

## Second principe de la thermodynamique

Le premier principe traduit la conservation de l'énergie lors de l'évolution d'un système. Cependant il ne dit rien sur la nature de cette évolution, peut-on retourner de l'état final à l'état initial en passant par le même chemin ou faut-il appliquer des contraintes drastiquement différentes ? Jusqu'ici nous avons intuitivement deviné le sens d'évolution d'une transformation, or le premier principe n'interdit pas de revenir en arrière. Cela ne fait pas du premier principe un outils faible ou bancaire, comme toujours en physique il ne faut pas essayer de faire dire à un principe ou une loi quelque chose qu'il ne décrit pas ! La thermodynamique admet un deuxième principe, c'est celui-ci qui nous donnera des informations sur le sens d'évolution d'une transformation.

## 1 Le deuxième principe de la thermodynamique

### 1.1 Énoncé du deuxième principe

#### ★ Deuxième principe ♡

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état  $S$  appelée entropie, additive et extensive, s'exprimant en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

L'entropie est une grandeur non conservative : elle peut être créée mais pas détruite !

**Bilan d'entropie :** La variation variation d'entropie  $\Delta S = S_2 - S_1$  au cours d'une transformation d'un système fermé d'un état (1) vers un état (2) est donnée par :

$$\Delta S = S_e + S_c \geq S_e$$

avec  $S_e$  l'entropie échangée (reçue par le système) et  $S_c$  l'entropie créée dans le système. Pour une transformation **irréversible**  $S_c > 0$  et dans le cas limite de la transformation **réversible**  $S_c = 0$ .

**Cas d'une transformation infinitésimale :** On considère que le système est à l'équilibre avec le milieu extérieur à la température  $T_e$ , dans ce cas, l'entropie échangée s'écrit  $\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T_e}$  avec  $Q_e$  le transfert thermique subi par le système.

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_e}{T_e} + \delta S_c$$

Pour obtenir  $\Delta S$  il faut intégrer l'expression infinitésimale sur la transformation complète. Attention,  $T_e$  peut varier !

*L'entropie a été introduite en 1864 par Clausius. Le mot entropie vient du grec entropie signifiant "retour en arrière".*

L'entropie est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état actuel du système, mais pas du détail des transformations qui ont amené le système dans cet état. Elle ne dépend donc que des variables d'état  $T, P, V, n$ . Toutes ses variables d'état ne sont pas indépendantes et sont reliées par la **fonction d'état**.

L'entropie est une fonction **extensive** qui peut donc s'écrire comme :

$$S(n, T, P, V) = nS_m(T, P, V) = ms(T, P, V).$$

**Cas d'un système isolé** L'entropie créée dans un système est par définition positive ou nulle. Donc si lors d'une transformation de l'entropie est créée dans un système isolé, on ne peut revenir dans l'état initial car il faudrait "détruire" de l'entropie ce qui est impossible. Ainsi cette quantité thermodynamique nous permet d'étudier le sens d'évolution des systèmes.

**Un système isolé ne peut rien échanger avec l'extérieur, ainsi son entropie ne peut que croître :  $\Delta S = S_c \geq 0$ .**

## 1.2 Conséquences

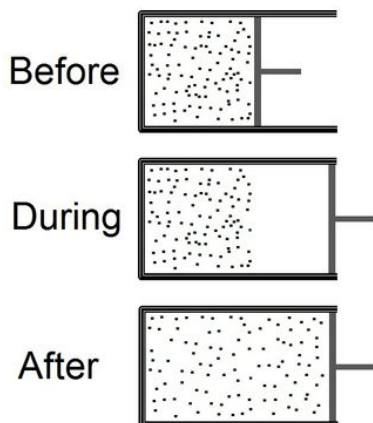
### ★ Irréversibilité

L'évolution irréversible d'un système fermé d'un état (1) à un état (2) est caractérisé par  $S_c > 0$ . Le système ne peut suivre la même transformation en sens inverse en passant par les mêmes états intermédiaires car sinon de l'entropie devrait être "détruite".

Les principales causes d'irréversibilité d'une transformation sont :

- La non uniformité d'une grandeur thermodynamique au sein du système ou entre le système et le milieu extérieur.
- L'existence de phénomènes dissipatifs.

Exemple : détente de Joule Gay-Lussac (fin XIX e )



Cette détente est adiabatique donc  $Q = 0$ , on considère aussi que le gaz s'étend sur du vide, par conséquent il n'y a pas de travail  $W = 0$ . L'application du premier principe donne  $\Delta U = 0$ . Cependant, une transformation pour laquelle tout le gaz passerait spontanément dans le seul compartiment de gauche donnerait aussi  $\Delta U = 0$ , donc serait aussi en accord avec le premier principe ... mais on sait très bien qu'on ne l'observe jamais. L'explication vient de l'entropie créée : la transformation est **irréversible**.

