



**Cycle préparatoire  
Semestre 2**

# Cours de thermodynamique

-----  
-----  
**Pr. A. SAAD**

Année universitaire: 2019/2020

# CHAPITRE 5: Deuxième principe de la thermodynamique

---

1. Insuffisance du premier principe
2. Nécessité d'un deuxième principe
3. Énoncés historiques du deuxième principe
  - 3.1. Énoncé *CLAUSIUS*
  - 3.2. Énoncé de *KELVIN*
  - 3.3. Énoncé mathématique
4. Notion d'entropie
5. Énoncé général du deuxième principe
6. Calcul de la variation d'entropie
  - 6.1. Transformation isotherme réversible
  - 6.2. Transformation isobare réversible
  - 6.3. Transformation isochore réversible
  - 6.4. Transformation adiabatique
  - 6.5. Au cours d'un changement d'état
7. Nouvelles expressions de l'entropie
8. La variation d'entropie lors d'une réaction chimique
9. L'enthalpie libre d'une réaction chimique
10. Troisième principe de la thermodynamique
11. Fonctions thermodynamiques et équations de Maxwell

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### I. Insuffisance du premier principe

Le premier principe qui affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, ne peut pas nous renseigner sur les sens d'une évolution donnée. L'expérience montre que '*lorsqu'on met en contact un corps chaud A à la température  $T_A$  avec un corps froid B à la température  $T_B$  ; tout de suite le corps A se refroidit tandis que le corps B se réchauffe et cela se poursuit jusqu'à ce que les deux corps soient à la même température (équilibre thermique).*'



Un mélange d'eau chaude et d'eau froide donne de l'eau tiède mais l'eau tiède ne peut pas se séparer spontanément en une partie froide et une partie chaude.

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

---

### I. Insuffisance du premier principe

- Lors d'une détente de Joule-GayLussac (détente adiabatique dans le vide), le gaz finit par occuper tout le volume qui lui est offert. Au contraire, on ne voit jamais de transformation au cours de laquelle, partant d'un état initial où le gaz occupe tout le volume, le gaz remonte spontanément vers la partie haute du récipient laissant la partie basse vide. L'énergie interne est constante entre ces deux états et le premier principe ne permet pas de faire la distinction entre les deux évolutions. La transformation de (f) vers (i) est impossible spontanément . . .
- Lors du freinage d'une voiture, la température des freins s'élève. De l'énergie cinétique a été transférée sous forme de chaleur au système de freinage. A l'inverse, il n'est pas possible de prendre de la chaleur aux freins pour faire démarrer la voiture.
- L'effet Joule en électricité rend les phénomènes irréversibles .

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### I. Insuffisance du premier principe

La transformation inverse, n'est pas interdite par le premier principe ; d'où le besoin de disposer d'un deuxième principe qui pourra nous renseigner sur le sens des évolutions des systèmes.



On a : 
$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = Q_A + Q_B$$

Le système est isolé c.à.d.  $\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_B = -Q_A$

On a deux possibilités de transfert thermique :

- $Q_A > 0 ; Q_B < 0$  c.à.d. la chaleur passe de  $B$  vers  $A$
- $Q_B > 0 ; Q_A < 0$  c.à.d. la chaleur passe de  $A$  vers  $B$

Mais l'expérience montre la possibilité d'un seul sens : la chaleur passe du corps chaud au corps froid. D'où la nécessité d'un autre principe.

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

---

## 2. Nécessité d'un deuxième principe

- Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.
- Il faut donc introduire un second principe dit aussi principe d'évolution déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite **entropie (S)**.
- L'entropie a été introduite en 1855 par Rudolf Clausius. Elle est notée  $S$  dans le système international, elle se mesure en joule par kelvin ( $J/K$ ).

## 2. Nécessité d'un deuxième principe

- Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique.
- L'entropie  $S$  d'un système croît si le système tend vers son équilibre d'où :  $\Delta S > 0$ . *L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.*
- Sous sa forme microscopique, le deuxième principe déclare que les systèmes ont tendance à évoluer à partir de configurations très ordonnées et statistiquement improbables vers des configurations désordonnées plus probables.

