

LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE : BILAN D'ENTROPIE

« Every physical or chemical process in nature takes place in such a way as to increase the sum of the entropies of all the bodies taking any part in the process. In the limit, that is for reversible process, the sum of the entropies remains unchanged » Max Planck, prix Nobel 1918, (1858-1947)

I-POSITION DU PROBLEME : IRREVERSIBILITE EN THERMODYNAMIQUE

1-1 introduction

Le deuxième principe de la thermodynamique va compléter le premier principe. En effet, ce dernier ne nous dit rien du « sens » d'évolution spontanée des phénomènes thermodynamiques (et de tout phénomène physico-chimique en général). Nous savons, par l'expérience quotidienne, que les transformations se déroulent spontanément dans un sens et pas dans l'autre, les transformations réelles sont dites **irréversibles**. L'exemple ci-dessous, que chacun a expérimenté, montre le désordre qui augmente naturellement dans une chambre si rien n'est fait !.

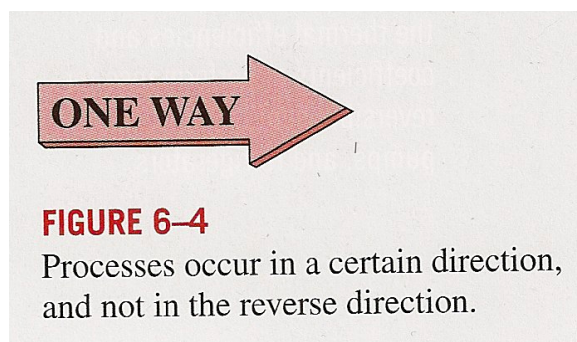
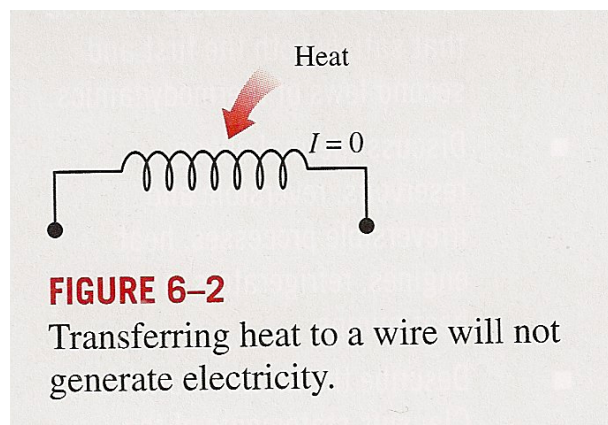
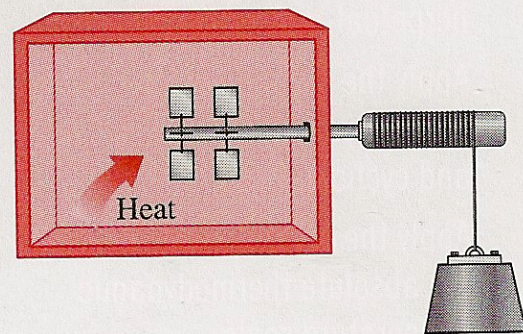
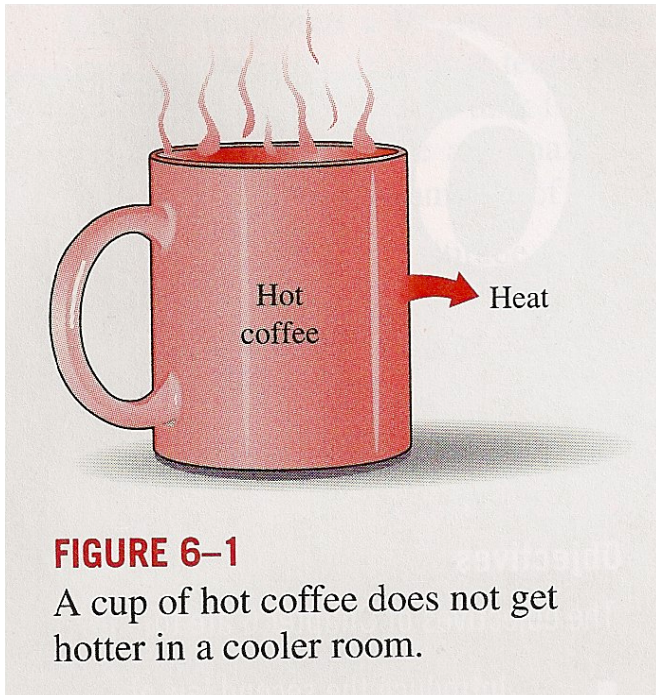


Autre exemple, la chaleur s'écoule spontanément des corps chauds vers les corps froids, la chaleur ne retourne pas spontanément du corps froid vers le corps chaud (on peut forcer la nature à réaliser cela mais de façon non spontanée, il faut fournir du travail, c'est le principe d'un réfrigérateur, voir chapitre sur les machines thermiques).

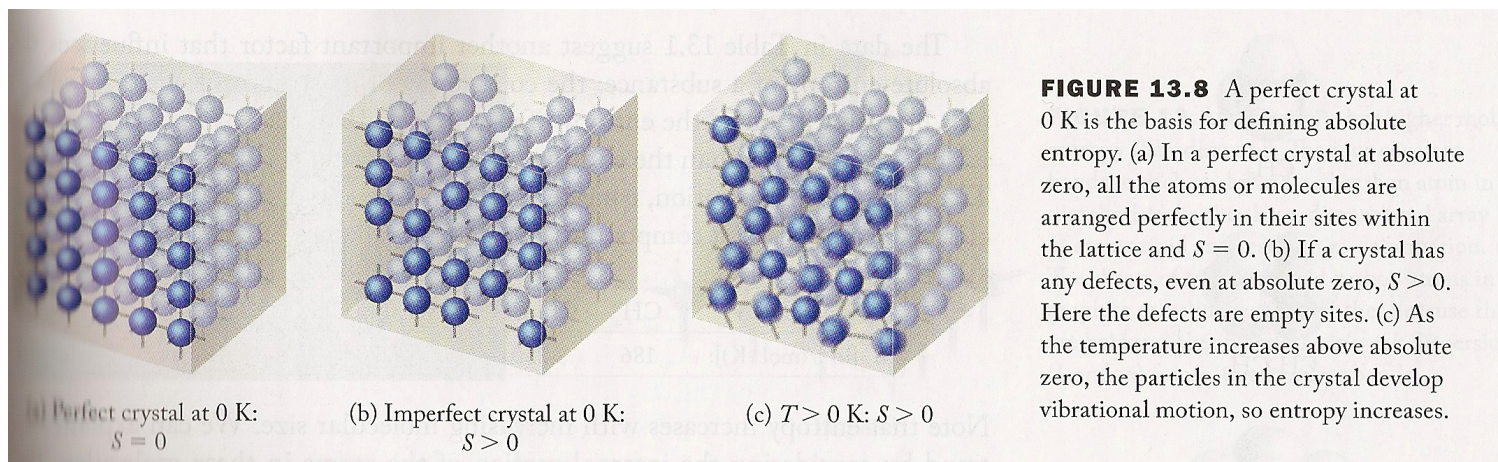
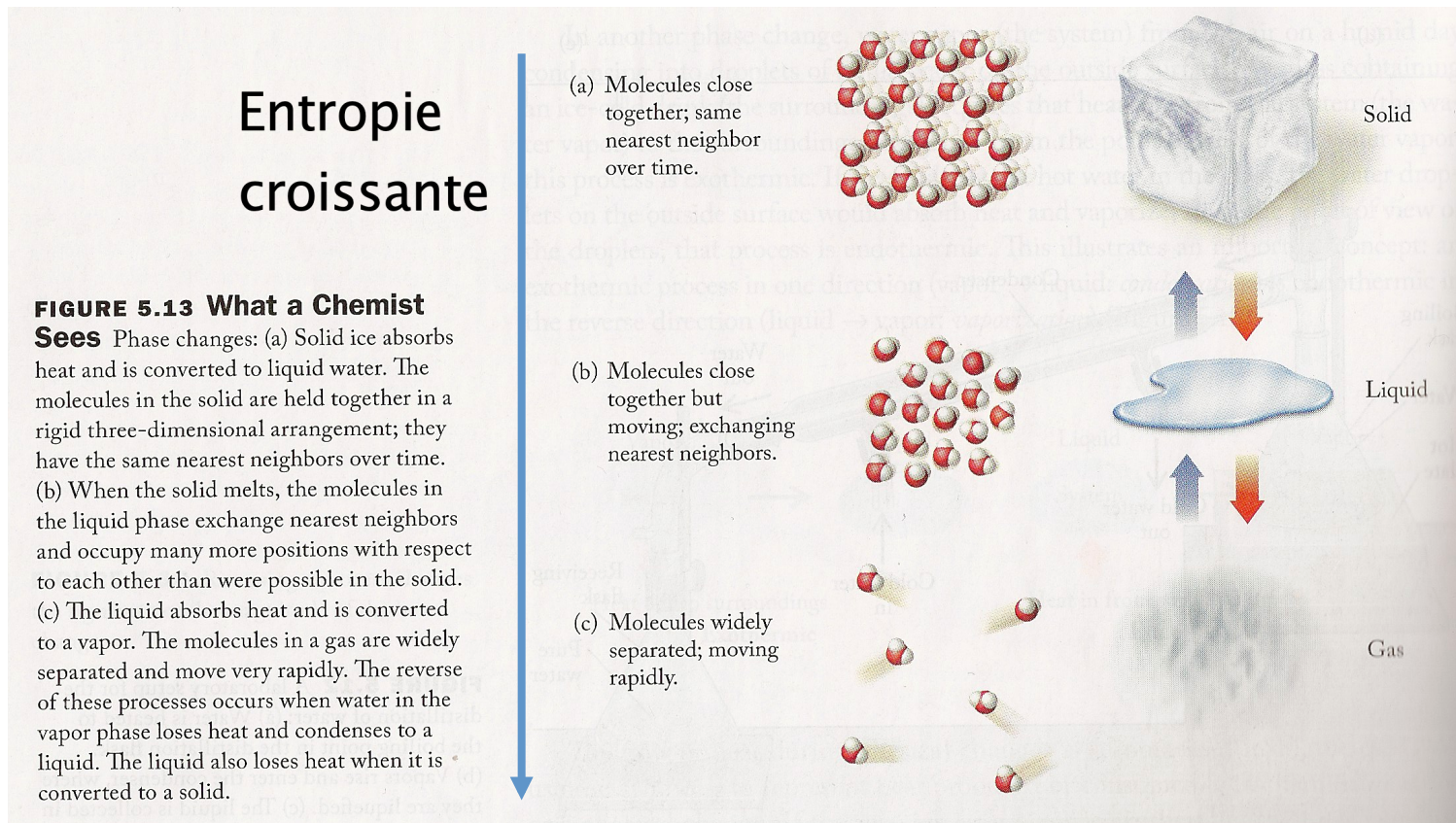
Le second principe va aussi nous permettre de déterminer les performances théoriques optimales que peuvent atteindre toutes les machines thermiques (quelle que la soit la technologie utilisée, ce qui fait toute la puissance du second principe). Il faut noter que la thermodynamique s'est

