

Deuxième principe de la thermodynamique

(1)

III) Viation d'irréversibilité

a) Insuffisance du premier principe

Un solide de température T_{s0} est placé dans un bain d'eau chaude de température T_{20} . ($T_{s0} < T_{20}$).

→ le premier principe appliqué au système

isolé {solide + eau} = { Σ_1 + Σ_2 } prenant

$$\Delta U = \underbrace{W}_{\text{isolé}} + \underbrace{Q}_{\text{échange}} = 0 \Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \quad (1)$$

→ le premier principe appliqué au solide { Σ_1 }

prenant $\Delta U_1 = W_1 + Q_1 \stackrel{\text{isolé}}{=} Q_1$ (4 calories)

→ le premier principe appliqué à l'eau { Σ_2 }

prenant $\Delta U_2 = W_2 + Q_2 \stackrel{\text{isolé}}{=} Q_2$ (4 calories)

(1) ⇒ On a donc $Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow Q_1 = -Q_2$

Le transfert thermique reçu par le solide correspond donc au transfert thermique cédé par l'eau. Mais on ne sait pas dans quel sens se fait le transfert. ($Q_1 > 0$ ou < 0 ??)
Le premier principe n'interdit pas que l'eau se réchauffe et que le solide se refroidisse.

le premier principe est donc insuffisant pour prévoir le sens temporel d'une transforma^o.
le deuxième principe va y remédier.

② Transformations réversibles et irréversibles

Une transforma^o est réversible si elle est suffisamment lente pour que le système soit toujours à l'équilibre (quasistatique) et si il est possible d'en inverser le sens en passant par les m[^] états intermédiaires.
Une transforma^o est réversible si elle est inversée par inversion du temps ($t \rightarrow -t$).

exemple: balle boudissante parfaite effectuant un choc élastique avec le sol (et sans frottement).

Les transformations réelles sont toutes irréversibles. Cela ne signifie pas qu'il est impossible de revenir de l'état final à l'état initial, mais qu'on ne pourra pas passer par les m[^] états intermédiaires (comme la balle boudissante / réchauffer l'eau et refroidir le solide).

③ Causes d'irréversibilité

* frottements

* inhomogénéité de température (irréversibilité therm.)

* " " de densité de particules (" méca.)

* réactions chimiques

[II] Deuxième principe

① Énoncé

Pour tout système thermodynamique il existe une f° d'état appelée entropie et notée S telle que :

* S est une f° d'état extensive

* Pour un système fermé évoluant entre deux états I et F ,

$$\Delta S (= S_F - S_I) = S_e + S_c$$

$\Rightarrow S_e$ est l'entropie reçue et $S_c \geq 0$

L'égalité ne se produit que

$S_c = 0$ si la transform^o est réversible

~~$S_c = 0$ si la transform^o est réversible~~

$\Rightarrow S_c$ est l'entropie échangée avec

une source de chaleur extérieure (de température constante T_s fournissant un transfert thermique Q)

$$S_e = \frac{Q}{T_s}$$

Q est la chaleur reçue par le système, de par la source de température T_s

② Commentaires

* Pour un système fermé et calorifugé

* S_c doit être ≥ 0

Si 1 calor

dans $S_c < 0$

c'est que la

T^o a été envisagée

de la manière

seus. S_c est liée

à la not^o d'irréversibilité

ordonne à la flèche du temps

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta S (= S_F - S_I) = S_c \geq 0$$

L'égalité ne se produit que

si la transform^o est réversible.

entropie ne peut qu'augmenter

de la manière sans d'une transform^o réelle.

On pourra donc prévoir le sens d'évolution

de la transform^o.

L'entropie donne la flèche du temps.

(4)

* L'entropie d'un système fermé et isolé ne peut qu'augmenter : à l'équilibre l'état du système n'évolue plus, l'entropie n'augmente plus : elle est donc maximale.

* S_e et S_c ne sont pas des f^0 d'état et dépendent du chemin suivi (comme W et Q)

* Le deuxième principe implique l'inégalité de Clausius - Carnot :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_S}$$

* Si la transfⁿ est réversible ($S_e=0$) et adiabatique ($S_c=0$) $\Delta S=0$. L'entropie $\frac{dS}{dt}$ est constante et la transfⁿ est isentropique : $S=at$

* Si il y a plusieurs sources de températures constantes, $S_e = \sum_i S_{e,i} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{S,i}}$

où Q_i est la chaleur reçue par le système grâce à la source i .