Contrairement au premier principe qui fait l'objet d'un seul énoncé, le second principe fait l'objet de plusieurs énoncés.

# CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

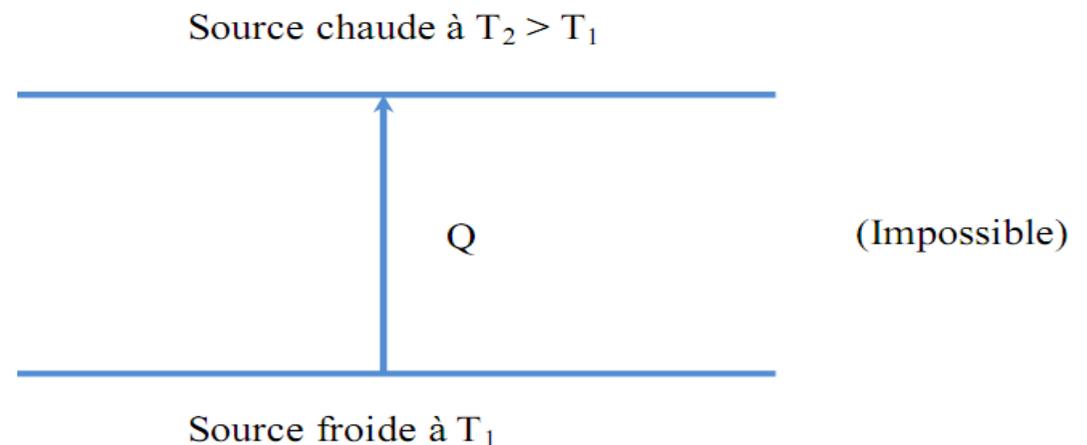
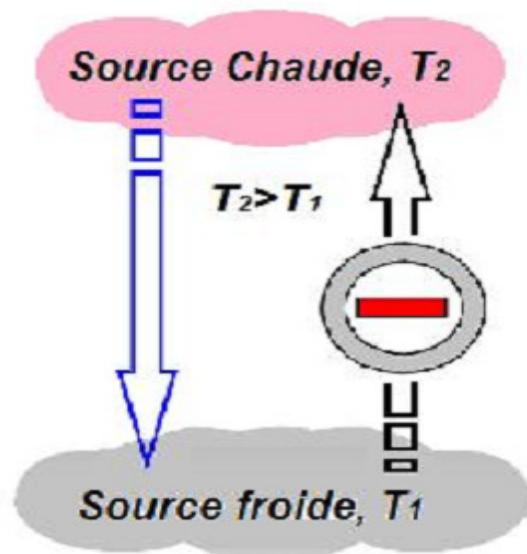
## 3. Enoncés historiques du deuxième principe

La thermodynamique classique cherche à expliquer le sens privilégié des transformations naturelles ou spontanées, mais elle postule simplement l'irréversibilité de ces transformations observées expérimentalement.

### 3. 1. Enoncé de *CLAUSIUS*

Il est déduit de l'exemple suivant :

Expérimentalement, une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide vers une source chaude.