développée au XIX siècle pendant la révolution industrielle parallèlement au développement des machines thermiques (machine à vapeur...). C'est en voulant optimiser les performances de ces machines que les ingénieurs et les scientifiques ont établi les principes fondamentaux de la thermodynamique.

Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état **l'entropie** notée S . Contrairement à l'énergie, **l'entropie n'est pas une grandeur conservative** ; l'entropie d'un système isolé ne peut que croître, l'énergie d'un système isolé reste constante. C'est pourquoi on relie souvent l'entropie à la « flèche du temps » qui impose aux phénomènes physiques d'être temporellement orientés du passé vers le futur, c'est-à-dire d'être irréversibles. Les figures ci-dessous illustrent les propos précédents.



Le concept d'énergie nous est familier contrairement à celui d'entropie. On peut dire que l'entropie caractérise **le désordre d'un système à l'échelle moléculaire** ou plus précisément que l'entropie caractérise le manque d'information sur ce système. Une compréhension profonde de l'entropie nécessite l'étude de la physique statistique (domaine passionnant de la physique), ce qui dépasse largement le cadre de notre programme.

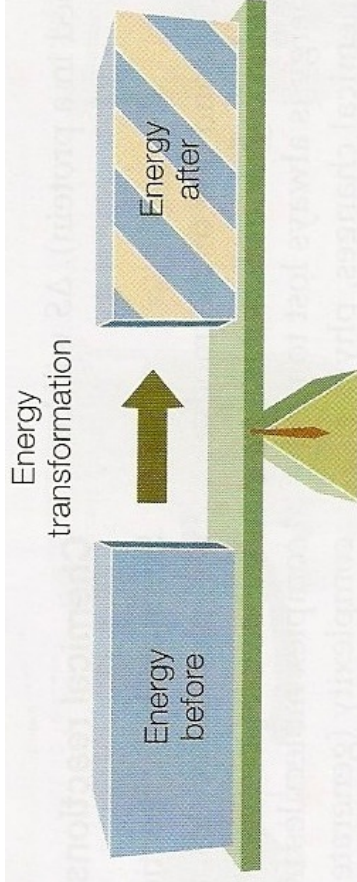


Entropie croissante

(A)

The First Law of Thermodynamics

The total amount of energy before a transformation equals the total amount after a transformation. No new energy is created, and no energy is lost.



Energy transformation

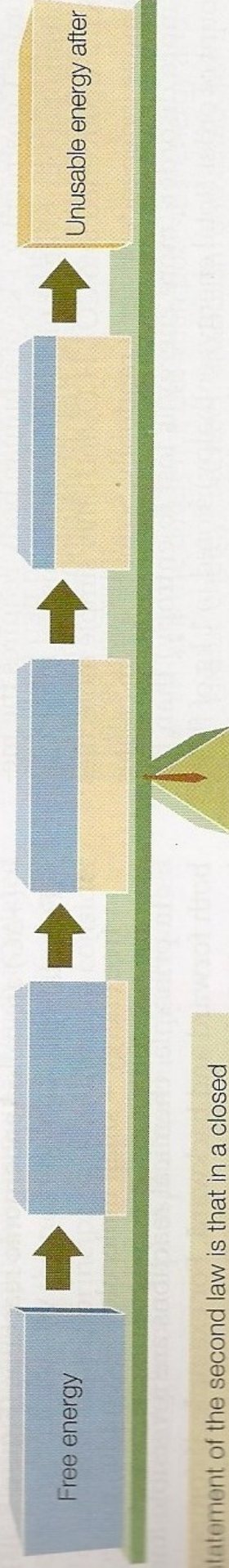
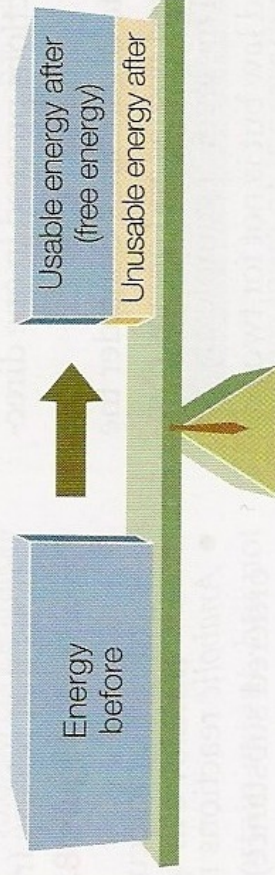
8.2 The Laws of Thermodynamics

(A) The first law states that energy cannot be created or destroyed. (B) The second law states that after energy transformations, some energy becomes unavailable to do work.

(B)

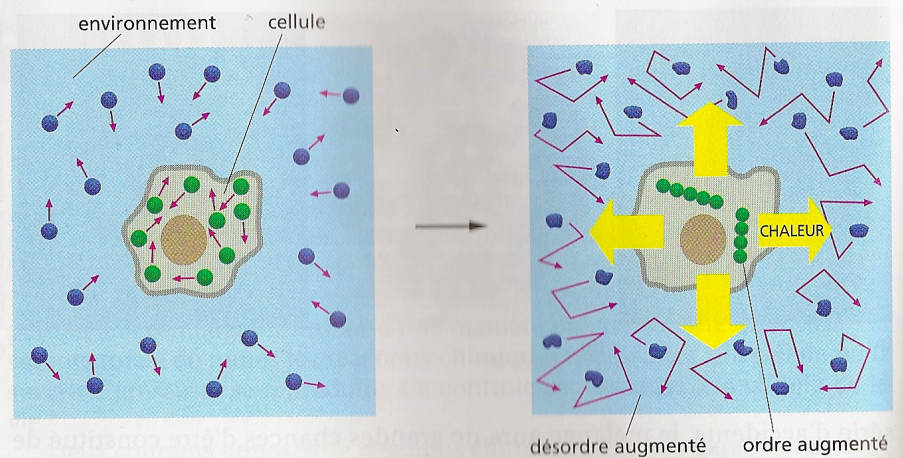
The Second Law of Thermodynamics

Although a transformation does not change the total amount of energy within a closed system (one that is not exchanging matter or energy with the surroundings), after any transformation the amount of energy available to do work is always less than the original amount of energy.



