

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I. Nécessité d'un second principe

- Dans les chapitres précédents, nous avons vu que **la notion de réversibilité** implique que la transformation puisse se faire **indifféremment dans les deux sens**, contrairement au cas d'une **transformation irréversible** qui indique **sans ambiguïté le sens d'écoulement du temps**. Ces évolutions réversibles sont bien sûr idéales et ne peuvent pas représenter la réalité observable; elles nous servent simplement de modèles d'étude.
- Le **premier principe** nous informe que l'énergie d'un système isolé se conserve : c'est un **principe de conservation**. Cependant, le premier principe ne nous renseigne pas sur le sens d'évolution du système. Il nous faut donc un autre principe : le **second principe** qui est un principe d'évolution.

II. Second principe de la thermodynamique

1) Enoncé du second principe

Pour tout système **fermé**, il existe une **fonction d'état extensive** et **non conservative**, appelée **entropie** et notée **S**.

La variation d'entropie du système entre deux états d'équilibre initial et final s'écrit :

$$\Delta S = S_F - S_I = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$

$S_{\text{échangée}} = S_e$ est un terme d'échange lié au transfert thermique entre le système et le milieu extérieur :

- $S_e > 0$ si le système **reçoit** de la chaleur du milieu extérieur
- $S_e < 0$ si le système **donne** de la chaleur au milieu extérieur
- $S_e = 0$ si le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur : **Transformation adiabatique**.

$S_{\text{créée}} = S_c$ est un terme de création lié à l'irréversibilité de la transformation:

- $S_c > 0$ si la transformation est **irréversible**.
- $S_c = 0$ si la transformation est **réversible**.

Ainsi pour un système **isolé** (système fermé sans échange d'énergie : $S_e = 0$), contrairement à l'énergie qui se conserve d'après le premier principe, l'entropie n'est pas constante lors d'une transformation irréversible mais augmente : $\Delta S = S_c > 0$, **S n'est pas conservative**.

Par conséquent, cette création d'entropie traduit le sens d'évolution du système $S_c \geq 0$ (nulle dans le cas réversible) : **le second principe est un principe d'évolution**.

Remarque : Comme pour le premier principe, on peut écrire le second principe sous forme différentielle pour une transformation élémentaire : $dS = \delta S_e + \delta S_c$.

2) Identité thermodynamique

Pour un système fermé subissant une transformation élémentaire quelconque, on admet que :

$$dU = TdS - PdV : \text{identité thermodynamique (autre forme du second principe)}$$

On constate que U est une fonction des variables S et V que l'on peut écrire : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$

On définit alors pour un système en équilibre thermodynamique :

- sa **température thermodynamique** par : $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$
- sa **pression thermodynamique** par : $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

On admet que les définitions thermodynamiques et cinétiques (établies au chapitre 2) de la température et de la pression sont équivalentes.

On peut établir une **seconde identité thermodynamique** faisant intervenir l'enthalpie : $dH = TdS + VdP$.

Démonstration : Par définition $H = U + PV$ qui devient sous forme différentielle $dH = dU + PdV + VdP$.
En utilisant la première identité thermodynamique $dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$.

III. Cas particuliers importants

1) Transformation adiabatique et réversible

Adiabatique : $S_e = 0$
Réversible : $S_c = 0$ } $\Delta S = S_e + S_c = 0$: une transformation adiabatique réversible est **isentropique**

2) Transformation réversible

Premier principe : $dU = \delta W + \delta Q$
Identité thermodynamique : $dU = TdS - PdV$
Réversible : $\delta W = -PdV$; $\delta S_c = 0$ } $dS = \delta S_e + \delta S_c = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$ (unité SI : J/K)

3) Transformation cyclique

Cycle : $S_F = S_I$ d'où $\Delta S = 0$

4) Transformation monotherme

Le système est en contact avec un milieu extérieur dont la température T_{ext} est constante. On dit que le système est en contact avec une source de chaleur qui se comporte comme un thermostat.

- Pour le système (S) : $\Delta S_S = S_{eS} + S_{cS}$.
- Pour le milieu extérieur (Σ) : $\Delta S_\Sigma = S_{e\Sigma} + S_{c\Sigma}$. Pour la source de chaleur la transformation est isotherme réversible donc $S_{c\Sigma} = 0$ et $S_{e\Sigma} = \int_I^F \delta S_{e\Sigma} = \int_I^F \frac{\delta Q_\Sigma}{T_{ext}} = \frac{Q_\Sigma}{T_{ext}}$.

L'ensemble composé de la réunion du système et du milieu extérieur est isolé donc : $\Delta S_{S \cup \Sigma} = S_{c_{S \cup \Sigma}}$ ($S_{e_{S \cup \Sigma}} = 0$).

