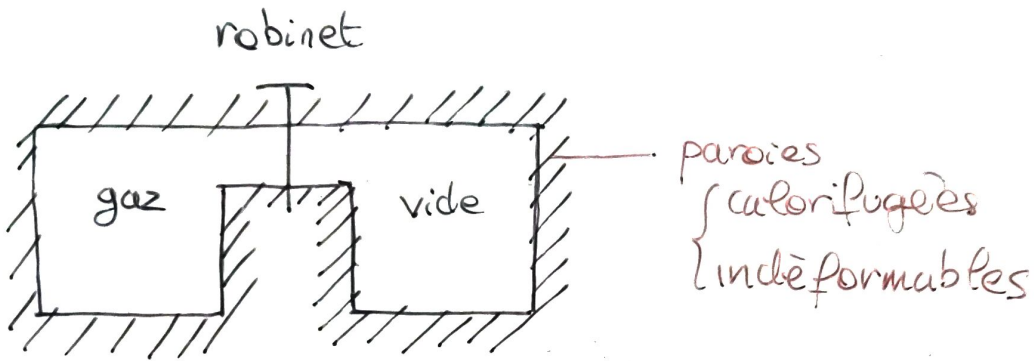


# Second principe de la thermodynamique

## I Exemple d'irréversibilité

### 1 Détente de Joule — Gay Lussac



Syst: {gaz + vide}

$$\Delta U = \cancel{W} + \cancel{Q}$$

indéformable  
adiab.

détente isoénergétique

gaz  $\in$  GP  $\Rightarrow$  détente à température constante

Elle est irréversible, mais  
on pourrait écrire le premier principe pour  
la réaction inverse (impossible)

insuffisances  
du 1<sup>er</sup>  
principe

## 2 D'autres exemples

- Réaction chimique
- 1. → • Diffusion
- frottements
- échange de chaleur entre 2 corps

## III Loi du 2<sup>ème</sup> principe.

### 1. Énoncé

À tout système thermodynamique, on associe une nouvelle fonction d'état, extensive, appelée l'entropie  $S$  en  $J \cdot K^{-1}$  tel que :

pour un système  $\left\{ \begin{array}{l} \text{fermé} \\ \text{thermiquement isolé} \end{array} \right.$

l'entropie ne peut qu'augmenter :

$$\Delta S \begin{array}{c} \text{irr.} \\ \geq 0 \\ \text{réversible} \end{array}$$

Si le transfert est réversible

$$\begin{cases} EI \rightarrow EF \Rightarrow \Delta S = S_f - S_i \geq 0 \\ EF \rightarrow EI \Rightarrow \Delta S = S_i - S_f \geq 0 \end{cases}$$

conséquence:  $S_i = S_f$

## 2 Entropie créée — entropie échangée

Si le système n'est pas isolé, il peut y avoir des échanges d'entropie.

On note:

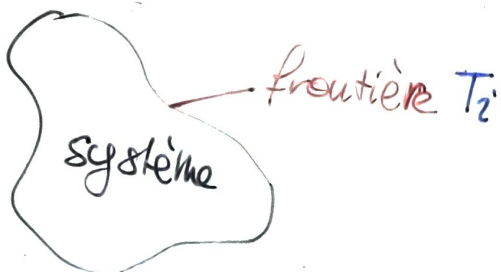
$$\Delta S = \underbrace{S_e}_{\text{échangée}} + \underbrace{S_c}_{\text{créée}}$$

$S_c > 0 \Leftrightarrow \text{irr.}$   
 $S_c = 0 \Leftrightarrow \text{rév}$

L'entropie échangée:

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

On voit ici que  
 $S$  en  $J \cdot K^{-1}$

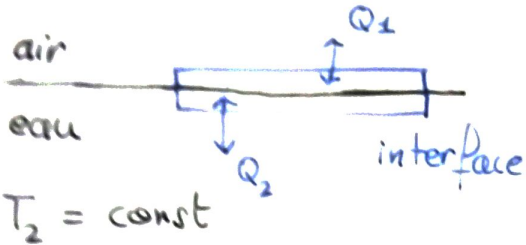


remq infinitésimalement

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_i}$$

### 3 Conséquence

$$T_1 = \text{const}$$



$$T_2 = \text{const}$$

air, eau: thermostats

$\Rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{grande capacité thermique} \\ \text{température const} \end{array} \right.$