Another statement of the second law is that in a closed system, with repeated energy transformations, free energy decreases and unusable energy (disorder) increases—a phenomenon known as the increase in **entropy**.

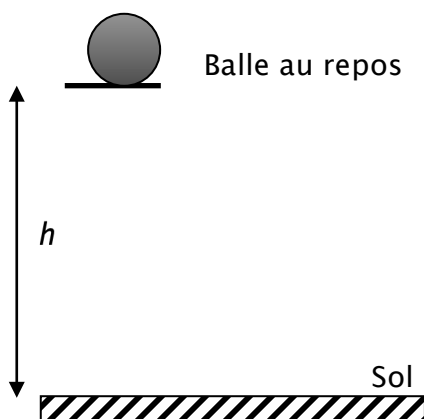
Figure 3-5 Les cellules vivantes ne sont pas un défi à la seconde loi de la thermodynamique. Sur le diagramme de gauche, les molécules de la cellule et du reste de l'univers (l'environnement) sont représentées dans le désordre. Sur le diagramme de droite, la cellule a tiré de l'énergie de sa nourriture et libéré de la chaleur en accomplissant la réaction qui lui permet de ranger les molécules qu'elle contient. Comme la chaleur augmente le désordre de l'environnement autour de la cellule (représenté par les flèches brisées et les molécules déformées, signes de vibrations et rotations moléculaires accrues), la deuxième loi de la thermodynamique, qui dit que la quantité de désordre de l'univers doit toujours augmenter, est respectée même quand la cellule grandit et se multiplie.



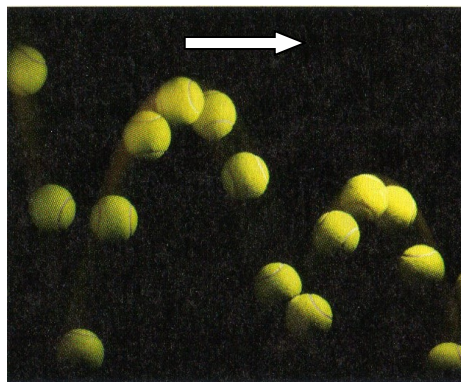
1-2 Le premier principe est à compléter

Nous allons regarder la chute d'une balle d'une hauteur h .

Etat 1 (à l'instant t_1)



Rebonds successifs



Etat 2 (à l'instant t_2)



L'énergie potentielle initiale de la balle va être progressivement transformée, au cours des rebonds successifs, en énergie interne de la balle et du sol, ce qui se traduit ici par une élévation de la température de la balle et du sol.

Nous allons appliquer le premier principe de la thermodynamique au système {sol+balle}, nous négligeons la présence de l'air. On obtient :

$$\Delta U + \Delta E_m = 0 \text{ car } Q = 0 \text{ et } W = 0 \text{ soit } U_2 - U_1 + E_{m2} - E_{m1} = 0 \Leftrightarrow U_2 - U_1 - mgh = 0. \text{ En effet } \Delta E_c = 0 \text{ et } \Delta E_p = -mgh.$$

Bilan de l'état 1 à l'état 2 ($t_1 \rightarrow t_2$)

$$(U_2 - U_1) - mgh = 0$$

Bilan de l'état 2 à l'état 1 ($t_2 \rightarrow t_1$)

$$(U_1 - U_2) + mgh = 0$$

Ainsi le 1^{er} principe est satisfait pour l'évolution réellement observée, de l'état 1 vers l'état 2, mais aussi pour l'évolution fictive, de l'état 2 vers l'état 1.

Il apparaît donc qu'à ce stade, la **thermodynamique est incomplète**. Le 1^{er} principe ne rend pas compte de l'impossibilité de renverser le cours du temps pour une évolution réellement observée. Il est donc nécessaire d'introduire le deuxième principe.

II-ENONCE DU DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

2-1 Transformation réversible et irréversible

Une transformation est **réversible** s'il est possible de ramener exactement dans son état initial à la fois le système et le milieu extérieur (l'environnement). Dans le cas contraire, la transformation est **irréversible**.

Un système qui évolue de façon irréversible peut très bien être ramené dans son état initial mais dans ce cas le milieu extérieur ne peut pas retourner dans son état initial. Quand on recharge une batterie, on la ramène dans son état initial mais pas le milieu extérieur.

En réalité, aucune transformation n'est réversible. Il existe toujours des « sources » d'irréversibilité comme (liste évidemment non exhaustive):

- ✓ Les phénomènes de diffusion: Diffusion de chaleur entre deux corps de températures différentes, diffusion de particules entre deux milieux de concentration différente etc...
- ✓ Les réactions chimiques spontanées.
- ✓ Les frottements solides et fluides.
- ✓ Le passage d'un courant électrique à travers une résistance.
- ✓ L'aimantation avec hystérésis d'un milieu ferromagnétique.
- ✓ Les déformations plastiques dans un solide.

Pour qu'une transformation soit la plus réversible possible, il faudrait qu'elle soit conduite d'une manière infiniment lente, constituée d'une suite d'états infiniment voisins d'états d'équilibre (c'est-à-dire quasi-statique), caractérisée par des phénomènes dissipatifs négligeables. Les phénomènes dissipatifs sont tous les processus physiques (par exemple les frottements) qui tendent à convertir une partie ou la totalité de l'énergie macroscopique d'un système, en une énergie microscopique stockée sous forme d'énergie interne dans le système étudié, ainsi que dans son milieu environnant. Bien que les transformations réversibles soient impossibles à réaliser de façon rigoureuse, elles sont très utiles pour réaliser des calculs qui eux vont conduire à des résultats bien réels.

2-2 Enoncé

Il existe plusieurs énoncés équivalents du second principe en particulier les énoncés historiques de Carnot (1824), de Clausius (1850), de Thomson (Lord Kelvin) (1852), nous allons en reparler.

Nous allons commencer par l'énoncé moderne du prix Nobel de chimie belge Prigogine (1950) qui repose sur un bilan d'entropie.

Soit Σ un **système fermé**. On postule l'existence d'une **fonction d'état extensive l'entropie S** telle qu'au cours d'une transformation entre deux états d'équilibre, la variation d'entropie ΔS du système s'écrit:

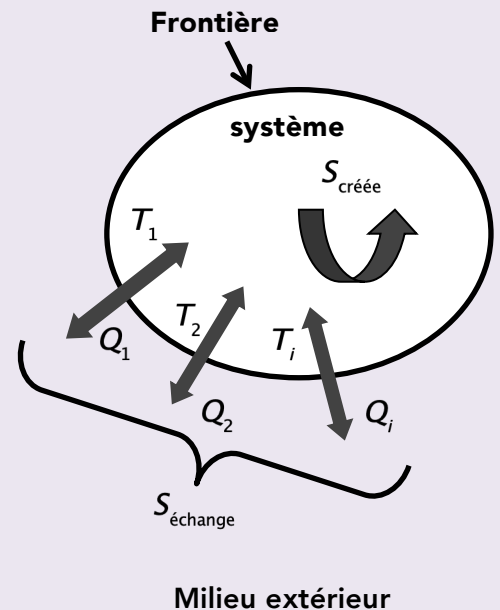
$$\Delta S (\text{J.K}^{-1}) = \underbrace{S_{\text{échange}}}_{\text{ENTROPIE D'ECHANGE AVEC L'EXTERIEUR}} + \underbrace{S_{\text{créée}}}_{\text{ENTROPIE CREEE}}$$

$$S_{\text{échange}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

$$S_{\text{créée}} > 0 \text{ pour une transformation irréversible}$$

$$S_{\text{créée}} = 0 \text{ pour une transformation réversible}$$

Q_i est la chaleur échangée (algébrisée) avec la sous partie i du milieu extérieur et T_i la température à la frontière entre Σ et cette même sous partie du milieu extérieur.



Commentaires :

✓ Contrairement à l'énergie, l'entropie n'est pas une grandeur conservative car il existe un terme de création d'entropie $S_{\text{créée}}$. Ce terme a le même signe que $t_f - t_i$ (temps final - temps initial), c'est donc ce terme qui détermine la «flèche du temps» et permet de qualifier d'irréversible les phénomènes réels. Si la transformation est réversible $S_{\text{créée}} = 0$, il s'agit de transformation limites pour lesquelles l'écoulement du temps n'a aucune influence. Il s'agit de cas irréels pour lesquels le temps « n'existe pas ».