### ★ Transformation réversible

Une transformation est dite réversible si :

- elle est quasi-statique, i.e. si le système est en équilibre interne à tous les instants.
- on peut à tout instant inverser le sens d'évolution du système par une modification infinitésimale des paramètres extérieurs.

Une telle transformation est associée à une création d'entropie nulle  $S_c = 0$ .

## 2 Bilan d'entropie

### 2.1 Expression des termes d'entropie

Les travaux historiques de Clausius ont permis d'établir les identités suivantes à propos de l'entropie reçue par un système au cours de son évolution.

#### ★ Expression de l'entropie échangée avec un thermostat (admis)

L'entropie reçue par un système lors d'une transformation dépend du transfert thermique reçu par ce système :

Nature de l'évolution	Entropie échangée	Commentaires
Adiabatique	$S_e = 0$	
Monotherme	$S_e = \frac{Q}{T_0}$	thermostat de température $T_0$
Polytherme	$S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$	plusieurs thermostats $i$ .

Remarque : Pour le premier principe travail et chaleur ont un rôle équivalent, ce n'est pas le cas pour le deuxième principe.

### ★ Définition des grandeurs thermodynamiques ♥

On introduit la température thermodynamique et la pression thermodynamique comme :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ; P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S .$$

Ces grandeurs définies grâce à des outils thermodynamiques sont identifiées à celles construites à partir de la théorie cinétique.

À partir de ces expressions il est possible de reconstruire la variation totale exacte de U :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - PdV$$

Cette expression est appelée **identité thermodynamique** (programme de spé). Il est ainsi possible d'en déduire la variation d'entropie :

### ★ Expression de la variation d'entropie

La variation d'entropie au cours d'une transformation élémentaire s'écrit (d'après la première identité thermodynamique)

$$dS = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T}$$

Ainsi la variation au cours d'une transformation d'un état (1) vers un état (2) s'écrit :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T}$$

## 2.2 Démonstration pour une phase condensée indilatable et incompressible

On considère  $n$  moles d'une phase condensée indilatable et incompressible.

D'après les hypothèses du modèle la pression et le volume ne sont pas des variables d'état, donc :

$$S = S(n, T) = nSm(T).$$

Calcul de  $dS$  au cours d'une transformation réversible, pendant laquelle le système ne reçoit pas de travail mais reçoit un transfert thermique  $\delta Q$  qui fait passer sa température de  $T$  à  $T + dT$ .

Application du premier principe :

$$dU = 0 + \Delta Q = CdT$$

Second principe :  $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T} + 0$  soit  $dS = C \frac{dT}{T}$ .

### ★ Entropie d'une phase condensée

Si on connaît l'entropie du système dans un état de référence, alors on peut la calculer dans un état quelconque :

$$\Delta S_{ref \rightarrow T} = C \ln \frac{T}{T_{ref}}$$

$$S(T) = S_{ref} + C \ln \frac{T}{T_{ref}}$$

## 2.3 Le gaz parfait

On utilise l'expression de :

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \int_1^2 \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} \\
 &= \int_1^2 \frac{C_v dT}{T} + p \frac{dV}{T} \\
 &= \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \\
 &= C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

### ★ Entropie d'un gaz parfait

L'entropie de  $n$  moles de gaz parfait à l'équilibre est donnée par :

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

## 2.4 Thermostat

On considère un système  $\Sigma$  subissant une évolution monotherme. Le seul échange est un transfert thermique avec le thermostat  $\Sigma'$  à la température  $T_0$ . Le thermostat reçoit donc un transfert thermique  $-Q$  de la part du système.

La variation d'entropie pour le thermostat ( $V = cst$ ) s'écrit :

$$\Delta S' = \int_1^2 \frac{dU}{T} + p \underbrace{\frac{dV}{T}}_{=0} = \int_1^2 \frac{\delta Q'}{T_0} = \frac{Q'}{T_0}$$

or l'ensemble  $\Sigma, \Sigma'$ , est un système isolé donc  $Q' = -Q$ .

**Calcul de l'entropie échangée** L'entropie échangée par le thermostat  $S'_e = -S_e = \frac{-Q}{T_0}$ . Ainsi, pour le thermostat l'entropie créée s'écrit :

$$S'_c = \Delta S' - S'_e = 0$$

**L'évolution d'un thermostat échangeant un transfert thermique avec un système est réversible.**

### ★ Note importante ♡

L'entropie créée ne peut que se déduire de la connaissance de  $\Delta S$  et  $S_e$ , mais jamais se calculer directement.

## 2.5 Conséquence : Loi de Laplace

Considérons un **gaz parfait** subissant une évolution adiabatique et réversible de coefficient adiabatique  $\gamma$  constant, au cours de la transformation.

