

## I. Introduction

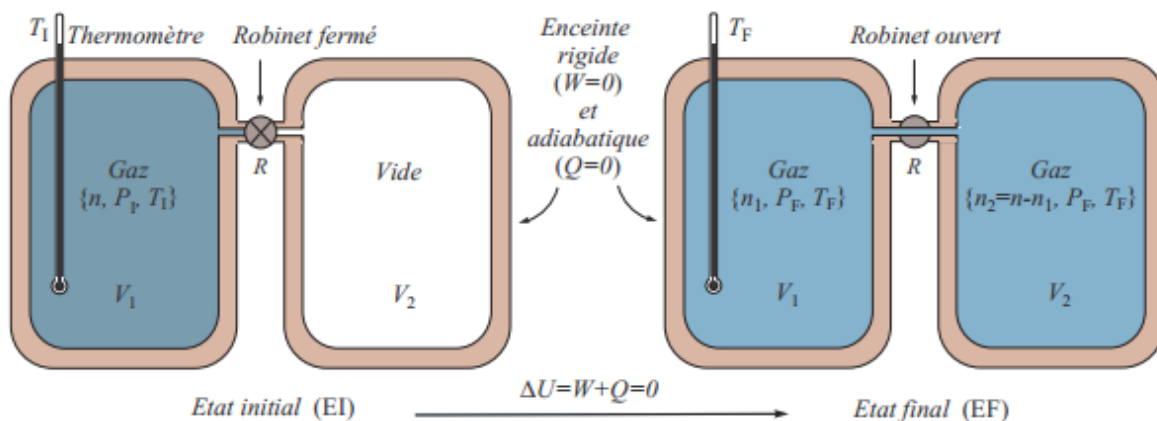
### I.1. Nécessité d'un second principe

• **Rappel:** Le premier principe a postulé l'existence d'une fonction d'état, l'énergie interne, qui reste constante au cours d'une transformation d'un système isolé. Il s'agit d'un principe de conservation (cas où  $\Delta E_{\text{CM}} = 0\text{J}$ ).

• Pour un système isolé évoluant d'un état 1 à un état 2:

Si on s'intéresse à des transformations naturelles on se rend compte qu'elles se font toujours dans un sens bien déterminé. Le premier principe ne permet donc pas de l'expliquer.

**Exemples:** - Détente dans le vide (détente de Joule Gay Lussac): le premier principe n'interdit pas qu'au cours de leur mouvement les particules retournent toutes dans le premier récipient. Expérimentalement une telle situation ne se produit jamais.



- Un corps chaud se refroidit au contact d'un corps plus froid; le contraire ne se produit jamais spontanément.

**Propriétés des phénomènes naturels ( c'est-à-dire spontanés ):**

**Le phénomène observé à partir d'une transformation naturelle en changeant le sens d'écoulement du temps ne se produit jamais: il est non naturel.**

Les phénomènes naturels sont irréversibles.

• Il est donc nécessaire d'introduire un principe d'évolution permettant de savoir si un système pouvant exister dans les états 1 et 2, évolue spontanément de l'état 1 vers l'état 2 ou de 2 vers 1. C'est pourquoi le second principe postule l'existence d'une nouvelle fonction d'état, appelée entropie,  $S$ , dont la variation renseigne sur le sens d'évolution du système.

### I.2. Rappels

Nous allons voir que le second principe fait jouer un rôle particulier aux transformations réversibles.

#### I.2.1. Transformations réversibles

• **Définition :** transformation telle qu'on puisse réaliser exactement la transformation inverse. Il s'agit d'une suite continue d'états infiniment voisins d'états d'équilibres internes et externes du système. ( critère = crédibilité du film passé à l'envers ).

• **Remarque**

- Les transformations réelles sont toujours irréversibles:

-

-

### I.2.2. Principales causes d'irréversibilité

- Les échanges de travail : Lorsque les forces mises en jeu ne sont pas conservatives, c'est-à-dire lorsqu'elles ne dérivent pas d'une énergie potentielle, l'énergie mécanique du système n'est donc pas une constante.

Exemples :

→ Les frottements :

Donc lorsqu'il y a frottement la transformation est nécessairement irréversible puisqu'il est alors impossible d'inverser le sens des échanges ( que le déplacement se fasse dans un sens ou dans l'autre, s'il y a frottement il y aura toujours une perte d'énergie pour le système).

→ L'effet joule

- Echanges thermiques:

- Expérience: pour qu'un échange de chaleur se produise, il faut que les systèmes soient à des températures différentes.

- Transformation limite:

- Diffusion moléculaire: c'est-à-dire mélange homogène de corps par simple mise en contact (ex.: 2 liquides, 2 gaz, dissolution d'un solide dans un liquide...)

Il est très difficile de réaliser un mélange réversible: quel paramètre faire varier infiniment peu pour que les constituants du mélange se séparent?

Les mêmes raisonnements peuvent être appliqués aux détenteurs irréversibles de gaz ( détente de Joule Gay-Lussac, ou Joule Thomson), à la vaporisation d'un liquide ou à la sublimation d'un solide dans un récipient initialement vide.