✓ Pour une transformation infinitésimale (élémentaire), le second principe s'écrit :

$$dS = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{créée}} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} + \delta S_{\text{créée}}$$

L'entropie est une grandeur (fonction) d'état, c'est-à-dire que sa variation ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et de l'état final (comme E_m et U). Par contre

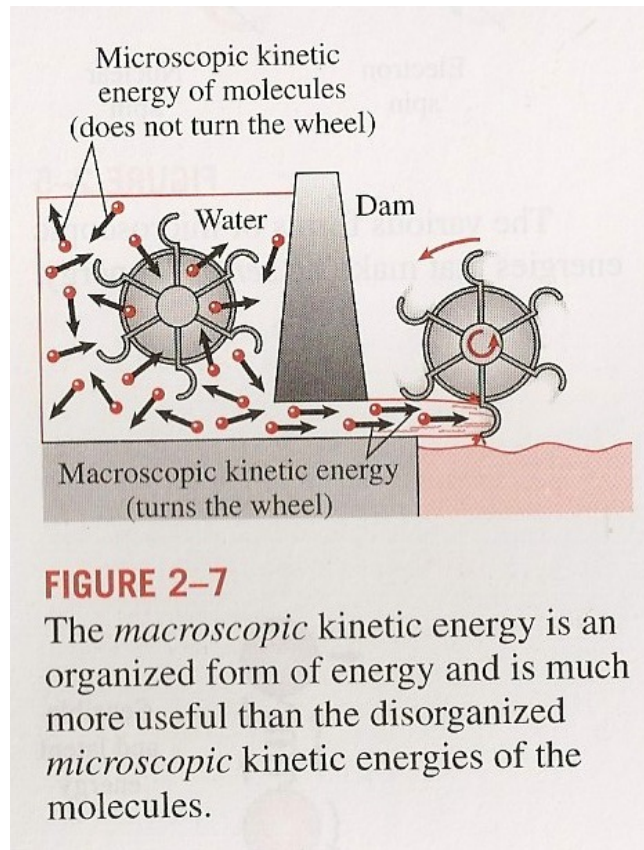
$S_{\text{échange}}$ et $S_{\text{créée}}$ ne sont pas des fonctions d'état comme Q et W (d'où les notations utilisées d et δ).

✓ Le bilan entropique est la seule façon de calculer l'entropie créée (comme le premier principe permet de calculer le transfert thermique), on ne sait pas déterminer de façon directe l'entropie

créée. On écrit $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échange}}$. On sait calculer $S_{\text{échange}}$ avec $S_{\text{échange}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$ et on verra comment

déterminer ΔS en utilisant des transformations réversibles fictives. Le résultat obtenu sera correct car ΔS est indépendante du chemin suivi (cf. commentaire précédent).

✓ Le second principe permet de distinguer les deux formes d'échange d'énergie que sont le travail W et la chaleur Q . **En effet, la chaleur intervient directement dans l'entropie d'échange, pas le travail. La chaleur est la forme la plus dégradée, la plus désordonnée, d'échange d'énergie. On ne peut pas à partir de Q seul en tirer un W utile (cf. figure ci-dessous).**



✓ On énonce souvent le second principe sous la forme plus littéraire suivante :

L'entropie d'un système isolé ne peut pas diminuer. L'entropie croît jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre ou si le système est déjà à l'équilibre, l'entropie reste constante.

Bien sûr, l'entropie d'un système peut diminuer s'il n'est pas isolé, c'est-à-dire s'il peut échanger de l'énergie et/ou de la matière avec l'extérieur. C'est le cas des organismes vivants qui sont très « ordonnés » et qui doivent en permanence diminuer leur entropie par des échanges d'énergie et de matière avec leur environnement.

✓ Le système d'étude et son environnement constituent l'univers entier. Jusqu'à preuve du contraire, notre univers est isolé, il ne peut donc échanger de l'énergie sous forme de chaleur avec l'extérieur ainsi le terme $\sum_i Q_i/T_i$ est nul ce qui implique :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} = S_{\text{créée}} \geq 0$$

L'entropie de l'univers ne peut que croître jusqu'à atteindre un état d'équilibre, s'il existe !

2-3 Bilans particuliers

a) Système en régime stationnaire

En régime stationnaire, les grandeurs d'état sont indépendantes du temps donc $\Delta S = 0$ ce qui donne $S_{\text{créée}} + S_{\text{échange}} = 0$. Il y a une compensation permanente entre l'entropie d'échange et l'entropie créée.

b) Système isolé

Dans ce cas $S_{\text{échange}} = 0$ donc $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$. L'entropie du système ne peut que croître.

c) Etat d'équilibre thermodynamique

Le système cesse d'évoluer, S est maximale. Le système est stationnaire, $\Delta S = 0$, en l'absence d'échange avec le milieu extérieur $S_{\text{échange}} = 0$. L'entropie créée est donc nulle à l'équilibre thermodynamique $S_{\text{créée}} = 0$.

d) Transformation réversible

La transformation étant réversible, elle est quasi-statique (la réciproque n'est pas vraie), il y a donc équilibre à chaque instant entre le système et le milieu extérieur. La température T du système est parfaitement définie à chaque instant et $T = T_{\text{front}} = T_e$ (température du milieu extérieure). $S_{\text{créée}} = 0$ et

le bilan entropique s'écrit $\Delta S = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$.

e) Transformation monotherme quelconque

Dans ce cas, le milieu extérieur est considéré comme une **source thermique parfaite** (on parle aussi de **thermostat**). Une source thermique parfaite est capable d'échanger de la chaleur (avec le système) sans que sa température ne change ; $T_e = \text{cste}$. Cela n'est possible que si la capacité thermique du milieu extérieur est très supérieure à celle du système. Par exemple, si l'on place une bouteille d'eau chaude dans l'océan, la température de la bouteille va diminuer alors que celle de l'océan ne change pas (ou de façon infinitésimale en toute rigueur). On aura $T_{\text{front}} = T_e$ et T_f (température finale du système) $= T_i$ (température initiale du système) $= T_e$. Par contre, on ne peut rien dire de la température du système pendant la transformation (sauf dans le cas où cette dernière est réversible alors $T = T_e$).

Le bilan entropique donne $\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T_e} + S_{\text{créée}}$. Q est la chaleur reçue algébriquement par le système. $Q = -Q_{\text{source}}$ où Q_{source} est la chaleur algébriquement reçue par la source thermique idéale.

f) Transformation cyclique

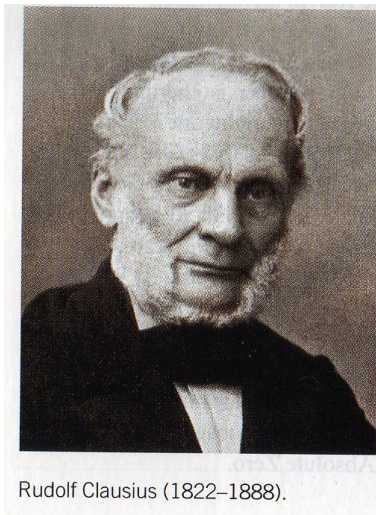
Nous allons reparler de ces transformations dans l'étude des machines thermiques qui fonctionnent de façon cyclique. Sur un cycle $S_f = S_i$ donc $\Delta S = 0$.

III-ENONCES HISTORIQUES DU SECOND PRINCIPE

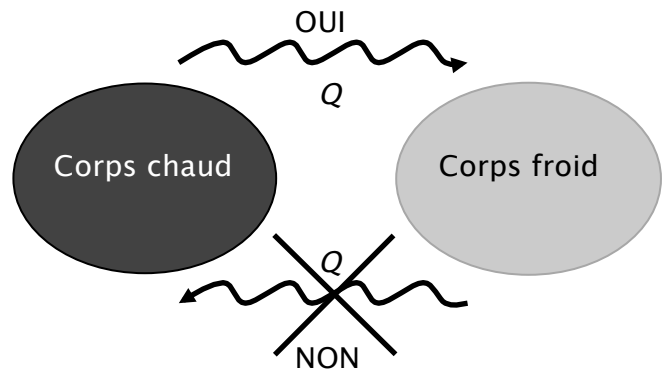
Les énoncés historiques sont contenus dans le second principe tel que nous l'avons écrit (plutôt Prigogine) sous forme de bilan entropique. Nous justifierons les énoncés historiques à partir du bilan entropique dans le cours sur les machines cycliques.