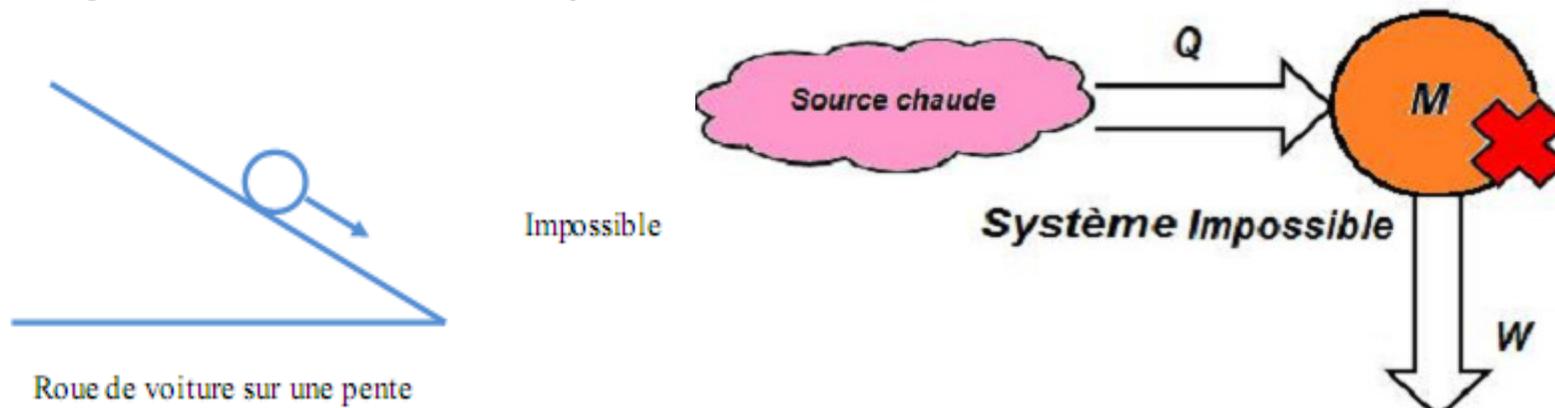


## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### 3. 2. *Énoncé de KELVIN-PLANK*

Il est déduit de l'exemple expérimental suivant : Une roue de voiture est progressivement freinée jusqu'à son arrêt avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante. Jamais on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remontant une pente.



Cela veut dire qu'il est impossible de prélever une quantité de chaleur d'une source d'énergie et de la transformer **intégralement en travail** ; une **quantité d'énergie doit être absolument perdue vers le milieu extérieur, d'où la notion de rendement.**

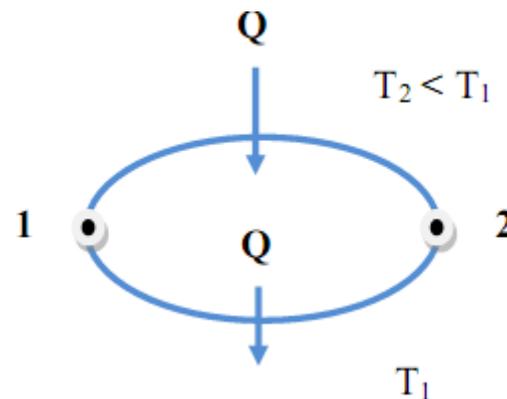
## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### *3. 3. Énoncé mathématique*

Compte tenu des deux postulats de Clausius et de Kelvin, imaginons un cycle de transformation au cours duquel :

- Une machine prélève de la chaleur  $Q$  à une source froide à la température  $T_2 < T_1$  et la cède intégralement à une source chaude à la température  $T_1$ .
- Comme  $T_2 < T_1$ , ce transfert de chaleur est impossible d'après l'énoncé de Clausius et ce cycle est donc irréversible dans la pratique.



Cycle imaginaire d'une machine thermique

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### 3. 3. *Énoncé mathématique*

Le bilan énergétique effectué sur cette machine s'écrit comme suit:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1} > 0 \quad \text{Car } T_2 < T_1$$
$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T_2} + \int_B^A \frac{dQ}{T_1} = \int_A^B \frac{dQ}{T_2} - \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\sum \frac{dQ}{T} > 0}$$

Étant donné que le processus de transférer une quantité de chaleur d'une source froide et la céder intégralement à une autre source chaude est impossible selon Clausius, on déduit que pour un cycle réel d'une machine, il faut donc :

$$\boxed{\sum \frac{dQ}{T} \leq 0} \quad \text{Théorème de CLAUSIUS}$$

Cette relation est l'énoncé mathématique du deuxième principe déduit des postulats d'irréversibilité.

