

Le deuxième principe de la thermodynamique

P1 – Chapitre 3

I. Enoncé du deuxième principe

Pour tout système fermé, il existe une grandeur extensive appelée entropie du système et dont la valeur S est une fonction des variables d'état.

$$S(t_2) - S(t_1) = S_{1 \rightarrow 2}^r + S_{1 \rightarrow 2}^p \quad \text{donc} \quad dS = \underbrace{\frac{\delta S^r}{\delta Q}}_{= T_{front\ ext}} + \underbrace{\delta S^p}_{\geq 0}$$

avec $S_{1 \rightarrow 2}^r = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T_{front\ ext}}$ et $S_{1 \rightarrow 2}^p \geq 0$

II. Transformations irréversibles $\Leftrightarrow \delta S^p > 0$

1. Détermination empirique

Si l'évolution du système était un film, si on repère des « anomalies logiques » en le passant à l'envers, la transformation est irréversible.

2. Causes d'irréversibilité

- **Gradient d'une grandeur intensive** : Une grandeur intensive dépend de la coordonnée d'espace pendant la transformation.
- **Frottements** : S'il y a des frottements, la transformation est irréversible. (A l'envers, les frottements refroidiraient la zone de contact.)
- **Réaction chimique** : Une réaction chimique orientée entraîne l'irréversibilité.

III. Transformations réversibles $\Leftrightarrow \delta S^p = 0$

Une transformation est **réversible** si elle n'est pas irréversible : il faut éliminer les causes d'irréversibilité.

Une transformation **réversible** est toujours parfaitement décrite par son équation d'état, contrairement aux transformations irréversibles.

- **Parois déformables** : $P_{gaz} = P_{ext}$ nécessaire pour que la transformation soit réversible.
- **Parois diathermanes** : $T_{syst} = T_{ext}$ nécessaire pour que la transformation soit réversible.

Le deuxième principe de la thermodynamique

P1 – Chapitre 3

IV. L'entropie

1. Signification physique

L'entropie augmente quand on perd des informations sur la position d'une particule aléatoire i . Elle est minimale au zéro absolu.

2. La fonction d'état entropie d'une transformation réversible

$$dS = \frac{dE - \delta W^{rév}}{T}$$

Système soumis à des :	Fonction d'état entropie
Forces de pression	$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV$
Forces de traction	$dS = \frac{dE}{T} - \frac{f}{T} dl$
Forces électriques	$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\varphi}{T} dq$

3. Entropie d'un gaz parfait

$$dS = nC_{mv} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

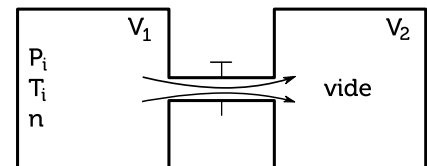
$$\begin{cases} S(T, V) = nC_{mv} \ln T + nR \ln V + cte \\ S(V, P) = nC_{mp} \ln V + nC_{mv} \ln P + cte \\ S(T, P) = nC_{mp} \ln T - nR \ln P + cte \end{cases}$$

avec $C_{mp} = C_{mv} + R$
capacité thermique molaire à P cst

4. Exemples de transformation

a. Détente de Joule-Gay-Lussac : transformation adiabatique irréversible d'un GP

$$\begin{aligned} S_f - S_i = S_{i \rightarrow f}^p &= nR \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) > 0 \\ \text{et } S_{i \rightarrow f}^r &= 0 \text{ (adiabatique)} \end{aligned}$$



b. Transformation adiabatique réversible d'un GP

$$\left. \begin{aligned} \text{adiabatique} &\Rightarrow \delta S^r = 0 \\ \text{réversible} &\Rightarrow \delta S^p = 0 \end{aligned} \right\} dS = 0 \Rightarrow \boxed{S = cte}$$

$$\text{Relation de Laplace : } \begin{cases} P V^\gamma = cte \\ T V^{\gamma-1} = cte \\ P^{\gamma-1} T^\gamma = cte \end{cases} \quad \gamma = \frac{C_{mp}}{C_{mv}}$$