3-1 Enoncé de Clausius (1850)

« La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud »

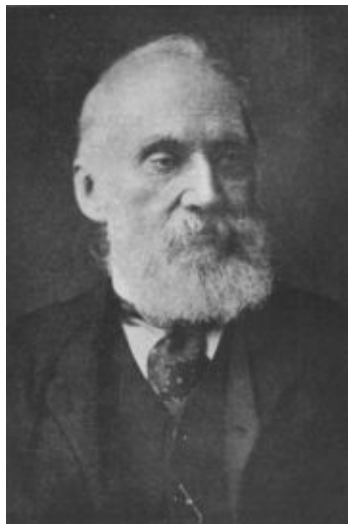


Rudolf Clausius (1822–1888).

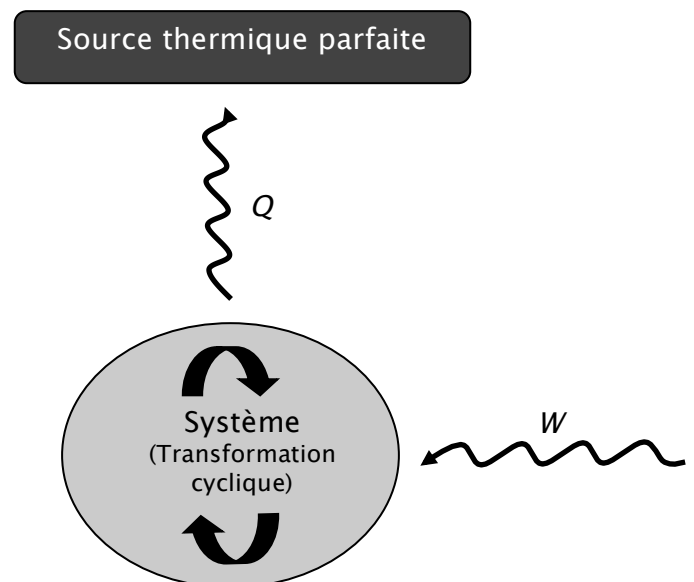


3-2 Enoncé de Kelvin (1852)

« Un système en contact avec une seule source thermique parfaite ne peut, au cours d'une transformation cyclique, que recevoir du travail et fournir de la chaleur »



Lord Kelvin né William Thomson (1824–1907)

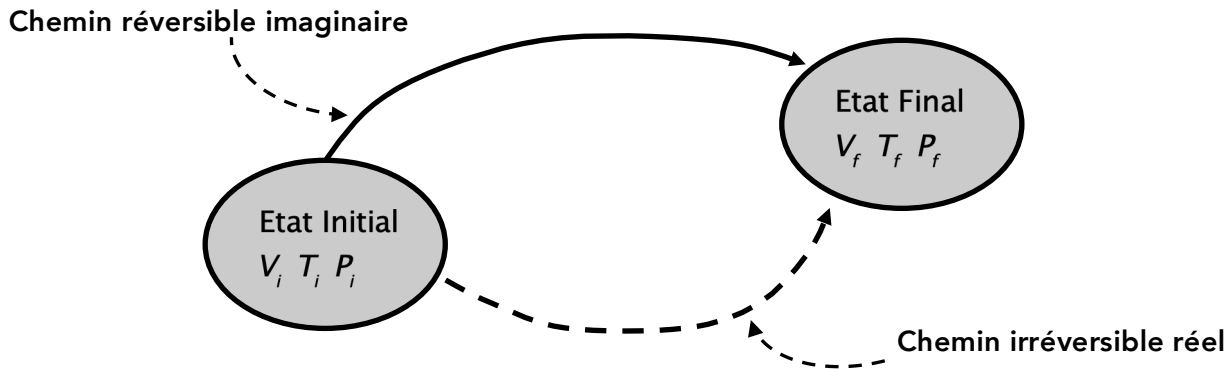


Si l'énoncé de Kelvin n'était pas valable, il serait possible à un bateau d'avancer en gelant la mer dans son sillage. En effet, On pourrait prendre la chaleur de la mer, ce qui aurait pour effet d'abaisser sa température puis de la faire changer d'état physique et ensuite récupérer du travail

pour faire avancer le bateau. Nous verrons qu'en réalité, il faut au moins deux sources de chaleur pour récupérer du travail (moteurs thermiques, réfrigérateurs etc...).

Par contre on peut fournir du travail à un système et récupérer de la chaleur. C'est ce que l'on réalise souvent dans les systèmes de chauffage (avec un très mauvais rendement...). Par exemple, on fournit du travail, sous forme électrique, à un radiateur pour qu'il nous fournisse de la chaleur.

IV-VARIATION D'ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT



L'entropie étant une fonction d'état, on peut calculer $\Delta S = S_f - S_i$ sur un chemin réversible imaginaire car ΔS ne dépend pas du chemin suivi. On constate encore l'utilité des transformations réversibles pour obtenir des résultats réels.

4-1 Expressions

Un gaz parfait est décrit par les variables (P, T, V) mais elles sont liées par l'équation d'état du gaz parfait. On peut donc exprimer la variation d'entropie ΔS en fonction des couples de variable (T, V) , (T, P) ou (P, V) . Nous allons admettre la première expression. Pour obtenir les deux autres (cf.

calculs aux tableaux), il suffit d'utiliser la loi des gaz parfaits $nR = \frac{PV}{T}$ et la relation de Mayer

$C_{P,mol} - C_{V,mol} = R$. En résumé, on dispose de trois expressions équivalentes suivant les variables avec lesquelles on souhaite travailler :



$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \Rightarrow \text{couple } (T, V)$$

$$\Delta S = nC_{P,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \Rightarrow \text{couple } (T, P)$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + nC_{P,m} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \Rightarrow \text{couple } (P, V)$$

4-2 Exemple d'application : Détente monotherme

Nous allons calculer la détente monotherme d'une mole de gaz parfait. Dans l'état initial $T_0 = 300 \text{ K}$ et $V_i = 1 \text{ L}$, dans l'état final $T_0 = 300 \text{ K}$ et $V_f = 10 \text{ L}$. On utilise $\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ ce qui donne ici $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 19,14 \text{ J.K}^{-1}$ avec $n = 1 \text{ mol}$. Comme la transformation est monotherme $\Delta U = 0$.

a) Cas où la transformation est irréversible

$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}}$ et $S_{\text{échange}} = \frac{Q}{T_0}$. Ainsi $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - \frac{Q}{T_0} > 0$. On peut donc dire que la chaleur échangée vérifie $Q < nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 5,74 \text{ kJ}$.

b) Cas où la transformation est réversible

$S_{\text{créée}} = 0$ et $\Delta S = S_{\text{échange}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 19,14 \text{ J.K}^{-1}$. On peut vérifier que $S_{\text{créée}} = 0$. En effet, la transformation étant monotherme et réversible, elle est aussi isotherme; à chaque instant la température du gaz est connue et $T = T_0$. Il est alors possible de déterminer Q .

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - \frac{Q}{T_0} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 0. \text{ Tout est bien cohérent } \odot.$$

4-3 Transformation adiabatique et réversible

$$\left. \begin{array}{l} \text{adiabatique} \Rightarrow Q = 0 \\ \text{réversible} \Rightarrow S_{\text{créée}} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = 0$$

On retiendra le résultat suivant :

Une transformation **adiabatique** et **réversible** est **isentropique** (la réciproque n'est pas forcément vraie).

Nous allons montrer que ces transformations vérifient $PV^\gamma = \text{cste}$ (cf. TD de thermodynamique série 2).

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + nC_{P,m} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 0 \text{ et par définition } \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} \text{ soit } \ln\left(\frac{P_f}{P_i} \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^\gamma\right) = 0. \text{ Cela signifie que}$$

$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$. La transformation étant réversible, à chaque instant de la transformation, le terme $P V^\gamma$ garde la même valeur (pas uniquement à l'instant initial et à l'instant final). On retiendra le résultat suivant (connu comme la loi de Laplace), très utile, en particulier dans le cours de thermodynamique industrielle de PT :



Loi de Laplace:

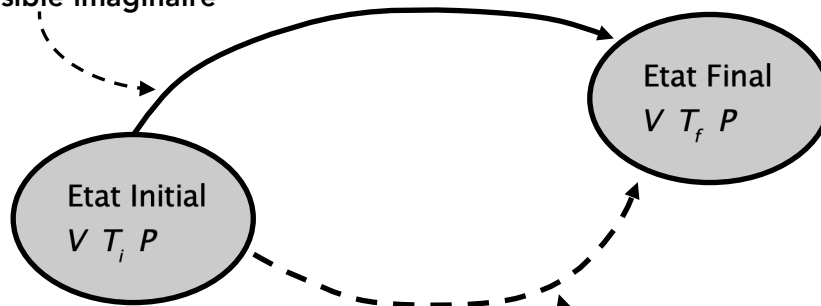
Transformation adiabatique d'un gaz parfait réversible $\Rightarrow \begin{cases} P V^\gamma = \text{cste} \\ T V^{\gamma-1} = \text{cste} \\ T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste} \end{cases}$

Les deux autres formulations équivalentes de la loi de Laplace sont obtenues en utilisant la loi des gaz parfaits (à chaque fois la constante est différente). D'un point de vue pratique dans les exercices, il n'est pas nécessaire de calculer la valeur des constantes, ces relations s'utilisent en écrivant $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$ et de même pour les deux autres formulations.