- Réactions chimiques:

- Expérience:

- Transformation limite:

## II. Le second principe de la thermodynamique

### II.1. Enoncé

Pour tout système, il existe une fonction d'état, appelée entropie, notée  $S$ , possédant les propriétés suivantes :

- l'entropie est une grandeur extensive additive;
- lors d'une transformation finie du système, l'entropie peut varier:
  - par suite d'échange de chaleur ou de matière avec l'extérieur
  - par création à l'intérieur du système à la suite de phénomènes irréversibles.

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

- Au cours d'une transformation entre 2 états A et B d'un système fermé, en contact thermique avec diverses sources à la température  $T_S$  :  $S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_S}$

$Q$  = chaleur reçue par le système de la part de la source à la température  $T_S$ .

- Au cours d'une transformation

$$S_{\text{créée}} \geq 0$$

avec :  $S_{\text{créée}} > 0$  pour une transformation irréversible  
 $S_{\text{créée}} = 0$  pour une transformation réversible

- Remarques

### II.2. Quelques cas

- Cas d'un système isolé.

- Cas d'un système fermé adiabatique

### II.3. Remarque

Comme pour le premier principe il est important à chaque fois de préciser le système sur lequel on travaille ainsi que la transformation.

L'entropie étant une fonction d'état sa variation ne dépendra que des états extrêmes de la transformation :

$$\Delta S = S_F - S_I$$

Par contre tout comme le travail et le transfert thermique dans le premier principe, l'entropie créée  $S_{\text{créée}}$  et l'entropie échangée  $S_{\text{échangée}}$  dépendent du chemin suivi.

Il est important de noter que si l'entropie est une fonction d'état, il n'en est pas de même pour les entropies créées et échangées qui dépendent du chemin suivi.

### III. Entropie d'un échantillon de corps pur

Dans tout ce paragraphe on suppose que le fluide étudié est en équilibre thermodynamique, et que les variations d'entropie sont calculées entre deux états d'équilibre thermodynamique.  
Dans ce chapitre les expressions de la fonction entropie seront données.

#### III.1. Le gaz parfait

Soit un échantillon d'un corps pur à l'état gazeux, assimilé à un gaz parfait de coefficient :  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Système : le gaz parfait

Equation d'état :  $PV = nRT$

→ Variables indépendantes  $T, V$

$$S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$$

→ Variables indépendantes  $T, P$

$$S = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S_0$$

Remarque on peut passer d'une formule à l'autre en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits :

- Transformation isentropique d'un gaz parfait :  $\Delta S = 0$ .

Système : le gaz parfait

Equation d'état :  $PV = nRT$

Transformation : isentropique

EI	$V_I$	EF	$V_F$
	$P_I$		$P_F$
	$T_I$		$T_F$

Isentropique  $S_I = S_F$

#### III.2. Phase condensée incompressible

Soit un corps pur monophasé, liquide ou solide.

Soit  $m$  la masse de l'échantillon et  $c$  sa capacité thermique massique

$$S = S_0 + mc \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

## IV. Entropie d'un système diphasé

### IV.1. Expression de l'entropie pour un système diphasé

Soit un corps pur sous deux phases, on note  $n_1$  le nombre de mole de ce corps sous la phase  $\varphi_1$  et  $n_2$  celui de la phase  $\varphi_2$ .

On note  $s_{m1}$  l'entropie molaire de la phase  $\varphi_1$  et  $s_{m2}$  celle de la phase  $\varphi_2$ .

Comme l'entropie est une grandeur additive on a donc pour le système :

Remarque on peut avoir les mêmes résultats en utilisant les grandeurs massiques.

### IV.2. Entropie de changement d'état

Système : 1 mole de corps pur

Transformation : EI le corps pur est sous la phase  $\varphi_1$   
EF le corps pur est sous la phase  $\varphi_2$

- On appelle entropie molaire de changement d'état  $\Delta_{1 \rightarrow 2} s$  la variation d'entropie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de la phase  $\varphi_1$  à la phase  $\varphi_2$  :  $\Delta_{1 \rightarrow 2} s = s_{m2} - s_{m1}$   
 $\Delta_{1 \rightarrow 2} s$  se mesure en  $\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

On a le même type de résultat en grandeur massique

- Remarque

Les entropies massiques ou molaires de changement d'état ne dépendent que de la température  $T$  puisque la pression est imposée par la condition d'équilibre des deux phases.

- Relation avec l'enthalpie de changement d'état

Système : 1 mole de corps pur

Transformation : EI le corps pur est sous la phase  $\varphi_1$ ,  $P_0$ ,  $T_0$ .  
EF le corps pur est sous la phase  $\varphi_2$ ,  $P_0$ ,  $T_0$ .

La transformation est réalisée en mettant le système en contact, à pression constante  $P_0$ , avec un thermostat à la température  $T_0$ .

## V. Exemples de bilans d'entropie

### V.1. Echanges thermiques

#### V.1.1. Système de dimension fini

On met en contact un solide de capacité thermique  $C_L$  de température initiale  $T_{0L}$  et un solide de capacité thermique  $C_S$  de température initiale  $T_{0S}$ .