Donc, on peut déduire que pour un cycle réversible :  $\sum \frac{dQ}{T} = 0$

Et pour un cycle irréversible :  $\sum \frac{dQ}{T} < 0$

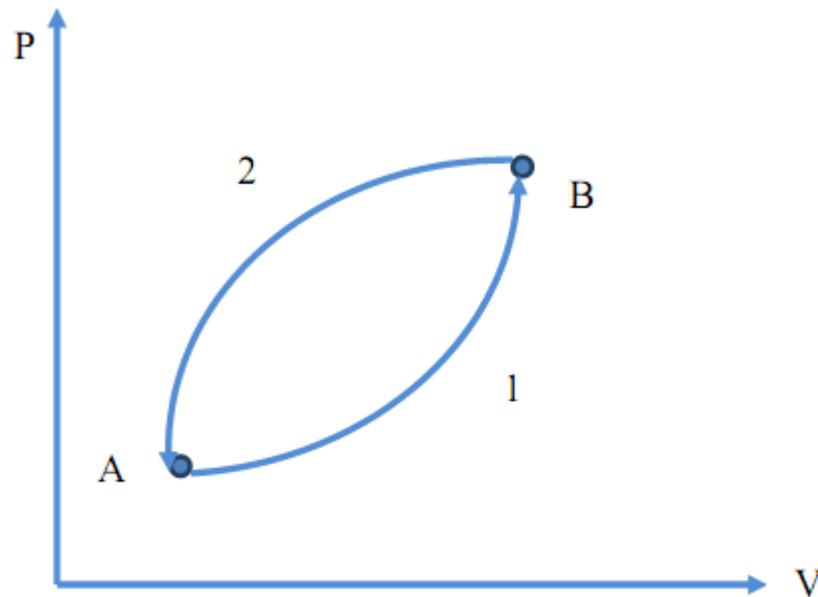
# CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

## 4. Notion d'entropie

- Transformations réversibles

La relation de clausius va nous permettre de définir une nouvelle fonction d'état du système, appelée entropie  $S$ . Considérons un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles allant de A à B (transformation 1) et de B à A (transformation 2).



Cycle d'une transformation réversible

Faisant un bilan énergétique sur le cycle :

$$\sum \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}}$$

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### 4. Notion d'entropie

On déduit que l'intégrale  $\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$  pour une transformation réversible :

- Ne dépend que de l'état initial (A) et l'état final (B).
- Ne dépend pas du chemin suivi.
- Donc  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  est une fonction d'état qu'on va nommée entropie (S).

Donc, si on pose que :  $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

où dS est une différentielle exacte et donc l'entropie S est une fonction d'état

Alors la variation d'entropie :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

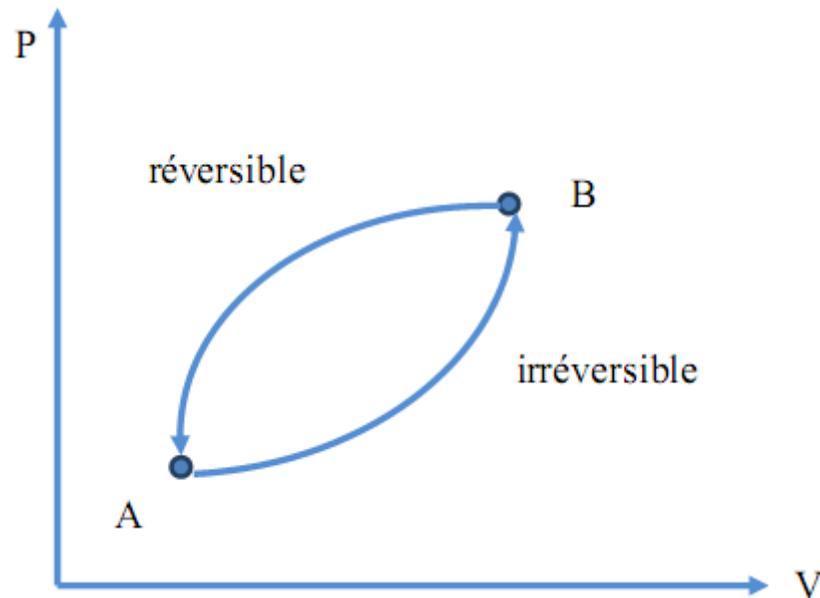
# CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

## 4. Notion d'entropie

- Transformations irréversibles

Considérant maintenant un cycle irréversible formé d'une transformation irréversible de l'état initial (A) à l'état final (B) et d'une transformation réversible de (B) à (A).