V-VARIATION D'ENTROPIE D'UNE PHASE CONDENSEE IMCOMPRESSIBLE

ET INDILATABLE

Chemin réversible imaginaire



Chemin irréversible réel

Nous allons encore calculer $\Delta S = S_f - S_i$ sur un chemin réversible imaginaire car ΔS ne dépend pas du chemin suivi. Comme la phase condensée est considérée **incompressible** $P_i = P_f = P$ et comme elle aussi considérée comme **indilatable** $V_i = V_f = V$.

$dS = \delta S_{\text{échange}}$ car $\delta S_{\text{créée}} = 0$ (réversible) et $\delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T}$ (T est la température du système parfaitement définie à chaque instant pour une transformation réversible, donc à sa frontière). De plus pour une phase condensée $dH = C dT = \delta Q$ ($C_p \approx C_v = C$) ce qui donne :

$$dS = C \frac{dT}{T} = n C_m \frac{dT}{T} = m c \frac{dT}{T}.$$

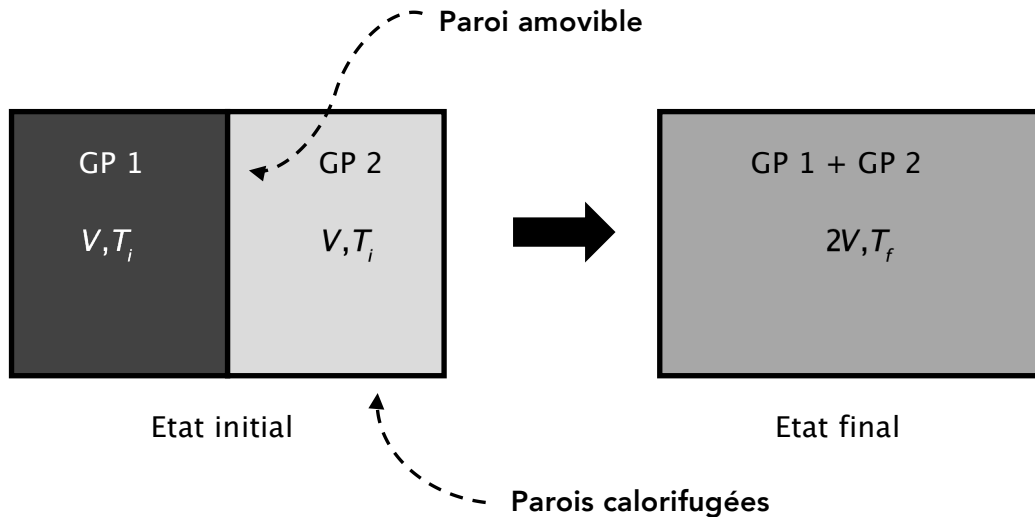
Ainsi par intégration, on obtient le résultat suivant à bien connaître :



$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = nC_m \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

VI-EXEMPLES DE CALCUL D'ENTROPIE CREEE

Mélange de deux gaz parfaits distincts à la même température, entropie de mélange



A l'instant initial, on enlève la paroi amovible, les deux gaz parfaits vont se mélanger et atteindre une température d'équilibre finale T_f . Nous allons calculer la variation d'entropie qui accompagne ce processus.

Le premier principe donne : $\Delta U = \underbrace{\Delta U_{GP1} + \Delta U_{GP2}}_{\text{L'énergie interne est additive}} = \underbrace{W}_{\text{Pas de travail des forces de pression}} + \underbrace{Q}_{\text{Pas d'échange de chaleur}} = 0.$

Pour un gaz parfait U ne dépend que de T donc $T_i = T_f$ et $\Delta U_{GP1} = -\Delta U_{GP2} = 0.$

Le deuxième principe donne : $\Delta S = \underbrace{\Delta S_{GP1} + \Delta S_{GP2}}_{\text{L'entropie est additive}} = \underbrace{S_{\text{échange}}}_{=0, \text{ pas d'échange de chaleur}} + S_{\text{créée}}.$

$$\text{De plus, } \Delta S_{GP1} = \Delta S_{GP2} = \underbrace{nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)}_{=0 \text{ car } T_i=T_f} + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln 2.$$

On obtient finalement :

$$\Delta S = S_{\text{créée}} = 2nR \ln 2 > 0$$

L'entropie créée par le mélange des deux gaz parfaits est bien positive ce qui traduit le caractère irréversible du mélange. Les deux gaz ne vont jamais spontanément retourner dans leur compartiment d'origine. Là encore, le système dans l'état final est plus désordonné que dans son

état initial puisque les gaz sont mélangés.

Il faut quand même souligner que ce résultat conduit à un paradoxe connu sous le nom de **paradoxe de Gibbs** (grand physicien Américain du 19^{ème} siècle qui a apporté beaucoup à la thermodynamique physique et chimique, voir cours de PT). Que se passe-t-il si les deux gaz parfaits sont identiques ? A priori le résultat précédent semble valable car nous ne nous sommes pas servi du fait que les deux gaz parfaits étaient distincts dans nos calculs. Or si les deux gaz sont identiques, rien ne distingue l'état initial de l'état final (ils sont identiques) et $\Delta S = S_{\text{créée}} = 0 \neq 2nR \ln 2$. Ainsi le résultat obtenu n'est valable que si l'on peut distinguer les deux gaz parfaits de départ.

Exercice d'application : Bloc de métal et lac de Genève

Un bloc de métal de 50 kg et à 500 K est jeté dans le lac de Genève qui est à 285 K (cas hypothétique à ne pas reproduire par respect de la faune et la flore du lac !). Le bloc va finir par atteindre la température du lac (équilibre thermique). Le métal a une capacité thermique de $0,45 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- a)** Déterminer la variation d'entropie du bloc de métal et celle de l'eau ?
- b)** Que vaut l'entropie générée au cours de ce processus ?
- c)** Quelle est la variation d'entropie de l'univers ?

VII-LE PRINCIPE ZERO ET LE TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

7-1 Principe « zéro » de la thermodynamique

Ce principe introduit le concept d'équilibre thermique (et donc de son existence) et celui de température.

Soit deux systèmes A et B en équilibre thermique avec un troisième système C. On a $T_A = T_C$ et $T_B = T_C$ ce qui implique $T_A = T_B$. Ainsi deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre entre eux.

7-2 Troisième principe de la thermodynamique

Les fonctions énergétiques qui caractérisent un système (U , E_m , H) ne sont définies qu'à une constante additive près (à l'exception de l'énergie interne d'un gaz parfait car l'énergie potentielle d'interaction entre molécules est alors nulle). On ne mesure que des variations d'énergie. Qu'en est-il pour la fonction entropie ? Le troisième principe répond à cette question :