À la surface de l'eau, on est en régime stationnaire

$$\Delta S_{\text{interface}} = 0 = S_e + S_c$$

$$= \underbrace{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}}_{\text{car deux surfaces}} + S_c$$

On a  $Q_1 + Q_2 = 0$  (d'où le nom d'interface)

$$S_c = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

$$= -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1}{T_2}$$

$$= Q_1 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{Or } S_c > 0$$

donc  $Q_1 > 0 \Rightarrow \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} > 0$

alors  $\frac{1}{T_2} > \frac{1}{T_1}$

ie  $T_1 < T_2$

### CONCLUSION

La chaleur est toujours échangée de puis le syst le plus chaud vers le syst le plus froid.

### III Expressions

#### 1 Phase condensée (L + V)

$$dU = dH = C dT$$

Une phase condensée évolue de manière monobare:  $\Delta H = Q_p$

Pour une transformation <sup>donc rev.</sup> isobare qui irait du même EI au même EF

$$\begin{aligned} dS &= \cancel{\delta S_e} + \delta S_c \\ &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C dT}{T} \end{aligned}$$

d'où

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

pour phase condensée

## 2 Gaz parfait

On peut choisir le couple  $(T, P)$  ou  $(T, V)$

- $(T, P)$

- \* à pression const (pour une isobare)

$$\begin{aligned} dS &= \cancel{\delta S_e} + \delta S_c \\ &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C dT}{T} \end{aligned}$$

$$S(T_2, P) - S(T_1, P) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- \* à température constante (pour une isotherme)

$$\delta S = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$$

$$S(T, P_2) - S(T, P_1) = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q}{T}$$

Or  $\Delta U = W + Q = 0$  car isotherme

$$\text{donc } Q = -W = -\int -\frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= nRT \ln \frac{nRT_2/P_2}{nRT_1/P_1}$$

$$\Rightarrow Q = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Rightarrow S(T, P_2) - S(T, P_1) = \frac{Q}{T} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) \\ &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned}$$

Pour un GP

• Pour (T, V)

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \left( \frac{nRT_2}{V_2} \cdot \frac{V_1}{nRT_1} \right) \\ &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \left( \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$

$\Leftrightarrow$

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

Pour un GP

d'après Mayer



### 3 Transformation adiabatique — réversible

a Définition

$$\begin{cases} \text{adiab} \iff Q = 0 \implies S_e = 0 \\ \text{réversible} \iff MR \ \& \ QS \implies S_c = 0 \end{cases}$$

$$\Delta S = \cancel{S_e} + \cancel{S_c} = 0$$

ISENTROPIQUE

b Et aussi  $\frac{Q}{P}$   
 $\Delta S = C_v \dots$

$$\begin{aligned} \Delta S = 0 &= C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$= \ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma-1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \cdot \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right) = 0$$

$$\implies TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad \text{Laplace!}$$

IV Cas des changements d'état  
TOUJOURS à T const

changement d'état réversible

$$\Delta S = S_e + \cancel{S_c} = \frac{Q}{T}$$



d'où

$$\Delta S = \frac{m_{1 \rightarrow 2} \Delta h}{T}$$

On pose souvent

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} s = \frac{\Delta h}{T}$$

entropie  
massique  
de ch.  
d'état.

## V Méthodes

Dans les exos on calculera:

- $\Delta S$
- $S_e$
- On en déduira alors

$$S_c = \Delta S - S_e \geq 0$$

remq 3<sup>e</sup> principe

L'entropie d'un corps pur dont  $T \rightarrow 0K$   
tend vers  $0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0K} 0$$

On dit que l'ordre est absolu.

On dit aussi: "l'entropie est une fonction  
liée au désordre de la matière"