

Résumé – Deuxième principe de la thermodynamique

I. Transformations irréversibles

Cas général : une **transformation irréversible** est induite par une **modification brusque du milieu extérieur**. L'ensemble des transformations observées dans la **nature est irréversible**.

⚠ Seul l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre thermodynamique bien définis. Les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre.

Le **deuxième principe** met en avant un nouveau concept, la **flèche du temps**, qui indique qu'une évolution (spontanée) qui a lieu naturellement dans un sens bien précis, et que le **temps ne peut pas être inversé**.

II. Entropie

Le 2^{ème} principe de la thermodynamique (pour un **système fermé**) est :

$$\Delta S = S_{\text{reçue}} - S_{\text{créée}}$$

- ΔS = variation d'entropie (variable d'état, extensive et additive, non conservatrice) entre deux dates successives t_1 et t_2 en $J.K^{-1}$;
- $S_{\text{reçue}}$ = entropie reçue par échange avec le milieu extérieur à travers la surface S en $J.K^{-1}$;
- $S_{\text{créée}}$ = entropie créée ou produite par le système S en $J.K^{-1}$.

$$dS = \frac{\delta Q}{T_S} + \delta S_{\text{créée}}$$

- dS = variation infinitésimale d'entropie en $J.K^{-1}$;
- δQ = variation infinitésimale de chaleur en J ;
- T_s = température en chaque point de la surface de S = température à l'endroit où s'effectue le transfert thermique en K ;
- $\delta S_{\text{créée}}$ = variation infinitésimale entropie créée par le système, en $J.K^{-1}$.

⚠ Pour rappel, le δ signifie qu'on a à faire à une variation infinitésimale d'une grandeur qui n'est pas une fonction d'état !

A. Entropie créée dans le cas de transformations irréversible et réversible

- Pour une transformation **irréversible** : $S_{\text{créée}} > 0$;
- Pour une transformation **réversible** : $S_{\text{créée}} = 0$.

NDLR – Le calcul de ΔS est le même que la réaction soit réversible ou non.

$$\Delta S = S_{\text{créée}} = \int \frac{\delta Q}{T}$$

$T_s = T$ car le **système** est à tout moment en **équilibre interne** en réaction réversible.

B. Cas d'un système isolé et cas d'une réaction adiabatique ($Q = 0$)

Système isolé : pas d'échanges d'énergie ni de matière avec l'extérieur.

Transformation adiabatique : transfert thermique reçu est nul.

Dans les deux cas Q est nul \rightarrow terme d'échange $S_{\text{reçue}}$ égal à 0. On a donc seulement de l'entropie créée $S_{\text{créée}}$.

On a alors :

$$S_{\text{reçue}} = 0$$

On a donc seulement de l'entropie créée ($S_{\text{créée}}$). On a alors :

$$\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$$

NDLR – Lors d'une **évolution spontanée** d'un **système isolé**, l'évolution du système est **irréversible** (entropie augmente). Quand l'entropie est **maximale**, l'évolution **s'arrête**. L'entropie d'un système **augmente** donc au cours d'une transformation **adiabatique et irréversible** mais **ne varie pas** au cours d'une transformation **adiabatique et réversible** (isentropique : à entropie constante).

C. Variation d'entropie d'un gaz parfait

La réaction des gaz parfaits est **réelle** (= irréversible) mais on imagine que la transformation est **réversible** avec les mêmes caractéristiques que la transformation réelle pour calculer la **variation d'entropie**. On obtient :

Pour le couple (T, V) :

$$\Delta S = nC_{Vn} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

- ΔS = variation d'entropie en $J.K^{-1}$;
- C_{Vn} = capacité thermique molaire en $J.K^{-1}.mol^{-1}$;
- T_f = température finale en K ;
- T_i = température initiale en K ;
- n = quantité de matière en mol ;
- R = constante universelle des gaz parfait = $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$;
- V_f = volume final en m^3 ;
- V_i = volume initial en m^3 .

NDLR – L'expression de ΔS peut également être exprimée en fonction des couples (T, p) et (p, V).

III. Interprétation statistique de l'entropie

Uniquement cas des systèmes **isolés** : $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$ et $S_{\text{reçue}} = 0$.

A. Entropie statistique

Pour un système dans un état **macroscopique** déterminé, pour lequel il existe **plusieurs** états **microscopiques** s, l'entropie statistique, définie selon **Boltzmann**, a pour expression :

$$S = -k_B \sum_S P_S \ln (P_S)$$

- S = entropie statistique en J ;
- k_B = constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{23} J.K^{-1}$;
- P_S = probabilité des états microscopiques.

2. Entropie statistique d'un système isolé

Hypothèse de Boltzmann : pour un système **isolé**, en équilibre thermodynamique, l'état **macroscopique** observé est l'état macroscopique le plus **probable**, donc celui pour lequel l'**entropie statistique est maximale**.

Système **isolé à l'équilibre** : tous les **microétats** sont **équiprobables** = **hypothèse microcanonique**. Elle admet que pour des systèmes isolés les **probabilités** P_S de tous les états microscopiques sont **égales**.

$$P_S = \frac{1}{\Omega}$$

- Ω = nombre total d'états microscopiques.

L'entropie statistique pour système isolé est donc donnée par la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

- S = entropie statistique en J ;
- k_B = constante de Boltzmann = $1.38 \times 10^{23} \text{ J.K}^{-1}$;
- Ω = nombre de microétats accessibles pour un macroétat donné.

NDLR – L'entropie mesure donc le désordre moléculaire (le nombre de microétats accessibles au système et compatibles avec un état macroscopique donné).

IV. Postulat de Nernst-Planck : troisième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique porte uniquement sur la variation d'entropie d'un système.

Le postulat de Nernst-Planck (= troisième principe de la thermodynamique) permet de déterminer la valeur absolue de l'entropie (du système étudié).

Énoncé du postulat : l'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers zéro lorsque la température tend vers 0 K.

À température nulle, il n'y a aucun mouvement d'agitation thermique. Les molécules sont dans des positions fixes, parfaitement connues si l'on connaît la structure du cristal, supposé sans défaut. Il n'y a donc qu'un seul microétat possible.