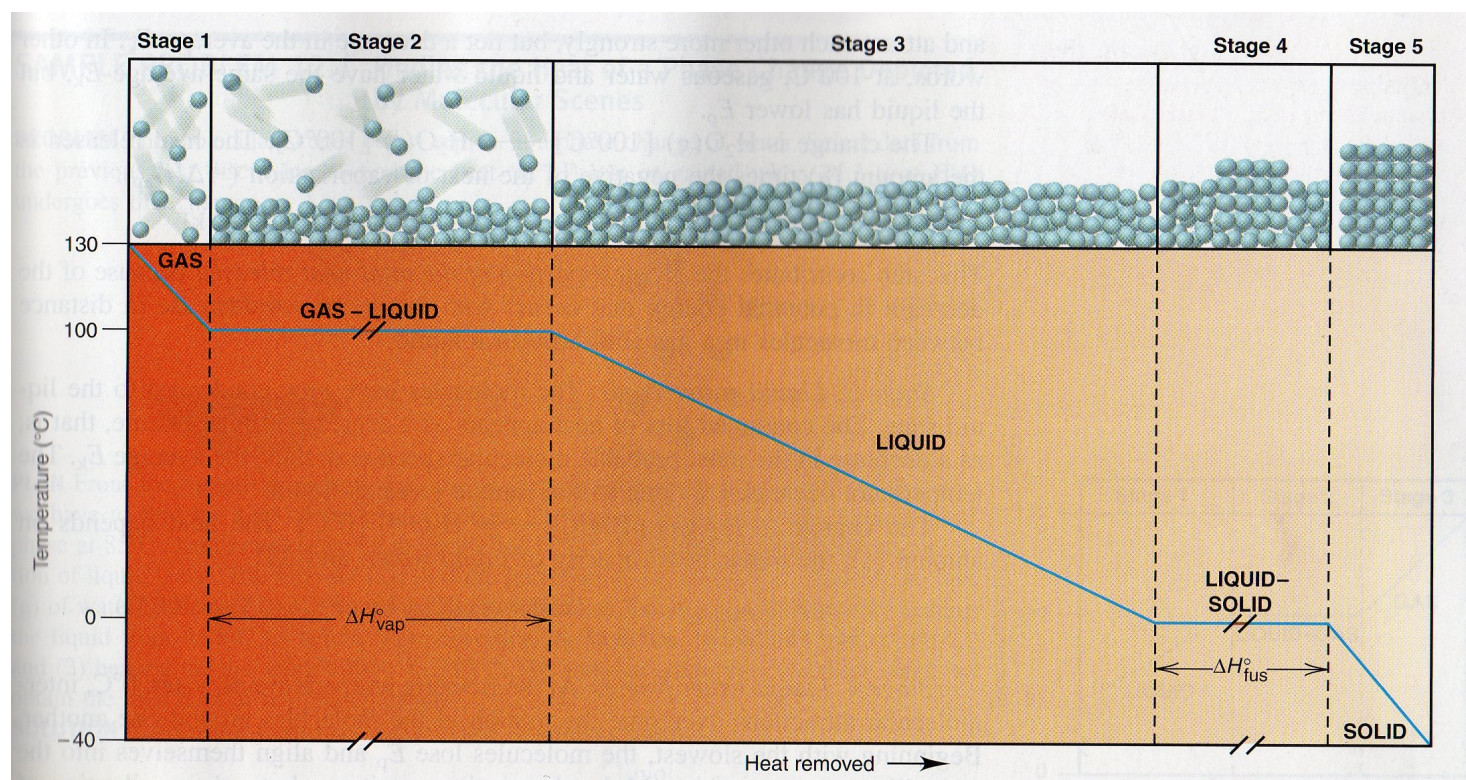
À la limite du zéro absolu, température qui ne peut être atteinte, l'entropie d'un système à l'équilibre tend vers une constante. Cette constante est nulle pour un solide cristallin parfait (sans défauts).

Ainsi l'entropie d'un système est une grandeur parfaitement déterminée et pas seulement à une constante arbitraire près. Le troisième principe a été énoncé par Nernst en 1904 bien avant l'établissement des lois de la physique quantique qui permettent (en utilisant les principes de la physique statistique) de justifier le troisième principe.

8-1 Enthalpie de transition de phase

Dans ce paragraphe, nous allons étudier des **variations d'enthalpie** et des **variations d'entropie** pour les transformations particulières que sont **les transitions de phase** (on dit aussi changement de phase). Nous allons travailler sur l'exemple de l'eau. Nous allons regarder ce qu'il se passe quand on refroidit 2,5 moles d'eau à l'état gazeux (vapeur d'eau) initialement à la température de 130 °C jusqu'à la température finale de -40°C. Vous savez déjà que la vapeur va se liquéfier et l'eau liquide se solidifier. Ces transformations ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient sur le système (l'eau) une pression extérieure constante notée $P_0 = 1$ bar. Ainsi les transformations seront **isobares**.

L'ensemble du processus est illustré sur la figure suivante que nous allons à présent décrire en détail.

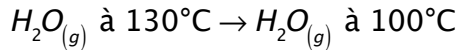


ETAPE 1 : Refroidissement de la vapeur d'eau

A 130°C, l'énergie cinétique moyenne des molécules (agitation thermique) est importante et surpasse l'énergie potentielle d'interaction entre molécules. Quand le gaz se refroidit, l'énergie cinétique moyenne diminue et l'attraction entre les molécules augmente.

La chaleur cédée par le gaz au cours du refroidissement correspond à la variation d'enthalpie du gaz car la transformation est monobare (puisque isobare) (voir cours sur le premier principe de la

thermodynamique) :



$$Q = n \left(H_{m,H_2O_{(g)}} \text{ à } 100^{\circ}\text{C} - H_{m,H_2O_{(g)}} \text{ à } 130^{\circ}\text{C} \right) = n \Delta H_m = n C_{p,m}^{\text{gaz}} \Delta T \\ = 2,5 \text{ mol} \times 33,1 \text{ J.mol}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1} \times (100^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}) = -2,48 \text{ kJ} < 0$$

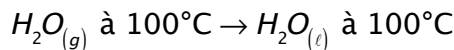
H_m est l'enthalpie molaire en J.mol^{-1} . On peut aussi travailler avec les enthalpies massiques h en J.kg^{-1} . Cela dépend des circonstances et des exercices. Le fait que de la chaleur soit cédée par le gaz se traduit par une baisse de température de la vapeur d'eau.

ETAPE 2 ; Transition de phase gaz-liquide

A 100°C , l'énergie cinétique moyenne des molécules est devenue suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent commencer à se regrouper en gouttelettes d'eau, il y a **condensation**. Il s'agit d'une transition de phase. Tant que toutes les molécules d'eau ne se sont pas agglomérées dans l'état liquide, la température reste constante, **la transition de phase est isotherme**, il y a **équilibre entre les deux phases** durant toute la transition de phase.

Ici, le fait que le système cède de la chaleur ne se traduit pas par une baisse de la température de ce dernier. L'énergie cinétique moyenne des molécules reste constante. C'est l'énergie potentielle qui diminue (algébriquement) au fur et à mesure que les molécules s'attirent de façon de plus en plus intense.

Pour le calcul de la chaleur cédée au cours de cette transition de phase, nous allons utiliser l'enthalpie molaire de vaporisation :

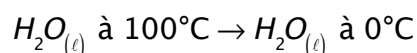


$$Q = n \left(H_{m,H_2O_{(l)}} \text{ à } 100^{\circ}\text{C} - H_{m,H_2O_{(g)}} \text{ à } 100^{\circ}\text{C} \right) = -n \left(H_{m,H_2O_{(g)}} \text{ à } 100^{\circ}\text{C} - H_{m,H_2O_{(l)}} \text{ à } 100^{\circ}\text{C} \right) = -n \Delta_{\text{vap}} H_m \\ = -2,5 \text{ mol} \times 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1} = -102 \text{ kJ} < 0$$

$\Delta_{\text{vap}} H_m$ est l'**enthalpie molaire de vaporisation** (la vaporisation est le processus inverse de la condensation) qui est une grandeur tabulée (on peut aussi utiliser l'enthalpie massique $\Delta_{\text{vap}} h$ de vaporisation en J.kg^{-1} suivant les circonstances et les exercices).

ETAPE 3 : Refroidissement de l'eau liquide

Toutes les molécules sont maintenant condensées dans l'état liquide. La chaleur cédée par l'eau liquide se traduit par une baisse de la température, c'est-à-dire de l'énergie cinétique moyenne des molécules. La température décroît tant que l'eau reste dans l'état liquide. La chaleur cédée est calculée de la façon suivante :



$$Q = n \left(H_{m,H_2O_{(l)}} \text{ à } 0^{\circ}\text{C} - H_{m,H_2O_{(l)}} \text{ à } 100^{\circ}\text{C} \right) = n \Delta H_m = n C_{p,m}^{\text{liq}} \Delta T \\ = 2,5 \text{ mol} \times 75,4 \text{ J.mol}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1} \times (0^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}) = -18,8 \text{ kJ} < 0$$

ETAPE 4 : Transition de phase liquide-solide

A 0°C, l'énergie cinétique moyenne des molécules est devenue très faible et les molécules d'eau peuvent s'assembler en une structure cristalline organisée : la glace. Il y a une nouvelle transition de phase, la **solidification**. L'agitation thermique des molécules demeure mais seulement sous forme de vibrations des molécules autour de leur position d'équilibre dans le cristal.

