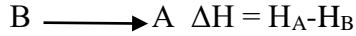
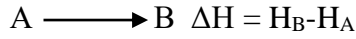


4.1. Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels :

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie d'après lequel l'énergie ne peut-être ni créée ni détruite, mais peut seulement transformer en différentes formes.

Le premier principe permet d'affirmer qu'entre deux états A et B les transformations suivantes sont possibles



Or l'expérience montre que lorsqu'une transformation est spontanée (l'état final est plus stable que l'état initial), la transformation inverse ne se produit pas spontanément.

Le premier principe ne permet pas de connaître le sens d'évolution de la transformation, il permet uniquement de déterminer ΔU et ΔH .

Donc les transformations spontanées (ou naturelles) ne sont pas renversables dans les conditions où elles se produisent.

Exemple : contact d'un corps chaud et un corps froid : la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'équilibre thermique. La transformation inverse n'a jamais lieu spontanément, or le premier principe n'interdit pas cette transformation, il exige seulement la conservation de l'énergie. En chimie, il est important de connaître le sens d'évolution de la réaction, ainsi on fait appel au 2^{ème} principe de la thermodynamique qui est un principe d'évolution basé sur la notion d'entropie.

4.2. Notion d'entropie :

4.2.1. Définition thermodynamique :

Considérons un système fermé qui se transforme d'un état initial (A) vers un état final (B) en échangeant la chaleur avec le milieu externe à la température T. On définit une nouvelle fonction d'état appelée « Entropie » notée S dont la variation $\Delta S = S_B - S_A$ est donnée par les expressions suivantes :

a. Pour une transformation réversible :

$$\Delta S_{\text{syst}} = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

b. Pour une transformation irréversible :

$$\Delta S_{\text{syst}} > \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irré}}}{T} \longrightarrow \text{terme d'échange } \Delta S_e$$

Cette inégalité est dite **inégalité de Clausius**

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_i + \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irré}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_i + \Delta S_e$$

ΔS_i : variation d'entropie liée aux modifications internes au système (création d'entropie).

ΔS_e : variation d'entropie accompagnant les échanges thermiques avec le milieu extérieur.

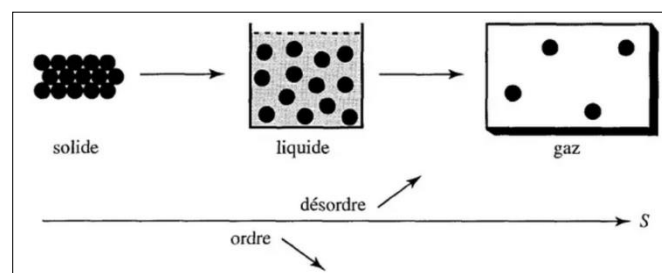
Remarque :

- $\Delta S_i = 0$ pour une transformation réversible.
- $\Delta S_i > 0$ pour une transformation irréversible.
- Pour un système isolé ($Q = 0$), $\Delta S_e = 0$ et donc, il vient $\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_i$, la variation d'entropie est maximale.
- S est une grandeur extensive, elle est exprimée en $J.K^{-1}$.

4.2.2. Signification physique de l'entropie :

La notion d'entropie est liée aux possibilités de mouvements existants à l'échelle microscopique (mouvements de vibration, de rotation et translation). L'entropie constitue en quelque sorte une mesure du désordre régnant à l'échelle moléculaire.

L'entropie = désordre



Si $\Delta S > 0 \longrightarrow$ augmentation du désordre à l'échelle microscopique.

4.2.3. Enoncé du 2^{ème} principe :

Le 2^{ème} principe de la thermodynamique dans sa formulation la plus générale affirme que : qu'au cours d'une transformation d'un système, l'entropie totale ne peut diminuer :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

« Au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers (système + milieu extérieur) ne peut que croître. Sa variation est nulle pour une transformation réversible et positive pour une transformation irréversible ».

Transformation réversible :

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} = 0 \text{ (isotherme)}$$

$$Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

La transformation étant réversible, le travail fourni par le système sera égale au travail reçu par le milieu extérieur. Par conséquent la chaleur recue par le système est égale à la chaleur cédée par le milieu extérieur.

$$Q_{\text{ext}} = -Q_{\text{sys}} = -Q_{\text{rev}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ME}} = 0$$

L'augmentation de l'entropie du système est égale à la diminution de l'entropie du ME, par conséquent l'entropie de l'univers reste constante \implies il y a conservation de l'entropie de l'univers au cours d'une transformation réversible.

Transformation irréversible :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = -\frac{W_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$\Delta U = Q_{\text{irr}} + W_{\text{irr}} = 0 \implies Q_{\text{irr}} = -W_{\text{irr}} = P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{W_{\text{irr}}}{T} = -\frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T} < 0$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ME}} = \frac{Q_{\text{rev}} - Q_{\text{irr}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T} > 0 \text{ donc création de l'entropie}$$

L'entropie de l'univers augmente lors d'un processus irréversible.