* L'unité de l'entropie est le $J \cdot K^{-1}$.

III) Entropie des GP et des phases condensées

(8)

① Cas d'un GP

② Cas général

* Pour 1 mole $0 \rightarrow 1$ on peut montrer, si C_v et C_p sont constants, $\Delta S = C_v \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + C_p \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$

$$= \frac{\mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

remarque: si l'état 1 est un état quelconque

$$S - S_0 = \frac{\mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$\Rightarrow S(P, V) = \frac{\mu R}{\gamma-1} \ln(P) + \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1} \ln(V) - \frac{\mu R}{\gamma-1} \ln(P_0) - \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1} \ln(V_0) + S_0$$

On obtient l'expression générale de $S(P, V)$ écrite

* Si on préfère utiliser comme variables T et P :

$$V_0 = \frac{\mu R T_0}{P_0} \text{ et } V_1 = \frac{\mu R T_1}{P_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_1 P_0}{P_1 T_0}\right)$$

$$= \frac{\mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + \frac{\mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_0}{P_1}\right)$$

$$= \left(\frac{\mu R}{\gamma-1} + \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1}\right) \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

$$= -\mu R \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

6

remarque: si 1 est un état quelconque

$(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P, V, T)$

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

$$\Rightarrow \underline{S(T, P) = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln(T) - n R \ln(P) + \text{cste}}$$

* Si on préfère utiliser comme variables T et V

$$P_0 = \frac{n R T_0}{V_0} \text{ et } P_1 = \frac{n R T_1}{V_1}$$

$$\underline{\Delta S} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P_1 V_1}{P_0 V_0}\right) - n R \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$$

$$= \left(\frac{\gamma n R}{\gamma - 1} - n R\right) \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

$$= \frac{n R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + n R \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

remarque: si 1 est un état quelconque

$(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P, V, T)$

$$S - S_0 = \frac{n R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$\Rightarrow \underline{S(P, V) = \frac{n R}{\gamma - 1} \ln(P) + \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln(V) + \text{cste}''}$$

④ loi de Laplace

La loi de Laplace est vérifiée pour
un GP lors d'une transformation isentropique
($S = \text{cste}$).

En utilisant la première équation de S(P,V):

$$S(P,V) = \text{cte} \xrightarrow{\text{GP}} \frac{\mu R}{\gamma-1} \ln(P) + \frac{\gamma \mu R}{\gamma-1} \ln(V) = \text{cte}$$

$$\Rightarrow \ln(P) + \ln(V^\gamma) = \text{cte}'$$

$$\Rightarrow \ln(PV^\gamma) = \text{cte}'$$

$$\Rightarrow \underline{PV^\gamma = \text{cte}''}$$

Si on préfère utiliser comme variables P et T

$$\left(V = \frac{\mu R T}{P} = \text{cte} \times \frac{T}{P} \Rightarrow P \left(\text{cte} \frac{T}{P} \right)^\gamma = \text{cte} \right.$$

$$\Rightarrow P T^\gamma P^{-\gamma} = \text{cte}'$$

$$\Rightarrow \underline{P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}''}$$

Si on préfère utiliser comme variables T et V

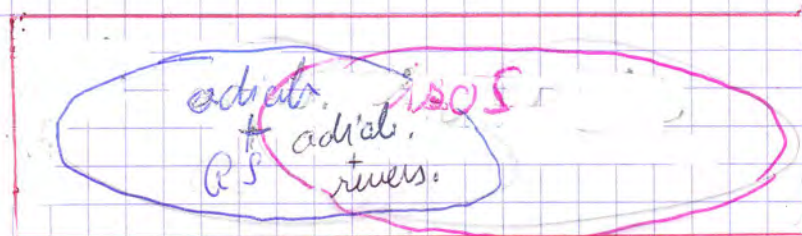
$$\left(P = \frac{\mu R T}{V} = \text{cte} \frac{T}{V} \Rightarrow \left(\text{cte} \frac{T}{V} \right)^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte} \right.$$

$$\Rightarrow T^{1-\gamma} V^{\gamma-1} T^\gamma = \text{cte}'$$

$$\Rightarrow \underline{T V^{\gamma-1} = \text{cte}''}$$

remarque 1: dans un diagramme de Valt (P,V)
une rela^e isentropique est caractérisée par
 $P = \text{cte} \frac{1}{V^\gamma} \Rightarrow P \propto \frac{1}{V^\gamma}$ (avec $\gamma > 1$)

remarque 2: la loi de Laplace s'applique pour
1 GP des TC réversibles (adiab.)