Durant toute la transition de phase, la température reste constante, la transition est **isotherme**, **il y a équilibre entre les deux phases** durant toute la transition de phase. Encore une fois (comme pour la liquéfaction), le fait que le système cède de la chaleur ne se traduit pas par une baisse de la température de ce dernier. L'énergie cinétique moyenne des molécules reste constante. C'est l'énergie potentielle qui diminue (algébriquement) au fur et à mesure que les molécules s'attirent de façon de plus en plus intense.

Pour le calcul de la chaleur cédée au cours de cette transition de phase, nous allons utiliser l'enthalpie molaire de fusion:

$$\begin{aligned} H_2O_{(l)} \text{ à } 0^\circ\text{C} &\rightarrow H_2O_{(s)} \text{ à } 0^\circ\text{C} \\ Q &= n \left(H_{m,H_2O_{(s)}} \text{ à } 0^\circ\text{C} - H_{m,H_2O_{(l)}} \text{ à } 0^\circ\text{C} \right) = -n \left(H_{m,H_2O_{(l)}} \text{ à } 0^\circ\text{C} - H_{m,H_2O_{(s)}} \text{ à } 0^\circ\text{C} \right) = -n \Delta_{\text{fus}} H_m \\ &= -2,5 \text{ mol} \times 6,02 \text{ kJ.mol}^{-1} = -15,0 \text{ kJ} < 0 \end{aligned}$$

$\Delta_{\text{fus}} H_m$ est l'**enthalpie molaire de fusion** (la fusion est le processus inverse de la solidification) qui est une grandeur tabulée (on peut aussi utiliser l'enthalpie massique de solidification $\Delta_{\text{fus}} h$ en J.kg^{-1} suivant les circonstances et les exercices).

ETAPE 5 : Refroidissement de l'eau solide (la glace)

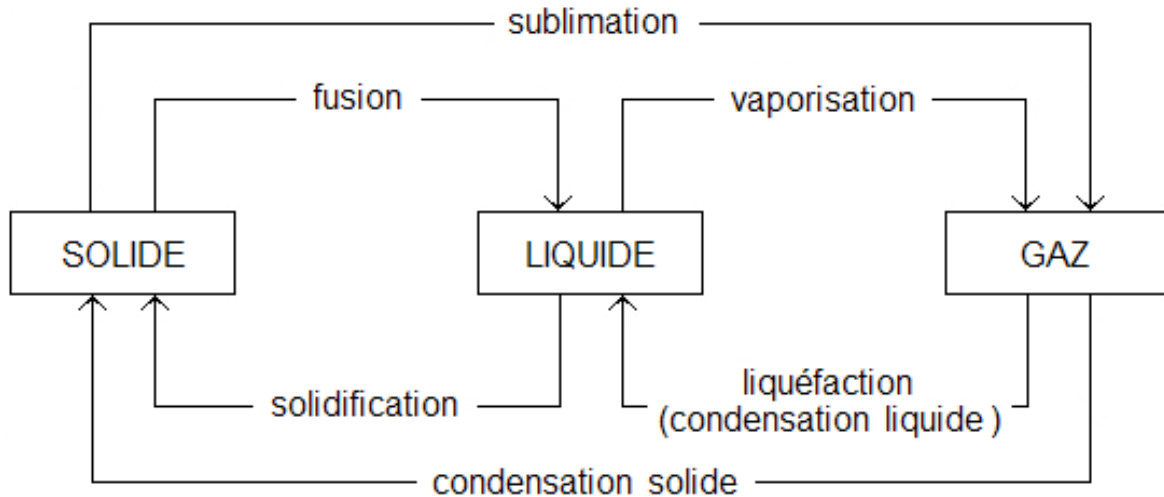
Toutes les molécules sont maintenant dans l'état solide. La chaleur cédée par l'eau solide se traduit par une baisse de la température, c'est-à-dire que les vibrations des molécules d'eau autour de leur position d'équilibre sont de plus en plus faibles. La chaleur cédée est calculée de la façon suivante :

$$\begin{aligned} H_2O_{(s)} \text{ à } 0^\circ\text{C} &\rightarrow H_2O_{(s)} \text{ à } -40^\circ\text{C} \\ Q &= n \left(H_{m,H_2O_{(s)}} \text{ à } -40^\circ\text{C} - H_{m,H_2O_{(s)}} \text{ à } 0^\circ\text{C} \right) = n \Delta H_m = n C_{p,m}^{\text{sol}} \Delta T \\ &= 2,5 \text{ mol} \times 37,6 \text{ J.mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times (-40^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) = -3,76 \text{ kJ} < 0 \end{aligned}$$

Nous retiendrons les deux points suivants :

- **Pour une phase**, l'échange de chaleur, à **pression constante** avec l'extérieur, se traduit par une **variation de température** de cette phase. Le gain ou la perte d'énergie thermique de la phase dépend de la quantité de matière de cette phase, de la valeur de sa capacité thermique molaire et de la différence de température.
- **Au cours d'une transition de phase**, l'échange de chaleur avec l'extérieur a lieu à **pression et température constantes**. Durant la transition de phase, **deux états physiques en équilibre sont présents**. Le gain ou la perte d'énergie thermique des deux phases en présence dépend de la quantité de matière et des enthalpies molaires de transition de phase ($\Delta_{\text{fus}} H_m$ et $\Delta_{\text{vap}} H_m$).

L'enthalpie de transition de phase est aussi appelée **chaleur latente** dans des ouvrages plus anciens. On peut définir des chaleurs latentes pour chaque type de transition de phase (représenté sur le diagramme ci-dessous).



Nous avons travaillé dans notre exemple à une pression $P_0 = 1$ bar. Si l'on travaille à une autre pression (nous allons en reparler), les températures de transition de phase vont être différentes. Les enthalpies de transition de phase auront ainsi des valeurs différentes, elles sont fonction de la température : $\Delta_{\text{fus}} H_m = \Delta_{\text{fus}} H_m(T)$, de même pour les autres transitions de phase.

2-2 Entropie de transition de phase

Une transition de phase s'accompagne d'une variation d'entropie. Considérons par exemple la transition de phase suivante à $P_0 = 1$ bar :

$$O_{2(s)} \text{ à } 55 \text{ K} \rightarrow O_{2(l)} \text{ à } 55 \text{ K}$$

$$Q = n \left(H_{m,O_{2(l)}} \text{ à } 55 \text{ K} - H_{m,O_{2(s)}} \text{ à } 55 \text{ K} \right) = n \Delta_{\text{fus}} H_m = n T_{\text{fus}} \left(S_{m,O_{2(l)}} \text{ à } 55 \text{ K} - S_{m,O_{2(s)}} \text{ à } 55 \text{ K} \right) = n T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} S_m$$

En effet, pour calculer la variation d'entropie, on prend un chemin réversible à T_{fus} et $P_0 = 1$ bar ce qui donne $Q = n T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} S_m$ (l'entropie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi). On voit donc apparaître **l'entropie de transition phase** (ici molaire, on peut aussi travailler avec une grandeur massique) :



$$\Delta_{\text{fus}} S_m \left(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m \left(\text{J.mol}^{-1} \right)}{T_{\text{fus}} \left(\text{K} \right)}$$

On a le même résultat pour les autres transitions de phase. Comme pour l'enthalpie de transition de phase, l'entropie de transition de phase dépend de la température. Avec les grandeurs massiques,

$$\text{on aurait : } \Delta_{\text{fus}} s \left(\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} h \left(\text{J.kg}^{-1} \right)}{T_{\text{fus}} \left(\text{K} \right)}$$

Il faut noter que $\Delta_{\text{vap}} S_m > \Delta_{\text{fus}} S_m > 0$. En effet, les transitions solide $\rightarrow$ liquide puis liquide $\rightarrow$ gaz s'accompagnent d'une « augmentation » du désordre, on a des phases de moins en moins ordonnées. Par contre, $\Delta_{\text{sol}} S_m \equiv S_{m,\text{solide}} - S_{m,\text{liquide}} < 0$, (transition liquide $\rightarrow$ solide, solidification), la phase solide est plus ordonnée que la phase liquide. La figure ci-dessous illustre l'augmentation d'entropie du dioxygène en fonction de la température. Il faut noter les variations brutales de l'entropie au cours des transitions de phase. L'entropie augmente aussi de façon régulière en fonction de la température pour une même phase (voir cours de chimie de PT).

Figure 20.7 The increase in entropy from solid to liquid to gas. A plot of entropy vs. temperature for O_2 includes selected entropy values (in $\text{J/mol}\cdot\text{K}$). Note the gradual increase in entropy within a phase and the abrupt increase at a phase change. The molecular-scale views depict the increase in freedom of motion as the solid melts and, even more so, as the liquid vaporizes.