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 &= \frac{nR}{\gamma - 1} \left[ \ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \right] \\
 &= \frac{nR}{\gamma - 1} \left[ \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma - 1)} \right]
 \end{aligned}$$

L'entropie d'un gaz parfait s'écrit sous forme compacte :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T_2 V_2^{\gamma - 1}}{T_1 V_1^{\gamma - 1}} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T_2^\gamma P_2^{1 - \gamma}}{T_1^\gamma P_1^{1 - \gamma}} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \right)$$

La transformation étant adiabatique  $S_e = 0$  et réversible  $S_c = 0$ ,  $\Delta S = 0$ . Ceci conduit à  $TV^{\gamma-1} = cste$ ,  $T^\gamma p^{1-\gamma} = cste$  et  $pV^\gamma = cste$ .

### ★ Loi de Laplace ♡

Soit un système fermé constitué d'un gaz parfait, de coefficient adiabatique constant subissant une transformation adiabatique et réversible ; alors cette transformation est caractérisée par la loi de Laplace :

$$PV^\gamma = cste$$

**Remarque** : On peut également montrer la loi de Laplace pour des hypothèses plus faibles (gaz parfait en transformation adiabatique quasi-statique) en faisant un peu de calcul infinitésimal.

## 3 Interprétation de l'entropie

Il existe une interprétation qualitative de l'entropie lié à ce que l'on appelle le désordre dynamique. En physique cette notion de désordre n'a pas le sens de ce que l'on peut rencontrer dans votre chambre, on parle de désordre dynamique qui qualifie le manque d'information sur le système.

**Exemple** : Soit deux liquides miscibles, si ils sont séparés l'entropie sera plus faible que si ils sont mélangés. Dans le premier cas on peut aisément localiser chacun des liquides dans le récipient mais ensuite il devient impossible de faire la distinction : de l'information est perdue. De plus, l'entropie d'un système isolé est croissante donc, spontanément, les liquides se mélangent. En considérant toujours le mélange comme isolé, il est impossible de diminuer son entropie et donc de séparer les liquides.

### ★ Interprétation microscopique de l'entropie :

L'entropie est d'autant plus élevée que le nombre d'états microscopiques accessibles au système (= positions et vitesses des molécules) est élevé.

Par conséquent :

- $S$  est une fonction croissante de  $V$  (plus de positions accessibles) ;
- $S$  est une fonction croissante de  $T$  (plus de vitesses accessibles) ;
- la dépendance en  $P$  n'est pas connue a priori.

## 4 Retour sur les transitions de phases

Sur le plan microscopique, un changement d'état correspond à un changement d'organisation des entités chimiques. Compte tenu de l'interprétation microscopique de l'entropie (nbre d'états microscopiques accessibles), on s'attend qu'un changement d'état s'accompagne d'une discontinuité d'entropie.

### 4.1 Définitions et propriétés

#### ★ Entropie de changement d'état ♡

On appelle entropie (massique) de changement d'état de la phase  $\alpha \rightarrow \beta$  d'un corps pur à température  $T_0$  la différence d'entropie massique entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} s = s_\beta(T_0) - s_\alpha(T_0)$$

Elle ne dépend que de la température, et elle est caractéristique de l'espèce chimique.

**Remarque** : On peut aussi définir une entropie molaire de changement d'état, seules les données d'un énoncé peuvent vous permettre de choisir laquelle utiliser.

En général on aura  $s_s < s_l < s_g$ , ainsi la fusion est associée à une variation d'entropie massique  $\Delta s_{fus} = s_l - s_s > 0$  et la vaporisation  $\Delta s_{vap} = s_g - s_l > 0$ .

**Sens physique :**  $m\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}s$  est la variation d'entropie du système au cours d'une transformation isotherme qui fait passer la masse  $m$  de la phase  $\alpha$  à  $\beta$ .

**Propriété :** Un changement d'état isobare et isotherme est une transformation réversible.

## 4.2 Lien avec l'enthalpie

Considérons une transition de phase réversible d'un système à la température  $T_0$  alors l'entropie créée est nulle, i.e.  $\Delta S = S_e = \frac{Q}{T_0}$  avec  $T_0$  la température du mélange diphasé à l'équilibre thermique.

La variation d'enthalpie d'un tel système s'écrit  $\Delta H = Q$ . Les deux quantités sont donc facilement mises en relation.

### ★ Variation d'entropie et d'enthalpie massique lors d'une transition de phase

Lorsque l'on fait subir une transition de phase à un corps pur d'une phase  $\alpha$  vers une phase  $\beta$ , de manière réversible à la température  $T_0$ , les variations d'entropie et d'enthalpie massique sont reliées par :

$$\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}s = \frac{\Delta h_{\alpha\rightarrow\beta}}{T_0}$$

**Conséquence :** On retrouve les chaleurs latentes de changement d'état sont de même signe que la variation d'entropie massique lors du changement de phase considéré.