

Chap 24 : Deuxième principe. Bilans d'entropie

I) Le deuxième principe de la thermodynamique

I.1) Transformations irréversibles et transformations réversibles

- a) Exemples détente de Joule Gay-Lussac ; contact entre 2 corps de $t^0 \neq t^{\text{ext}}$; irrév.
- b) Causes d'irréversibilité déséquilibre méca., thermiq. ou de diffusion ; frotts
- c) Transformation réversible si $\left\{ \begin{array}{l} \text{quasi-statique (très lente) et } P = P_{\text{ext}}, T = T_{\text{ext}} \\ \text{possible dans l'autre sens} \end{array} \right.$

I.2) Le deuxième principe de la thermodynamique

- a) Enoncé S fct d'état, extensive. $\Delta S = S_e + S_c$ avec $S_e = \sum \frac{\delta Q_i}{T_i}$ ou $\int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ et $S_c \geq 0$ ($=0$ si rév.)
- b) Cas d'un système isolé $S_e = 0$, $\Delta S = S_c \geq 0$ (S ne peut qu'↑ pour 1 système isolé)
- c) Cas d'une transformation adiabatique $S_e = 0$, $\Delta S = S_c \geq 0$
- d) Cas d'une transformation adiabatique réversible $S = \text{cte}$ (isentropique)
- e) Identité thermodynamique $dU = TdS - PdV$
 $dH = TdS + VdP$

II) Entropie d'un corps pur

II.1) Gaz parfait (à partir de l'identité thermo.)

- a) $S(T, V) = S(T_0, V_0) + n C_{vm} \ln(T/T_0) + nR \ln(V/V_0)$
- b) $S(T, P)$ et $S(P, V) = S_0 + n C_{pm} \ln(T/T_0) - nR \ln(P/P_0) = S_0 + n C_{pm} \ln(V/V_0) + n C_{vm} \ln(P/P_0)$
- c) Lois de Laplace $PV^\gamma = \text{cte}$ si ad. rev GP, $\gamma = \text{cte}$ isentropiq.

II.2) Phase condensée indilatable et incompressible $S(T) = S_0 + C \ln(T/T_0)$

II.3) Entropie d'un système diphasé $\Delta S = \frac{\Delta h}{T} = \Delta s$, $\Delta c = 0$ si $T = T_{\text{ext}}$ et $P = P_{\text{ext}}(T) = \text{cte}$

$$\Delta S = \frac{m(x_2 f - x_2 i) h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T} = \frac{\Delta H}{T} ; x_2 = \frac{s - s_1}{s_2 - s_1} = \frac{h - h_1}{h_2 - h_1}$$

III) Exemples de bilans d'entropie

- III.1) Détente de Joule-Gay Lussac d'un GP irrév.
- III.2) Détente de Joule-Thomson ou Joule-Kelvin d'un GP irrév.
- III.3) GP mis en contact avec un thermostat T_f à $V = \text{cte}$ irrév.
- III.4) Compression d'un GP $f(x) = x - 1 - \ln x \geq 0$ ($=0$ si $x=1$)
- III.5) Chauffage par effet Joule pendant une durée t irrév.
- III.6) Changement d'état
- III.7) Entropie de mélange (formule du GP avec $P = \text{pression partielle}$)

IV) Interprétation microscopique de l'entropie

L'entropie mesure le désordre moléculaire, le manque d'information du système à l'échelle microscopique.

3^e pape de la thermo ou pape de Nernst : $S \xrightarrow[t \rightarrow 0 \text{ K}]{} 0$