

Chapitre IV

SECOND ET TROISIEME PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

A. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Transformation spontanée

Une transformation spontanée est une transformation qui se produit sans influence extérieure ; c'est une transformation naturelle. L'expérience montre que les transformations spontanées se font dans un certain **sens**.

Exemple 1

eau chaude + eau froide \longrightarrow eau tiède.

La chaleur perdue par l'eau chaude est gagnée par l'eau froide. Il y a transfert de chaleur d'une partie de l'eau à une autre ; d'où le sens est bien déterminé.

Exemple 2

Si on ouvre le robinet séparant deux récipients contenant chacun un gaz, on obtiendrait spontanément un mélange des deux gaz occupant le volume total. C'est aussi une transformation spontanée.

2. Entropie et désordre

Un système subit des transformations spontanées lorsque **le désordre de l'énergie augmente**. En thermodynamique, c'est la fonction d'état **Entropie S** qui mesure le désordre d'un système. *Si l'énergie interne est une mesure de la quantité d'énergie, l'entropie est une mesure de la façon dont cette énergie est stockée* « une entropie peu élevée correspond à un faible désordre ; une entropie élevée correspond à un désordre important ».

2.1. Entropie

L'entropie est liée aux notions d'ordre et de désordre microscopique et plus précisément à la transition d'un état moins désordonné vers un état plus désordonné, un état étant d'autant plus désordonné qu'il peut prendre un plus grand nombre d'états microscopiques différents. L'entropie S est une grandeur thermodynamique augmentant avec le nombre d'états microscopiques d'un système.

Macroscopiquement, la variation d'entropie d'un système fermé est définie à partir de la relation $\Delta S = (\Delta Q/T)_{\text{rev}}$ où l'indice rev signifie que la transformation qui se produit dans le système est réversible (et isotherme) et où ΔQ représente la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur. Ainsi, pour une transformation réversible isotherme réalisée à pression constante, l'entropie du système va varier de $\Delta S = \Delta H/T$.

Si l'on considère qu'une transformation d'un état moins désordonné vers un état plus désordonné doit s'effectuer spontanément, le critère $\Delta S > 0$ serait donc un nouveau critère de spontanéité d'une transformation à l'échelle microscopique à la condition que la variation d'entropie considérée soit celle de tout l'univers...

Ainsi, les transformations augmentant le désordre augmenteront l'entropie d'un système et elles devraient s'effectuer spontanément : dilution d'une solution, expansion d'un gaz, vaporisation d'un liquide, dissolution d'un cristal etc...

Remarquant également qu'au zéro absolu il n'existe plus qu'un seul état possible pour tout corps pur (le solide cristallisé), il vient la relation :

$$S^{\circ}_{0K}=0$$

cela quel que soit le corps pur.

Contrairement à $\Delta_f H^{\circ}$ qui correspond à une variation d'enthalpie, l'entropie standard sera répertoriée dans les tables en valeur absolue S°_T . Le calcul de la variation d'entropie au cours d'une transformation chimique s'effectuera par différence entre l'entropie de l'état final et l'entropie de l'état initial. Notez que si le $\Delta_f H^{\circ}$ d'un corps simple est nul, ce n'est pas le cas du S° du même corps simple.

Le concept d'entropie, fonction d'état **S**, a été inventé par **Clausius** en 1854. Sa variation **dS** au cours d'une transformation **infinitésimale réversible** s'exprime par la formule :

$$ds = \delta Q/T$$

où δQ_{rev} est la chaleur échangée et T la température du système et de l'environnement.

L'entropie est une grandeur extensive qui se mesure en J.K⁻¹ ou cal.K⁻¹.