S est extensive donc : $\Delta S_{S \cup \Sigma} = \Delta S_S + \Delta S_\Sigma = S_{eS} + S_{cS} + S_{e\Sigma}$

Par identification des entropies créées et échangées il vient : $S_{c_{S \cup \Sigma}} = S_{cS}$ et $S_{e_{S \cup \Sigma}} = S_{eS} + S_{e\Sigma} = 0$ soit

$$S_{eS} = -S_{e\Sigma} = -\frac{Q_\Sigma}{T_{ext}}$$

Q_Σ représente l'échange de chaleur entre le système et la source, défini par rapport à la source : $Q = Q_S = -Q_\Sigma$.

En conclusion, pour un système en contact avec une source de chaleur de température T_{ext} (transformation monotherme) : $S_e = \frac{Q}{T_{ext}}$

IV. Cas d'un gaz parfait

1) Entropie d'un gaz parfait

...

2) Détentes d'un gaz parfait

Pour la description de ces détente, se reporter au chapitre 4.

a) Détente de Joule-Gay Lussac

On considère la détente de Joule - Gay Lussac de n moles gazeuses de l'état initial (V_1, T_1) à l'état final (V_2, T_2) .

D'après le résultat établi au §1, la variation d'entropie du gaz parfait en fonction des variables T et V s'écrit :

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

La détente de Joule - Gay Lussac est isoénergétique donc d'après la première loi de Joule : $\Delta U = C_V \Delta T = 0$ d'où $T_2 = T_1$.

Par conséquent $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ avec $V_2 > V_1$ (détente) d'où $\Delta S > 0$.

Cette détente est adiabatique donc l'entropie échangée est nulle $S_e = 0$.

En conclusion $\Delta S = S_e + S_c = S_c > 0$, **l'entropie créée est strictement positive, la détente de Joule - Gay Lussac est bien irréversible.** Lors de l'ouverture du robinet de fortes inhomogénéités de concentration apparaissent au sien du gaz qui sont à l'origine de l'irréversibilité de la détente.

b) Détente de Joule-Thomson

On considère la détente de Joule - Thomson d'un gaz parfait vérifiant en amont (P_1, T_1) et en aval (P_2, T_2) .

D'après le résultat établi au §1, la variation d'entropie *molaire* du gaz parfait en fonction des variables T et P s'écrit :

$$\Delta S_m = S_m(P_2, T_2) - S_m(P_1, T_1) = C_{Pm} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

La détente de Joule - Thomson est isenthalpique donc d'après la deuxième loi de Joule : $\Delta H_m = C_{Pm} \Delta T = 0$ d'où $T_2 = T_1$.

Par conséquent $\Delta S_m = -R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ avec $P_2 < P_1$ (détente) d'où $\Delta S > 0$.

Cette détente est adiabatique donc l'entropie échangée est nulle $S_e = 0$.

En conclusion $\Delta S = S_e + S_c = S_c > 0$, **l'entropie créée est strictement positive, la détente de Joule - Thomson est bien irréversible.** L'origine de cette irréversibilité est la diffusion des particules de gaz entre les zones en amont et en aval qui ont des pressions différentes.

En résumé : Les causes d'irréversibilité sont souvent dues à la non uniformité des grandeurs intensives telles que la température (transfert des zones chaudes vers les zones froides), la pression (déplacement des régions de fortes pressions vers les régions de faibles pressions) ou encore la concentration.

V. Cas d'une phase condensée

Comme nous l'avons vu dans les précédents chapitres, une phase condensée idéale est incompressible et indilatable. Son volume est donc constant et l'identité thermodynamique s'écrit $dU = TdS - PdV = TdS$. Or $dH = dU = CdT$ où C représente la capacité thermique de la phase condensée.

Ainsi $CdT = TdS$ soit $dS = C \frac{dT}{T}$. Par intégration entre deux états d'équilibre (T et T_0) et en considérant C comme indépendante de la température il vient : $\Delta S = S(T) - S(T_0) = C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$

VI. Troisième principe de la thermodynamique

Dans le cadre de la thermodynamique statistique, l'entropie d'un système est liée à son état de désorganisation interne. Boltzmann (1870) a montré qu'un système évolue spontanément vers un état de plus grand désordre correspondant à une entropie maximale.

Dans le cadre de la thermodynamique macroscopique, nous avons pu exprimer la variation d'entropie d'un système entre deux états : $\Delta S = S(x) - S(x_0)$, $S(x_0)$ étant l'entropie du système dans un état de référence.

Nernst (1906) a postulé qu'au zéro absolu ($T_0 = 0$ K), tous les corps sont dans un état cristallin parfait et sans vibration, c'est-à-dire dans un état d'ordre maximal.

Troisième principe : l'entropie d'un corps pur à 0 K est nulle.