② Cas d'une phase condensée

⑧

On admet (si C est) $\Delta S \approx C \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$

remarque: si A est en état quelconque

$$S - S_0 = C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$\Rightarrow \underline{S(T) = C \ln(T) - \underbrace{C \ln(T_0)}_{\text{cste}} + S_0} = \underline{C \ln(T) + \text{cste}}$$

IV Bilans d'entropie

① Principe

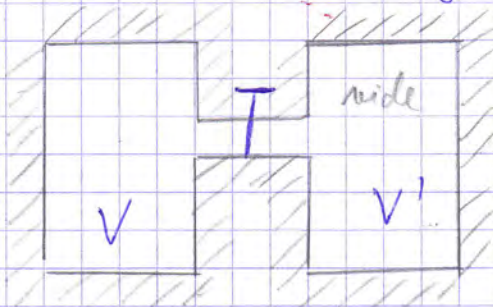
le deuxième principe donne $\Delta S = S_e + S_c$.

Connaitre S_c permet de savoir si une transform^o est irréversible, mais nous n'avons pas directement accès à cette grandeur. On a par contre accès à $S_e = \frac{Q}{T}$ et on peut déterminer ΔS (si Q est calculable par le 1^{er} principe) en connaissant l'état initial et l'état final.

On aura alors : $\underline{S_c = \Delta S - S_e}$.

grâce aux données.

② Détente de Joule-Gay Lussac pour un GP



$$\Delta S = S_e + S_c$$

$$\Rightarrow S_c = \Delta S - S_e$$

* la variation d'entropie du GP vaut

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V + V'}{V}\right)$$

T est celle pour un GP

$$= nR \ln\left(\frac{V + V'}{V}\right)$$

* $S_e = Q_{\text{def}} = 0$

$\Rightarrow S_c = \Delta S - S_e = nR \ln\left(\frac{V+V'}{V}\right) > 0 \text{ car } \frac{V+V'}{V} > 1$

(-évolution est irréversible / inhomogénéité de densité particulière).

③ Echange thermique

① Systèmes de taille finie

Soit une plaque condensée de capacité thermique C_1 et de température initiale T_{1i} ; en contact thermique avec 1 autre plaque condensée de capacité C_2 et de température initiale T_{2i} ; on a l'équilibre on a

$T_{1f} = T_{2f} = T_f$

On suppose l'ensemble isolé

Le 1er principe appliqué à l'ensemble isolé

$\Delta U = \underbrace{W}_{=0} + \underbrace{Q_{\text{ext}}}_{=0} = 0$

ensemble
 $\Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$
 2 condensés
 $\Rightarrow C_1(T_f - T_{1i}) + C_2(T_f - T_{2i}) = 0$
 $\Rightarrow T_f = \frac{C_1 T_{1i} + C_2 T_{2i}}{C_1 + C_2}$

On applique le 2nd principe à l'ensemble :

$\Delta S = S_e + S_c \Rightarrow S_c = \Delta S - S_e$

$$\star \Delta S = \overset{\text{extensivité}}{\Delta S_1} + \overset{\text{additivité}}{\Delta S_2} = C_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_{1i}}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_{2i}}\right) \quad (10)$$

Pour simplifier les calculs on suppose $C_1 = C_2 = C$

$$\Rightarrow T_f = \frac{T_{1i} + T_{2i}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta S = C \ln\left(\frac{T_f^2}{T_{1i} T_{2i}}\right)$$

$$\star S_e = \frac{Q}{T_s} = 0 \quad (Q = 0 \text{ car l'ensemble est isolé})$$

$$\text{On en déduit } S_c = \Delta S - S_e = C \ln\left(\frac{T_f^2}{T_{1i} T_{2i}}\right) \\ = C \ln\left(\frac{(T_{1i} + T_{2i})^2}{4 T_{1i} T_{2i}}\right)$$