Faisant un bilan énergétique sur le cycle :

$$\sum \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} < \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \quad ; \quad \frac{dQ_{irr}}{T} < dS$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S > \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T}}$$

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### 4. Notion d'entropie

$$\Rightarrow \Delta S > \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T}$$

Cette relation est l'énoncé général du 2ème principe. C'est-à-dire, au cours d'une transformation irréversible, une partie du travail se transforme en chaleur à cause des frottements ce qui augmente l'entropie du système thermodynamique en conséquence.

En effet, toute transformation réelle d'un système doit s'effectuer dans le sens d'un bilan entropique global sur le système et son échange avec le milieu extérieur positif, autrement dit d'une création d'entropie.

Pour une transformation *irréversible élémentaire*, on a donc:

$$dS = \frac{dQ_{irr\acute{e}v}}{T} + \sigma$$

Où  $\sigma$  est une **source d'entropie** caractérisant l'irréversibilité de la transformation: il y a création d'entropie.

avec  $\sigma = 0$  pour une transformation réversible et  $\sigma \neq 0$  pour une transformation irréversible.

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### 5. Énoncé général du deuxième principe:

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état, extensive, non conservative, telle que sa variation au cours d'une transformation élémentaire s'écrit :

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{cr}}$$

Avec:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T_e}$$

Où:

**S** est l'entropie du système.

**$\delta S_{\text{cr}}$**  : Variation d'entropie due à la transformation produite par les processus irréversibles interne au système, et il est due à la création d'entropie à l'intérieur du système lors d'une transformation spontanée.

**$\delta S_{\text{cr}} > 0$**  : Pour une transformation irréversible.

**$\delta S_{\text{cr}} = 0$**  : Pour une transformation réversible

**$\delta S_{\text{éch}}$**  : Variation d'entropie due aux échanges (énergie, matière) entre le système et le milieu extérieur.

**$T_e$**  : Température du milieu extérieur.

# CHAPITRE 5: Deuxième principe de la thermodynamique

## 5. Enoncé général du deuxième principe:

### Remarques:

Si la transformation est irréversible, elle conduit nécessairement à produire de l'entropie ( $\delta S_{cr} > 0$ ). Dans le cas d'une transformation réversible la production d'entropie s'annule ( $\delta S_{cr} = 0$ ).

L'entropie créée ne peut pas être calculée directement mais simplement déduite des deux entropies (du système et l'échangé avec le milieu extérieur).

Enfin, une transformation qui aboutirait à une production d'entropie négative est impossible. C'est en cela que le deuxième principe est **un principe d'évolution**: son application nous dira si une transformation est possible ou pas, et dans quel sens elle se fera.

En résumé, l'entropie est créable (donc non conservative), mais **indestructible**. En pratique, toutes les transformations réelles sont irréversibles, et conduisent donc à **créer de l'entropie**.

### Exercice d'application:

1. a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.  
b) Calculer l'entropie créée.
2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K. On donne  $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

**Solution :**

1. a) Variation d'entropie du système :

$$\Delta S_{sys} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$W = - \int_1^2 P dV = -n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\text{Donc : } Q_{rev} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 (8,314) \ln \frac{50}{30} = 8,52 \text{ J/K}$$

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### Solution :

b) Entropie Créée : 
$$\Delta S_{\text{éch}} = \int \frac{dQ_{\text{éch}}}{T_{\text{éch}}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T_{\text{éch}}} = - \frac{W_{\text{irr}}}{T_{\text{éch}}} = \frac{1}{T} \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = \frac{P_{\text{ext}}}{T} (V_2 - V_1)$$

On a:  $P_1 V_1 = P_2 V_2 = n R T$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{n R T}{V_2} \Rightarrow \Delta S_{\text{éch}} = \frac{n R T}{T V_2} (V_2 - V_1) = \frac{n R}{V_2} (V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{éch}} = \frac{2(8,314)}{50} (50 - 30) = 6,68 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{Créée}} = \Delta S_{\text{Sys}} - \Delta S_{\text{éch}} = 8,52 - 6,68 = 1,84 \text{ J/K}$$

2. Variation d'entropie du système :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_1^2 \frac{dU - dW}{T} = \int_1^2 \frac{n C_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{n R T dV}{T V} = n \left( C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = 7,1 \text{ J/K}$$

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

---

### I. Insuffisance du premier principe

-La diffusion de deux gaz conduisant à leur mélange gazeux, se fait dans le sens de l'homogénéisation dans le volume total.

