

I. Introduction

I.1. Nécessité d'un second principe

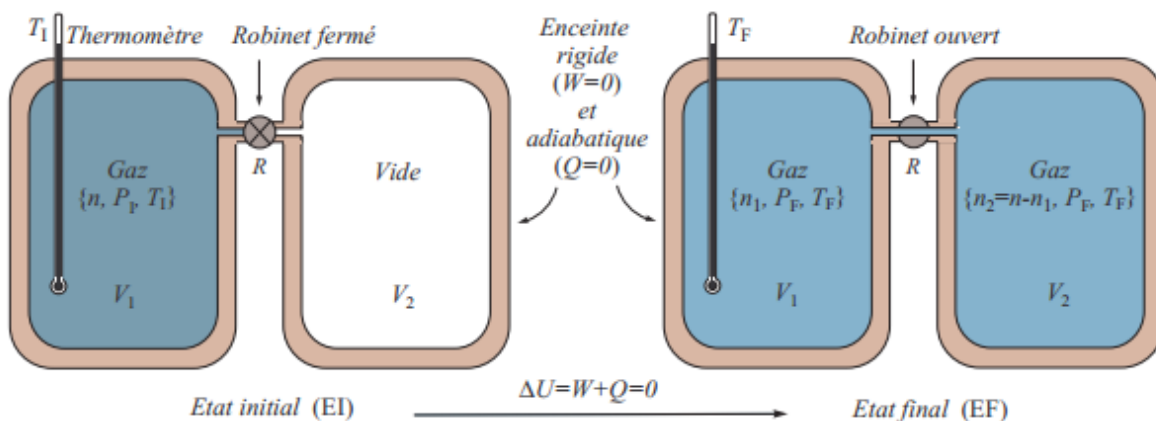
• **Rappel:** Le premier principe a postulé l'existence d'une fonction d'état, l'énergie interne, qui reste constante au cours d'une transformation d'un système isolé. Il s'agit d'un principe de conservation (cas où $\Delta E_{CM} = 0J$).

• Pour un système isolé évoluant d'un état 1 à un état 2: $\Delta_1^2 U = 0 J \Rightarrow U_1 = U_2 \Rightarrow U_2 = U_1$.

Le premier principe n'interdit donc pas la transformation inverse $2 \rightarrow 1$.

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 contraintes extérieures varient continûment et suffisamment lentement pour que le système soit toujours à l'équilibre.

- Les transformations réelles sont toujours irréversibles:

- Transformation réversible = transformations continues permettant de passer l'une de $1 \rightarrow 2$, l'autre de $2 \rightarrow 1$ selon des trajets identiques mais inverses l'un de l'autre.
- En pratique, on considérera comme réversible une transformation réelle infiniment voisine d'une transformation réversible.

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 : Le travail des forces de frottement est négatif quelle que soit la transformation et dissipé sous forme de chaleur. Or, lors de deux transformations réversibles inverses l'une de l'autre Q et W ont respectivement des valeurs opposées.

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).

On peut cependant imaginer une transformation limite réversible dans le cas des frottements visqueux ($\vec{F} = -k\vec{v}$) car la force tend vers zéro lorsque v tend vers zéro. (Ce n'est pas le cas pour les frottements solides: quelque soit v , f est non infiniment petite).

→ L'effet joule il y a perte d'énergie irréversible lorsqu'une intensité traverse un conducteur électrique. On peut cependant imaginer une transformation limite réversible dans le cas d'intensité tendant vers zéro.

- Echanges thermiques:

- Expérience: pour qu'un échange de chaleur se produise, il faut que les systèmes soient à des températures différentes. La chaleur est alors reçue par le corps le plus froid: le processus est irréversible.
- Transformation limite: pour qu'un échange de chaleur soit réversible il faut donc que les températures des 2 corps soient infiniment voisines.

Un échange de chaleur entre deux systèmes est réversible si et seulement si les deux systèmes sont à des températures infiniment voisines.

- 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 détente 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: nombreux sont les produits chimiques qui, mis en contact, réagissent jusqu'à ce que l'équilibre chimique s'établisse. Le processus est irréversible: il n'y a pas reconstitution spontanée des produits initiaux.
- Transformation limite: pour réaliser une transformation réversible il faut que le système soit proche d'un état d'équilibre chimique.

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

U est une grandeur conservative

S est une grandeur non conservative, elle indique le sens d'évolution du temps.

D'après la relation $S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_S}$, l'entropie s'exprime en J.K^{-1} .

II.2. Quelques cas

- Cas d'un système isolé.