$$S_c > 0 \Leftrightarrow \frac{(T_{1i} + T_{2i})^2}{4 T_{1i} T_{2i}} > 1$$

$$\Leftrightarrow (T_{1i} + T_{2i})^2 > 4 T_{1i} T_{2i}$$

$$\Leftrightarrow T_{1i}^2 + 2 T_{1i} T_{2i} + T_{2i}^2 > 4 T_{1i} T_{2i}$$

$$\Leftrightarrow T_{1i}^2 - 2 T_{1i} T_{2i} + T_{2i}^2 > 0$$

$$\Leftrightarrow (T_{1i} - T_{2i})^2 > 0$$

ce qui est le cas car $T_{1i} \neq T_{2i}$.

L'échange est donc irréversible (inhomogénéité de température).

(4) Cas du thermostat

Supposons C_1 "très grand". Dans ce cas $T_1(H) = \text{cste} = T_{1i}$ et $T_f \approx T_{1i}$. Le corps 1 impose sa température: c'est un thermostat.

Appliquons le 2^e principe au corps 2: $\Delta S_2 = S_e + S_c$

$$\star \Delta S_2 = C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_{2i}}\right) = C_2 \ln\left(\frac{T_{1i}}{T_{2i}}\right)$$

$$\star S_{e2} = \frac{Q_2}{T_s} = \frac{Q_2}{T_{1i}} \quad \text{car le corps 2 est}$$

en contact avec le thermostat qui fait office de source.

(11)

Pour calculer Q_2 appliquons le premier principe

au corps 2 : $\Delta U_2 = W_2 + Q_2 \Rightarrow Q_2 = \Delta U_2 - W_2$ Or

$$\neq \Delta U_2 = C_2 (T_{2f} - T_{2i}) = C_2 (T_{1i} - T_{2i})$$

$$\neq W_2 = 0 \quad (\text{phase condensée} \Rightarrow V_2 \text{ atte})$$

$$\Rightarrow Q_2 = \Delta U_2 - W_2 = C_2 (T_{1i} - T_{2i})$$

Revenons au 2nd principe :

$$\Rightarrow S_{e2} = C_2 \frac{(T_{1i} - T_{2i})}{T_{1i}}$$

$$\Rightarrow \underline{S_{C2}} = \Delta S_2 - S_{e2} = C_2 \ln\left(\frac{T_{1i}}{T_{2i}}\right) - C_2 \left(1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}}\right)$$

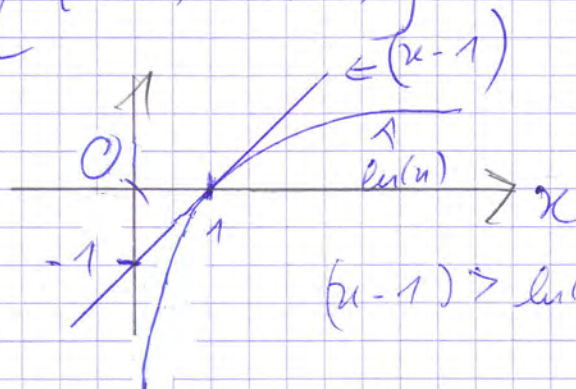
$$= C_2 \left[\ln\left(\frac{T_{1i}}{T_{2i}}\right) + \left(\frac{T_{2i}}{T_{1i}} - 1\right) \right] = C_2 \left[-\ln\left(\frac{T_{2i}}{T_{1i}}\right) + \frac{T_{2i}}{T_{1i}} - 1 \right]$$

$$= C_2 \left[\underbrace{\left(\frac{T_{2i}}{T_{1i}} - 1\right)}_{\text{identique}} - \underbrace{\ln\left(\frac{T_{2i}}{T_{1i}}\right)}_{\text{identique}} \right]$$

En posant $u = \frac{T_{2i}}{T_{1i}}$

$$S_{C2} = C_2 \left[(u-1) - \ln(u) \right]$$

Or



$(u-1) > \ln(u)$ seul si $u \neq 1$

On en déduit que $S_{c_2} > 0$ (sauf si $T_{2i} = T_{1i}$).
L'évolution est irréversible (inhomogénéité de température).