- Si les températures du système et de l'environnement étaient différentes, l'échange de chaleur serait irréversible.
- Dans un certain nombre de cas il est possible de connaître à priori, c'est-à-dire sans avoir à faire de calcul, le signe de la variation d'entropie (ΔS) d'un système : on aura une augmentation d'entropie ($\Delta S > 0$) dans les cas suivants qui correspondent à un accroissement de l'état de désordre du système :
 - a. **Augmentation de la température d'un corps pur** : les positions des atomes sont moins bien définies.
 - b. **Changements d'état physique** comme la **fusion**, l'**ébullition**. Dans le cas de la **fusion**, on passe d'une phase solide où les atomes forment un réseau cristallin à une phase liquide où ils sont libres de se mouvoir tout en restant cependant voisins les uns des autres. Pour l'**ébullition**, on passe d'une phase liquide à une phase gazeuse où la distance entre les atomes devient beaucoup plus élevée.
 - c. Réaction chimique produisant **plus de gaz** qu'elle n'en consomme ($\Delta n = \sum(n_{produits\ gazeux} - n_{réactifs\ gazeux}) > 0$). **Là aussi, l'état de désordre du système augmente.**

3. Second principe de la thermodynamique

* Une augmentation d'entropie caractérise une transformation spontanée.

* Lorsqu'un système subit une transformation, on doit prendre en compte toutes les variations d'entropie : $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext}$

ΔS_{totale} variation d'entropie totale ou globale ;

ΔS_{sys} variation d'entropie du système ;

ΔS_{ext} variation d'entropie du milieu extérieur.

- Si $\Delta S_{tot} > 0 \Rightarrow$ **transformation spontanée**
- Si $\Delta S_{tot} < 0 \Rightarrow$ **transformation inverse spontanée** ; d'où l'énoncé du second principe :

Le deuxième principe de la thermodynamique énonce que :

« Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale ($\Delta S_{tot} > 0$) incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a création d'entropie. »

Remarque

« Lorsqu'un système isolé subit une transformation réversible, son entropie est constante ; ce qui signifie que $\Delta S_{tot} = 0$. »

3. Calculs de la variation d'entropie

a. Au cours de la détente isotherme d'un gaz parfait

Nous avons vu que la quantité de chaleur échangée, entre n moles d'un gaz parfait et le milieu extérieur, pendant une détente isotherme réversible, est égale à :

$$Q_{rev} = -W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Où (V_1, P_1) et (V_2, P_2) désignent respectivement les paramètres de l'état initial et l'état final. Puisque la température T est constante, la variation d'entropie est égale à :

$$\Delta S = Q_{rev}/T$$

Il vient :

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

b. Au cours d'un changement d'état physique

La variation d'entropie d'un système subissant un changement d'état, est égale à :

$$\Delta S = \frac{n L_{trans}}{T_{trans}} = \frac{n \Delta_{trans} H}{T_{trans}}$$

Où *trans* désigne le changement d'état tel que, par exemple, **la fusion, la vaporisation ...**, et T_{trans} et $\Delta_{trans} H$ (notée L_{trans} le chapitre II) désignent respectivement la température à laquelle s'effectue la transition (le changement d'état physique) et l'enthalpie molaire latente de ladite transition.

Exemple

La variation d'entropie de vaporisation s'écrit :

$$\Delta S = nL_v/T_v = \Delta H_v/T$$

c. Au cours d'un chauffage (refroidissement) d'un corps

Le changement de température peut se faire soit à pression constante, soit à volume constant.

***A pression constante**

Lorsque la température varie de T_1 à T_2 ; la pression restant constante, la variation d'entropie du système est de :

$$\Delta S = \int dS = \int dQ_p/T = \int n c_p dT/T$$

En admettant que c_p reste constante dans le domaine de températures ; il vient :

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

***A volume constant**

Il suffit de remplacer c_p par c_v dans l'expression précédente ; on obtient :

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

d. Au cours d'un processus adiabatique

Le système n'échangeant pas de chaleur avec l'extérieur. Donc, la variation d'entropie est nulle.

$$\Delta S = 0$$

e. Au cours d'un mélange isotherme

La variation d'entropie qui accompagne le mélange isotherme de plusieurs constituants, est donnée par la relation suivante :

$$\Delta S = -R \sum n_i \ln X_i$$

Où n_i et X_i désignent respectivement le nombre de moles et la fraction molaire du constituant "i" dans le mélange.

f. Exemple

Une barre de cuivre de masse $m = 1000$ g, de capacité calorifique molaire $c_p = 24,78 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et portée préalablement à la température de 60°C , est plongée dans l'eau d'un étang à 5°C .

Calculer :

- la variation d'entropie de la barre de cuivre;
- la variation d'entropie de l'eau;
- la variation d'entropie totale accompagnant cette opération et conclure sur la nature de la transformation.