Il n'y a pas d'échange d'énergie et de matière avec l'extérieur

$$\Rightarrow Q = 0 \text{ J}$$

$$\text{D'où } S_{\text{échangée}} = 0$$

Par le second principe on a alors $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$

$\Rightarrow \Delta S \geq 0$ pour un système isolé implique que les états d'équilibres sont des états d'entropie maximale. L'entropie ne peut qu'augmenter.

- Cas d'un système fermé adiabatique

$$\Rightarrow Q = 0 \text{ J}$$

$$\text{D'où } S_{\text{échangée}} = 0$$

Par le second principe on a alors $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$

Si la transformation est adiabatique et réversible on a alors $\Delta S = 0$

Ainsi une transformation adiabatique réversible est une transformation isentropique.

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

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

où T_0 et V_0 sont une température et un volume de référence et S_0 l'entropie dans cet état.

Il est préférable de calculer le logarithme d'une grandeur sans dimension.

→ Variables indépendantes T, P

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

où T_0 et P_0 sont une température et une pression de référence et S_0 l'entropie dans cet état.

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

Par exemple $\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P}$

• 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 $S_I = S_F$

$$\text{Soit } \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_I}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P_I}{P_0}\right) + S_0 = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_F}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P_F}{P_0}\right) + S_0$$

$$\text{D'où } \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) = \ln\left(\frac{P_F}{P_I}\right)$$

$$\text{D'où } \left(\frac{T_F}{T_I}\right)^\gamma = \left(\frac{P_F}{P_I}\right)^{\gamma-1}$$

Ou encore $T^\gamma P^{(1-\gamma)} = \text{constante}$

Si on utilise l'équation d'état $PV = nRT$ on trouve

$PV^\gamma = \text{constante}$

Ou encore

$TV^{(\gamma-1)} = \text{constante}$

III.2. Phase condensée incompressible

Soit un corps pur monphasé, 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 φ_1 et n_2 celui de la phase φ_2 .

On note s_{m1} l'entropie molaire de la phase φ_1 et s_{m2} celle de la phase φ_2 .

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

$$S = n_1 s_{m1} + n_2 s_{m2} = n(x_1 s_{m1} + x_2 s_{m2}) = n((1-x_2) s_{m1} + x_2 s_{m2}) \text{ avec } x_i \text{ le titre molaire de la phase } \varphi_i.$$

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 φ_1
EF le corps pur est sous la phase φ_2

Variation d'entropie $\Delta S = S_F - S_I = S_{m2} - S_{m1}$

- 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 φ_1 à la phase φ_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 φ_1 , P_0 , T_0 .
EF le corps pur est sous la phase φ_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 .

Ainsi la transformation est réversible car le système est en équilibre mécanique et thermique avec le milieu extérieur.

Ainsi $S_{\text{créée}} = 0$.

D'où par le second principe $\Delta S = S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_0}$

La transformation est isobare d'où $Q = \Delta H = m \Delta_{1 \rightarrow 2} h$

Ainsi $\Delta_{1 \rightarrow 2} s = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h}{T_0}$

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 : adiabatique (récipient calorifugé) et isochore (rigide)
d'où la chaleur reçue : $Q = 0 \text{ J}$

le travail reçu : $W = 0J$

Premier principe : $\Delta U = W + Q = 0J$

Additivité de l'énergie interne $\Delta U = C_L (T_F - T_{0L}) + C_S (T_F - T_{0S})$ (modèle d'une phase condensée).

$$\text{d'où } T_F = \frac{C_L T_{0L} + C_S T_{0S}}{C_L + C_S}$$

Second principe :

$$\text{Additivité de l'entropie } \Delta S = C_L \ln \frac{T_F}{T_{0L}} + C_S \ln \frac{T_F}{T_{0S}}$$

$$\text{Si on suppose que } C_L = C_S = C \quad \Delta S = C \ln \frac{(T_{0L} + T_{0S})^2}{4 T_{0L} T_{0S}}$$

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

Comme le système est calorifugé l'entropie échangée $S_e = 0$.

D'où la variation d'entropie qui vient d'être calculée s'identifie à l'entropie créée S_c au cours de l'évolution réelle. Elle est strictement positive ce qui nous permet de conclure que l'évolution est irréversible.

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

Un morceau de fer masse $m = 100g$

capacité thermique $c = 0.46J.K^{-1} g^{-1}$ (constante)

température initiale $T_1 = 350 K$.

Ce morceau de fer est plongé dans une très grande quantité d'eau de température $T_2 = 280K$.

Le morceau de fer se refroidit de T_1 à T_2 selon une transformation irréversible.

Système : le morceau de fer.

Second principe :

$$\rightarrow \text{Variation d'entropie du système : } \Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rightarrow \text{Entropie échangée par le système : } S_e = \frac{Q}{T_2}$$

En effet le solide reçoit de la source la chaleur Q .