V Entropie d'un corps pur sous deux phases

13

1) Expression générale

Si 1 et 2 sont deux phases d'un n corps pur l'entensité des s écrit

$$S^{\text{ent}} = S_1 + S_2 \Rightarrow n\Delta = n_1\Delta_1 + n_2\Delta_2$$

$$\Rightarrow \Delta = \frac{(n_1 \times \Delta_1)}{n} + \frac{(n_2 \times \Delta_2)}{n}$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta = x_1 \Delta_1 + x_2 \Delta_2}$$

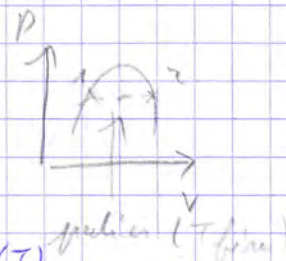
(avec $x_1 + x_2 = 1$)

2) Entropie de trans^o de phase

a) Définit^o

Pour 1 trans^o de phase 1 \rightarrow 2 (\bar{a} T cste), on définit l'entropie massique de trans^o de phase $\Delta \Delta(T)$ à la température T comme la différence des entropies massiques du corps pur (entre la phase 1 et la phase 2 sur le palier de chg^t d'état correspondant):

$$\underline{\Delta \Delta(T)} \stackrel{\text{def}}{=} \Delta \Delta_2(T) - \Delta \Delta_1(T)$$



Exemple : $\Delta \Delta(T) \stackrel{\text{def}}{=} \Delta \Delta_{L \rightarrow V}(T) = \Delta \Delta_V(T) - \Delta \Delta_L(T)$

b) Lien entre enthalpie et entropie de trans^o de phase

Le calcul de ΔS ne dépend pas du chemin suivi.
On peut donc passer par un chemin qui explique le deux^e principe à une trans^o de phase monocorde et réversible.

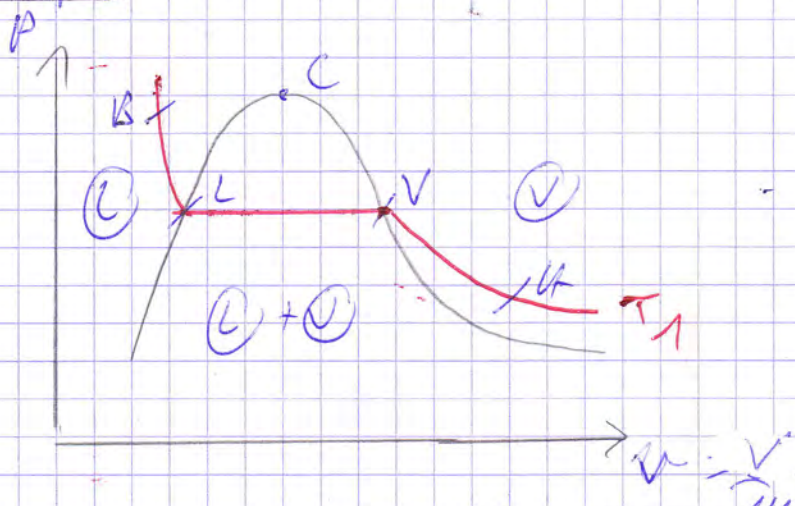
$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_c + S_c = \frac{Q}{T_S} + S_c \stackrel{\text{réversible}}{=} \frac{Q}{T} + S_c \stackrel{\text{réversible}}{=} \frac{Q}{T} + 0$$

Or pour une τ^e manœuvre entre 2 états d'équilibre mécanique $DM = Q \Rightarrow \Delta_{1 \rightarrow 2} S = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T}$

$$\Rightarrow \underline{\Delta_{1 \rightarrow 2} S(T)} = \underline{\frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)}{T}} = \underline{\frac{l_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}}$$

Puisque $\Delta_{1 \rightarrow 2} S$ et $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$ ne dépendent pas des chemins suivis (mais que de l'état initial et de l'état final), cette relation reste vraie \forall le chemin suivi.