-Une balle de tennis lâchée d'une certaine hauteur, après quelques rebonds, va s'immobiliser au sol. Elle ne peut pas spontanément repartir d'une position d'équilibre au sol pour se mettre à rebondir de plus en plus haut et revenir dans la main. Les frottements de l'air sur la balle rendent le phénomène irréversible.

-L'effet Joule en électricité rend les phénomènes irréversibles .

**L'origine physique des irréversibilités peut être variée :**

- non uniformité des grandeurs intensives du système (diffusion (densité volumique), transfert thermique (gradient de température), déplacement de charges électriques vers les zones de faible potentiel, ....)
- Forces de frottement dont le travail se transforme en chaleur.
- Réactions chimiques.

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

---

### I. Insuffisance du premier principe

L'origine physique des irréversibilités peut être variée :

- non uniformité des grandeurs intensives du système (diffusion (densité volumique), transfert thermique (gradient de température), déplacement de charges électriques vers les zones de faible potentiel, ....)
- Forces de frottement dont le travail se transforme en chaleur.
- Réactions chimiques.

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

## 6. Calcul de la variation d'entropie

On peut calculer l'entropie d'un système thermodynamique selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse.

### *6. 1. Transformation réversible isotherme*

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$W = - \int_1^2 P dV = -n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\text{Donc : } Q_{rev} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{On aura : } \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

---

## 6. Calcul de la variation d'entropie

### *6. 2. Transformation réversible isobare*

à  $P = \text{cste}$  ;  $dQ_{rev} = dQ_p = n C_p dT$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_p}{T} = \int_1^2 n C_p \frac{dT}{T}$$

Si  $C_p = \text{cste}$  , on aura :

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

---

## 6. Calcul de la variation d'entropie

### *6. 3. Transformation réversible isochore*

à  $V = \text{cste}$  ;  $dQ_{rev} = dQ_V = n C_V dT$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_v}{T} = \int_1^2 n C_v \frac{dT}{T}$$

Si  $C_V = \text{cste}$  , on aura :

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

## 6. Calcul de la variation d'entropie

### *6. 4. Transformation réversible adiabatique*

$$dQ_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

### *6. 5. Au cours d'un changement d'état*

La quantité de chaleur qui accompagne un changement d'état physique de matière est la chaleur latente.

$$\text{Donc : } Q_{rev} = \Delta H$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta S = \frac{\Delta H}{T}}$$

Avec :

$\Delta H$ : Chaleur latente de vaporisation, fusion ou sublimation.

T : température du changement d'état physique de matière.

# CHAPITRE 5: Deuxième principe de la thermodynamique

## 7. Nouvelles expressions de l'entropie

### a) Entropie en fonction des variables $T$ et $V$ :

Selon le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :  $dU = dQ + dW$

Donc :  $dW = -PdV$

Selon le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique :  $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow n C_v dT = TdS - PdV$$

Pour une mole de gaz parfait :  $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{RT}{V}$

Donc :  $C_v dT = TdS - \frac{RT}{V} dV$

$$\Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (1)$$

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

## 7. Nouvelles expressions de l'entropie

### b) Entropie en fonction des variables $T$ et $P$ :

On sait que:

$$dH = dU + d(PV)$$

$$\Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

Or :  $dU = TdS - PdV$

$$\Rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP$$

Pour une mole de gaz parfait :

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad V = \frac{RT}{P}$$

Donc :  $C_p dT = TdS + RT \frac{dP}{P}$

$\Rightarrow$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

(2)

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

## 7. Nouvelles expressions de l'entropie

### c) Entropie en fonction des variables V et P

L'expression (1) et (2) représentent la variation d'entropie (dS) ; donc :