Pour déterminer S_e il faut donc connaître Q .

La transformation se faisant sous la pression atmosphérique : $Q = \Delta H = mc (T_2 - T_1)$.

$$\text{D'où } S_e = mc \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$$

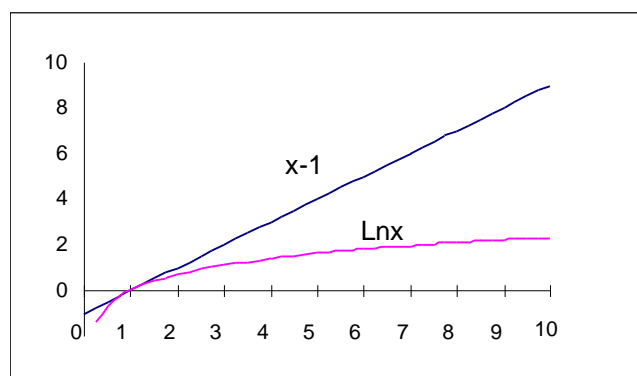
\rightarrow Entropie créée : on l'obtient par différence

$$S_c = \Delta S - S_e = mc \ln \frac{T_2}{T_1} - mc \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = 1.23J.K^{-1}.$$

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

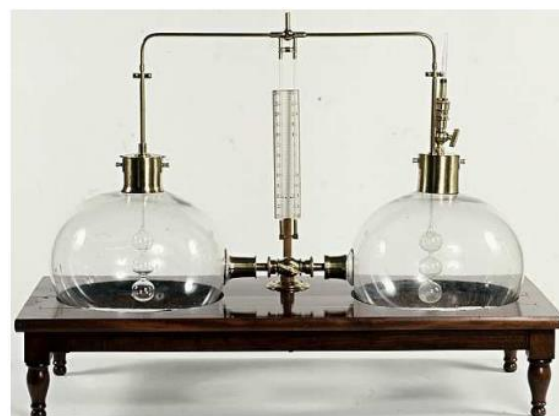
Second principe :

$$\rightarrow \text{Variation d'entropie du système : } \Delta S = nR \ln \left(\frac{V + V'}{V} \right)$$

\rightarrow Entropie échangée par le système : $S_e = 0$ car le système est calorifugé.

\rightarrow Entropie créée : elle s'identifie à la variation d'entropie du système $S_c = nR \ln \left(\frac{V + V'}{V} \right)$.

L'entropie créée est strictement positive, la transformation est donc irréversible.



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

Calcul de θ_f

La transformation est adiabatique $Q = 0 \text{ J}$

Elle est monobare $\Delta H = Q = 0 \text{ J}$

Additivité de H $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Pour l'eau il y a un refroidissement $\Delta H_1 = m_1 c_0 (\theta_f - \theta_1)$

Pour la glace il y a la fusion puis le réchauffement $\Delta H_2 = m_2 L_F + m_2 c_0 (\theta_f - \theta_2)$

Bilan $m_1 c_0 (\theta_f - \theta_1) + m_2 L_F + m_2 c_0 (\theta_f - \theta_2) = 0$

d'où $\theta_f = -\frac{m_2}{m c_0} L_F + \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m} = 275 \text{ K} = 2.4^\circ\text{C}$

Variation d'entropie

Additivité de S $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

Pour l'eau $\Delta S_1 = m_1 c_0 \ln \frac{T_f}{T_1}$

Pour la glace $\Delta S_2 = m_2 \frac{L_F}{T_2} + m_2 c_0 \ln \frac{T_f}{T_2}$

Bilan $\Delta S = m_1 c_0 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 \frac{L_F}{T_2} + m_2 c_0 \ln \frac{T_f}{T_2} = 4.18 \text{ kJ/K}$

Comme la transformation est adiabatique $S_{\text{échangée}} = 0 \text{ J/K}$

Par le second principe $\Delta S = S_{\text{créée}} > 0$ la transformation est irréversible.

<u>I. Introduction</u>	<u>1</u>
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
<u>II. Le second principe de la thermodynamique</u>	<u>3</u>
II.1. Enoncé	3
II.2. Quelques cas	3
II.3. Remarque	3
<u>III. Entropie d'un échantillon de corps pur</u>	<u>4</u>
III.1. Le gaz parfait	4
III.2. Phase condensée incompressible	4
<u>IV. Entropie d'un système diphasé</u>	<u>5</u>
IV.1. Expression de l'entropie pour un système diphasé	5
IV.2. Entropie de changement d'état	5
<u>V. Exemples de bilans d'entropie</u>	<u>5</u>
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