③ Exemple 1



$\Delta_{A \rightarrow B} S = S_B - S_A$ ne dépend pas des chemins suivis.

$$\Delta_{A \rightarrow B} S = S_B - S_A \stackrel{\text{téléscopage}}{=} (\underbrace{S_B - S_C}_{\text{par exemple}}) + (S_C - S_V) + (S_V - S_A)$$

$$* \Delta_B - \Delta_C \stackrel{\text{quasi}}{\approx} \frac{\Delta_B - \Delta_C}{m} = \frac{C \ln\left(\frac{T_B}{T_L}\right)}{m} = C \ln\left(\frac{T_1}{T_1}\right) = 0 \quad (15)$$

$$* \Delta_C - \Delta_V \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_{\text{liquef}}^A(T_1) = \frac{h_{\text{liquef}}^A(T_1)}{T_1}$$

$$* \Delta_V - \Delta_A = \frac{C_V \ln\left(\frac{T_V}{T_A}\right) + \frac{mR}{m} \ln\left(\frac{V_V}{V_A}\right)}{m} = \frac{C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_1}\right) + \frac{R}{M} \ln\left(\frac{V_V \times m}{V_A \times m}\right)}{m}$$

$$= \frac{S_V - S_A}{m} = \frac{C_V \ln\left(\frac{T_V}{T_A}\right) + mR \ln\left(\frac{V_V}{V_A}\right)}{m} = \frac{R}{M} \ln\left(\frac{V_V}{V_A}\right)$$

$$\text{Ici } \Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{h_{\text{liquef}}^A(T_1)}{T_1} + \frac{R}{M} \ln\left(\frac{V_V}{V_A}\right)$$

$$\text{et } \Delta S_{A \rightarrow B} = m \Delta S_{A \rightarrow B}$$

page 15'

VI Troisième principe

① Approche de l'entropie statistique

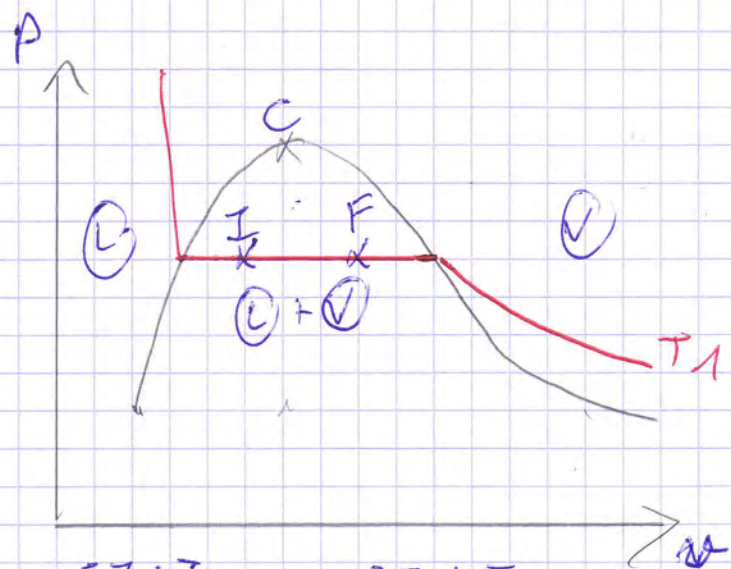
Un état macroscopique est la superpos^o d'états microscopiques. Le nombre de ces états est Ω et $S = k_B \ln(\Omega)$

Plus le nombre d'états microscopiques est grand pour un état macroscopique donné et plus S est grand. S caractérise le désordre d'un système.

Pourquoi: la probabilité d'être dans un état microscopique donné correspond à $p = \frac{1}{\Omega}$.

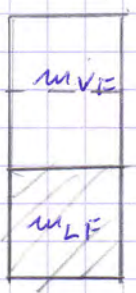
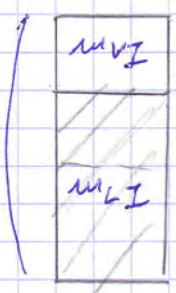
$$\text{On a donc } S = -k_B \ln(p)$$

d) Exemple 2 : changement d'état partiel à T cste.



E-I à T_1

E-F à T_1



indépendant
 $\Delta m_v = m_{VF} - m_{VI}$
 indépendant

car, vapeur

lorsqu'on passe de I à F une masse Δm_v de fluide se vaporise à la température T_1 .

$$\Rightarrow \Delta S_{I \rightarrow F} = \Delta m_v \times \Delta s_{\text{vapeur}}(T_1) = \Delta m_v \times \frac{\Delta h(T_1)}{T_1}$$

Pour 1 sol^o partiel

$$\Delta S = \Delta m_{\text{solide}} \times \frac{\Delta h(T_1)}{T_1} = \Delta m \times \frac{\Delta h(T_1)}{T_1}$$

etc.