Le récipient contenant le système est calorifugé, rigide et de capacité thermique négligeable.

Système : les deux solides

Transformation :

Premier principe :

Second principe :

En remarquant que  $(T_{0L} - T_{0S})^2 > 0$  on en déduit que  $(T_{0L} + T_{0S})^2 > 4T_{0L}T_{0S}$  et donc que  $\Delta S > 0$ .

### V.1.2. Système de dimension fini en contact avec une source

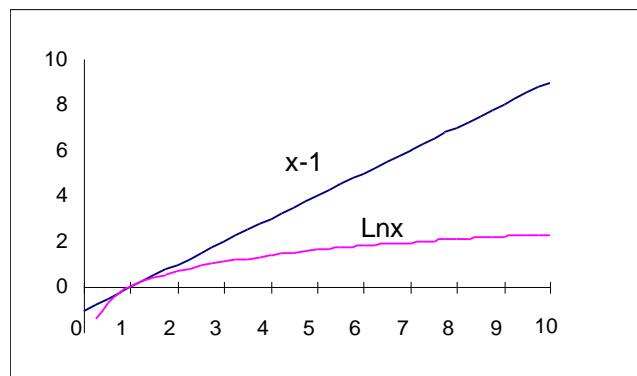
Un morceau de fer    masse  $m = 100\text{g}$   
                               capacité thermique  $c = 0.46\text{J.g}^{-1}$  ( constante )  
                               température initiale  $T_1 = 350\text{ K}$ .

Ce morceau de fer est plongé dans une très grande quantité d'eau de température  $T_2 = 280\text{K}$ .  
 Le morceau de fer se refroidit de  $T_1$  à  $T_2$  selon une transformation irréversible.

Système : le morceau de fer.

Second principe :

Si on pose  $x = \frac{T_1}{T_2}$  on obtient  $S_c = mc(x - 1 - \ln x)$ .  
 Ainsi quelque soit  $x > 1$   $S_c > 0$  : les échanges thermiques entre l'eau et le fer sont irréversibles.  
 Si  $x = 1$  l'échange est réversible.

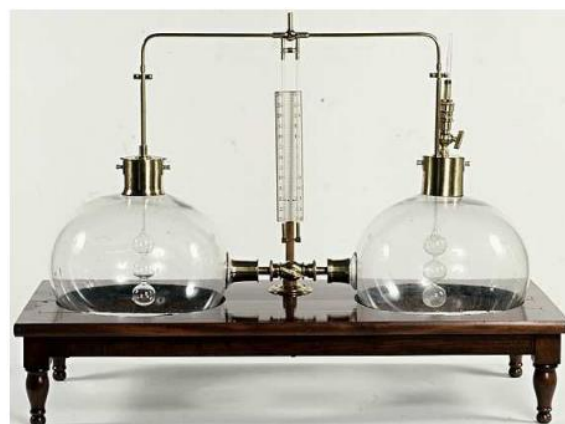


### V.2. Détente de Joules Gay Lussac

Système : le gaz parfait

Transformation : détente de Joule Gay Lussac

Second principe :



### V.3. Changement de phases

Dans un calorimètre, on mélange 1.5 kg d'eau à 30°C et 500 g de glace à 0°C.

Déterminer l'état final du système, la variation d'entropie correspondante et commenter.

On donne : chaleur de fusion de la glace  $L_F = 336 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,

la capacité thermique de l'eau  $c_0 = 4.18 \text{ kJ/kg/K}$

Système : l'eau  $m = 2 \text{ kg}$

Transformation : EI  $m_1 = 1.5 \text{ kg}$  liquide  $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$

EF  $m = 2 \text{ kg}$  liquide à  $\theta_f$

$m_2 = 0.5 \text{ kg}$  solide  $\theta_2 = 0^\circ\text{C}$

Calcul de  $\theta_f$

Variation d'entropie

**TH3 LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

<b><u>I. Introduction</u></b> .....	<b><u>1</u></b>
I.1. Nécessité d'un second principe.....	1
I.2. Rappels .....	1
I.2.1. Transformations réversibles .....	1
I.2.2. Principales causes d'irréversibilité .....	2
<b><u>II. Le second principe de la thermodynamique</u></b> .....	<b><u>3</u></b>
II.1. Enoncé .....	3
II.2. Quelques cas.....	3
II.3. Remarque.....	3
<b><u>III. Entropie d'un échantillon de corps pur</u></b> .....	<b><u>4</u></b>
III.1. Le gaz parfait.....	4
III.2. Phase condensée incompressible .....	4
<b><u>IV. Entropie d'un système diphasé</u></b> .....	<b><u>5</u></b>
IV.1. Expression de l'entropie pour un système diphasé .....	5
IV.2. Entropie de changement d'état .....	5
<b><u>V. Exemples de bilans d'entropie</u></b> .....	<b><u>5</u></b>
V.1. Echanges thermiques .....	5
V.1.1. Système de dimension fini .....	5
V.1.2. Système de dimension fini en contact avec une source .....	6
V.2. Détente de Joules Gay Lussac .....	6
V.3. Changement de phases.....	7