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$
$$\Rightarrow R \frac{dV}{V} = (C_p - C_v) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Or, selon la relation de MAYER :  $(C_p - C_v = R)$

Donc :  $\boxed{\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}} \quad (3)$

$$\boxed{dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}} \quad (1)$$

Remplaçant (3) dans (1) ou (2) :

$$(1) \Rightarrow dS = C_v \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + R \frac{dV}{V} = C_v \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} + C_p \frac{dV}{V} - C_v \frac{dV}{V}$$

$$\boxed{dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}}$$

# CHAPITRE 5: Deuxième principe de la thermodynamique

## 7. Nouvelles expressions de l'entropie

### c) Entropie en fonction des variables $V$ et $P$

Ou bien :

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (2)$$

$$(2) \Rightarrow dS = C_p \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - R \frac{dP}{P} = C_p \frac{dV}{V} + C_p \frac{dP}{P} - C_p \frac{dP}{P} + C_v \frac{dP}{P}$$

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}$$

## 7. Nouvelles expressions de l'entropie

### Prédire le sens des transformations

Si l'on veut montrer qu'un système ne peut aller que d'un état A à un état B, c'est-à-dire que l'évolution est irréversible, il nous faut procéder de la façon suivante :

1. Il faut trouver un chemin réversible  $A \rightarrow B$ , c'est-à-dire un procédé pour aller de A à B en gardant toujours la pression et la température homogènes même si elles varient ;
2. Le long de ce chemin réversible, nous calculons  $\Delta s$  (c'est-à-dire que nous effectuons l'intégrale  $\int \frac{\delta q}{T}$  pour ce chemin).
3. Nous comparons avec l'intégrale  $\int \frac{\delta q}{T}$  le long du chemin *réel*.

## 7. Nouvelles expressions de l'entropie

Prédire le sens des transformations

Il y a trois possibilités :

- Si les deux intégrales sont égales, alors la transformation réelle est *réversible* : elle peut avoir lieu dans les deux sens.
- Si  $\int \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{\text{chemin réel}} < \int \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{\text{rév.}}$ , alors la transformation réelle est *irréversible*. Elle ne peut avoir lieu que depuis A vers B.
- Si  $\int \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{\text{chemin réel}} > \int \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{\text{rév.}}$ , alors la transformation « réelle » décrite est *impossible*. Elle ne peut avoir lieu que dans le sens inverse (B  $\rightarrow$  A).

# CHAPITRE 5: Deuxième principe de la thermodynamique

## 7. Nouvelles expressions de l'entropie

### Prédire le sens des transformations

#### Exemple

Une masse d'air suit une évolution sans apport de chaleur. Il y a deux états :

- Un état  $X$  à 5 bar et 100 °C ;  $R = 286 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
- Un état  $Y$  à 1 bar et 5 °C.  $c_p = 1\,005 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

Quel est le seul sens ( $X \rightarrow Y$  ou  $Y \rightarrow X$ ) dans lequel l'évolution peut avoir lieu ?

Proposons le sens  $X \rightarrow Y$  et vérifions s'il est physiquement possible.

La variation d'entropie est égale à l'intégrale  $\int_X^Y \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{\text{rév.}}$ . Avec l'équation 2,  $\Delta s = c_p \ln \frac{T_Y}{T_X} - R \ln \frac{p_Y}{p_X} = 1\,005 \ln \frac{5+273,15}{100+273,15} - 286 \ln \frac{1}{5} = +166,6 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ .

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

## 7. Nouvelles expressions de l'entropie

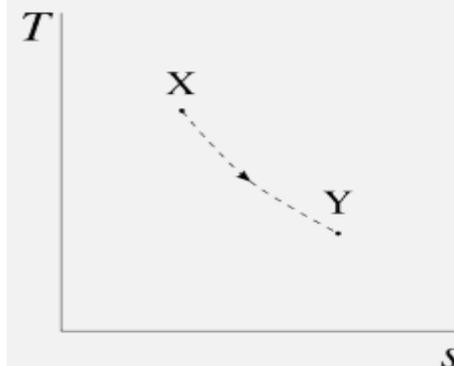
### Prédire le sens des transformations

#### Exemple

De l'autre côté, l'intégrale  $\int_X^Y \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{\text{chemin réel}}$  est égale à zéro car en réalité il n'y a pas eu de transfert de chaleur ( $\delta q = 0$ ).

