 \rightarrow 2}} = S_2 - S_1 = \frac{n.R}{\gamma-1} \cdot \ln\left(\frac{T_2 \cdot V_2^{\gamma-1}}{T_1 \cdot V_1^{\gamma-1}}\right)$$

**4.2. Variations d'entropie du gaz parfait en variables (T, P) et (P, V).**

De façon analogue au paragraphe précédent, on peut montrer que l'on a :

$$\Delta S_{GP_{1 \rightarrow 2}} = S_2 - S_1 = \frac{n.R.\gamma}{\gamma-1} \cdot \ln\left(\frac{T_2 \cdot P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_1 \cdot P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}\right)$$

$$\Delta S_{GP_{1 \rightarrow 2}} = S_2 - S_1 = \frac{n.R}{\gamma-1} \cdot \ln\left(\frac{P_2 \cdot V_2^{\gamma}}{P_1 \cdot V_1^{\gamma}}\right)$$

**4.3. Seconde démonstration de la loi de Laplace.**

Pour une évolution adiabatique réversible où seul le travail des forces de pression intervient, l'entropie est constante, on a donc à partir des relations trouvées aux deux paragraphes précédents les relations démontrées dans le chapitre sur le 1<sup>er</sup> principe :

$$P.V^{\gamma} = Cste$$

$$P^{1-\gamma} T^{\gamma} = Cste$$

$$T.V^{\gamma-1} = Cste$$

**Chap.3 : 2<sup>nd</sup> Principe de la thermodynamique****4.4. Variations d'entropie d'une phase condensée.**

Pour une phase condensée, le volume est quasi constant, on a donc :  $V = V_0 = \text{cte}$ .

On a vu que le 1<sup>er</sup> principe s'écrit :  $dU \approx \delta Q \approx C.dT$

Pour une transformation réversible, on a donc  $dU \approx T.dS = C.dT \Rightarrow dS = C.\frac{dT}{T}$

Soit en intégrant entre un état initial caractérisé par la température  $T_1$  et un état final caractérisé par la température  $T_2$  :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = C.\ln\left[\frac{T_2}{T_1}\right]$$

**4.5. Variations d'entropie d'un thermostat.**

Considérons un thermostat de température  $T_S$ . Il échange de l'énergie de façon réversible avec l'extérieur, on a donc  $dS = \frac{\delta Q_e}{T_e}$ . Le thermostat impose la température de l'interface, on a donc

$T_e = T_S$  et  $\delta Q_e = -\delta Q_{\text{extérieur}}$ .

$$\text{On a donc } dS = -\frac{\delta Q_{\text{extérieur}}}{T_S} \Rightarrow \Delta S_{\text{thermostat}} = \int_i^f -\frac{\delta Q_{\text{extérieur}}}{T_S} = -\frac{1}{T_S} \int_i^f \delta Q_{\text{extérieur}} = -\frac{Q_{\text{extérieur}}}{T_S}$$

On a donc

$$\Delta S_{\text{thermostat}} = -\frac{Q_{\text{extérieur}}}{T_S}$$

**5. Troisième principe de la thermodynamique.****Enoncé**


---

L'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers zéro lorsque la température thermodynamique  $T$  tend vers le zéro absolu.

---

**N.B.**

- Le troisième principe permet d'affirmer qu'une valeur d'entropie est absolue, il n'existe pas de constante additive arbitraire.