4.2.4. L'entropie des solides et liquides :

Les solides et les liquides sont incompressibles $c_p \approx c_v = c$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \implies \Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} / \delta Q = ncdT$$

$$\Delta S = \int_{T_A}^{T_B} nc \frac{dT}{T} \implies \Delta S = ncln \frac{T_B}{T_A}$$

4.2.5. L'entropie des gaz parfaits :

a. Transformation isotherme :

$$\Delta U = Q + W = 0 \implies Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

b. Transformation isochore :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \delta Q_{\text{rev}} = nc_v dt, \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nc_v \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

c. Transformation isobare :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \delta Q_{\text{rev}} = nc_p dt, \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nc_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

d. Transformation adiabatique réversible :

Pour une transformation adiabatique $\delta Q_{\text{rev}} = 0$, il en résulte que

$$\Delta S = 0$$

4.2.6. Expression de l'entropie pour les gaz parfaits**a. Expression de l'entropie en fonction de T et V :**

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \implies \delta Q = TdS$$

$$dU = \delta Q + \delta W \implies nc_v dT = TdS - PdV \quad PV = nRT$$

$$nc_v dT = TdS - nRT \frac{dV}{V}$$

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

b. Expression de l'entropie en fonction de T et P :

$$H = U + PV, dH = dU + PdV + VdP$$

$$nc_p dT = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$nc_p dT = TdS + VdP \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$nc_p dT = TdS + nRT \frac{dP}{P}$$

$$dS = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

c. Expression de l'entropie en fonction de P et V :

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \text{et} \quad dS = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$n(c_p - c_v) \frac{dT}{T} = nR \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right)$$

D'après la relation de Mayer $c_p - c_v = R$

$$\text{Donc} \quad \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$$

$$dS = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} = nc_p \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) - nR \frac{dP}{P}$$

$$dS = nc_v \frac{dP}{P} + nc_p \frac{dV}{V}$$

4.2.7. Variation de l'entropie pour les changements de phase :**1. Définition :**

Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique : fusion, vaporisation, sublimation ; ΔS est donnée par :

$$\Delta S = n \text{ (ou m)} \frac{\Delta H_{\text{changement}}}{T_{\text{changement}}} = n \text{ (ou m)} \frac{L_{\text{changement}}}{T_{\text{changement}}}$$

$$\text{Fusion : } \Delta S_{\text{fus}} = n \text{ (ou m)} \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$$

$$\text{Vaporisation : } \Delta S_{\text{vap}} = n \text{ (ou m)} \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$$

2. Calcul de la variation d'entropie lors d'un chauffage d'un corps pur :

Soit un corps pur à l'état solide caractérisé par une température initiale T_1 on le chauffe à pression constante jusqu'à l'état gazeux caractérisé par une température finale T_2 . La variation d'entropie s'exprime par :

$$\Delta S = n_{cp \text{ solide}} \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T_1} + n \frac{L_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + n_{cp \text{ liquide}} \ln \frac{T_{\text{vap}}}{T_{\text{fus}}} + n \frac{L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + n_{cp \text{ gaz}} \ln \frac{T_2}{T_{\text{vap}}}$$

Exercice :

Calculer :

- La quantité de chaleur mise en jeu
- La variation d'énergie interne
- La variation d'enthalpie
- La variation d'entropie

Lorsque :

- On chauffe à pression constante 2Kg d'air de 30 à 100°C.
- 2 kg d'air enfermés dans un ballon indéformable sont chauffés de 30 à 100°C.

- Cas où, on chauffe, à pression constante, 2 kg d'air de 30 à 100°C.

- A pression constante : $Q_p = mc_p(T_2 - T_1) = 33,18 \text{ kcal}$
- $\Delta U = mc_v(T_2 - T_1)$ avec $c_v = \frac{c_p}{\gamma} = 0,168 \text{ kcal/K.mol}$

D'où $\Delta U = 23,52 \text{ Kcal}$

On en déduit le travail :

- $\Delta U = Q_p + W \implies W = \Delta U - Q_p = -9,66 \text{ kcal} = -40,38 \text{ KJ}$
- La variation d'enthalpie est donnée par $\Delta H = Q_p = mc_p(T_2 - T_1) = 33,18 \text{ kcal}$
- La variation d'entropie se calcule à partir de la relation suivante :

$$\Delta S = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,0985 \text{ kcal}$$

- Cas où, 2 kg d'air enfermés dans un ballon indéformable sont chauffés de 30 à 100°C.

- A volume constant : $Q_v = mc_v(T_2 - T_1) = 23,52 \text{ kcal}$.
- La transformation étant isochore, on a : $W = 0$
- D'où $\Delta U = Q_v = 23,52 \text{ kcal}$.
- La variation d'enthalpie correspond à : $\Delta H = mc_p(T_2 - T_1) = 33,18 \text{ kcal}$.
- La variation d'entropie se calcule à partir de la relation suivante :

$$\Delta S = mc_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,0698 \text{ kcal}$$