Nous avons donc  $\Delta s > \int_X^Y \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{\text{chemin réel}}$  et l'évolution est irréversible. Si nous voulions revenir en arrière, de Y à X, nous serions obligés de retirer de la chaleur.

L'évolution peut être représentée de façon qualitative sur un diagramme  $T - s$  ainsi :



## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

---

### 10. Troisième principe de la thermodynamique

L'entropie est une mesure du degré de désordre dans le système. Une augmentation d'entropie s'interprète donc par une augmentation du désordre. Une augmentation de température  $T$  favorisant le désordre,  $S$  augmente avec  $T$ .

En 1906, Nernst proposa une origine pour l'entropie:

*'L'entropie d'un solide ou d'un liquide pur en équilibre thermodynamique est nulle au zéro absolu.'*

A 0K, il n'y a aucun désordre.

## 11. Fonctions thermodynamiques et équations de Maxwell

- *L'énergie libre  $F$*        $F = U - TS$

Lors de l'évolution d'un système,  $F$  diminue. L'état d'équilibre final du système doit lui correspondre la valeur minimale de  $F$ .

- *L'enthalpie libre  $G$*        $G = H - TS$

L'évolution du système est suivie par une diminution de son enthalpie libre. L'état final sera atteint lorsque la fonction  $G$  deviendra minimale.

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

## 11. Fonctions thermodynamiques et équations de Maxwell

Pour une transformation infinitésimale, la variation de ces grandeurs d'états est :

L'énergie interne  $U = U(S, V)$

- $dU = \delta W + \delta Q = -P dV + T dS$   
 $dU = (\partial U / \partial V)_S dV + (\partial U / \partial S)_V dS$   
 $P = -(\partial U / \partial V)_S \quad T = (\partial U / \partial S)_V$

$$dU = -P dV + T dS$$

$$dU = T dS - P dV$$

Enthalpie  $H = H(S, P)$

- $dH = dU + P dV + V dP = -P dV + T dS + P dV + V dP$   
 $dH = V dP + T dS$   
 $dH = (\partial H / \partial P)_S dP + (\partial H / \partial S)_P dS$   
 $V = (\partial H / \partial P)_S \quad \text{et} \quad T = (\partial H / \partial S)_P$

$$dH = V dP + T dS$$

$$dH = T dS + V dP$$

## CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

### 11. Fonctions thermodynamiques et équations de Maxwell

Energie libre  $F = F(V, T)$

$$\bullet \quad dF = dU - d(TS) = -P dV + TdS - TdS - SdT$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\mathbf{P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{et} \quad \mathbf{S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}$$

$$\mathbf{dF = -PdV - SdT}$$

$$dF = -PdV - SdT$$

Enthalpie libre  $G = G(P, T)$

$$\bullet \quad dG = dH - d(TS) = VdP + TdS - TdS - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\mathbf{V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad \text{et} \quad \mathbf{S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}$$

$$\mathbf{dG = VdP - SdT}$$

$$dG = VdP - SdT$$

$dU, dH, dF$  et  $dG$  sont des différentielles totales exactes.

# CHAPITRE 5:

# Deuxième principe de la thermodynamique

## 11. Fonctions thermodynamiques et équations de Maxwell

$dU$  étant une différentielle totale exacte, les dérivées secondes croisées sont égales. Donc:  $(\partial T / \partial V)_S = - (\partial P / \partial S)_V$  1ère relation de Maxwell

Les 3 autres relations de Maxwell sont obtenues à partir des fonctions H, F et G:

$$(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P$$

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$$

$$(\partial S / \partial P)_T = - (\partial V / \partial T)_P$$

Pour un système fermé:

Pour  $dU$  :  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

Pour  $dH$  :  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$

Pour  $dF$  :  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

Pour  $dG$  :  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

Première

Deuxième

Troisième

Quatrième

Lois de  
Maxwell



Merci pour  
votre attention