Deuxième principe de la thermodynamique.

Enoncé du deuxième principe.

$$\Delta S = S_e + S_c$$

Il existe une fonction d'état, appelée entropie et notée S, représentant une grandeur extensive, dont la variation au cours d'une transformation peut se décomposer en deux parties :

- S_e est l'entropie échangée et vaut $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$, avec δQ le transfert thermique avec une source de température T_{ext}.
- S_c est l'entropie créée, dont on en connait pas l'expression *a priori*.
- Tous les termes s'expriment en $J.K^{-1}$.
- L'entropie totale S est une grandeur d'état, c'est à dire que sa valeur ne dépend que de l'état du système et non de la façon suivant laquelle il a atteint cet état. Par conséquent, ΔS ne dépend pas de la transformation.
- L'entropie créée et l'entropie échangée ne sont pas des variables d'état. Leur valeur dépend du chemin suivi (mais pas leur somme).

Interprétation statistique :

- L'entropie correspond à calcul du désordre du système. Si un système peut exister sous Ω micro états différents, chacun ayant une probabilité p_i, l'entropie du système vaut $S = -k_b \sum p_i ln\left(p_i\right)$. Dans le cas où tous les états sont équiprobables, $p_i = p_j = \frac{1}{\Omega} \Rightarrow S = k_b ln\left(\Omega\right)$.
- Une formule statistique classique : la probabilité pour que le système soit dans un état i d'énergie E_i vaut $p_i = A\, exp\left(-\frac{E_i}{k_b T}\right)$ où A est une constante de normalisation.

Réécriture :

- Sous forme différentielle, on note $dS = \delta S_e + \delta S_c$.
- Identités thermodynamiques, pour des transformations réversibles :

$$dU = -pdV + TdS$$
$$dH = Vdp + TdS$$

Calcul de l'entropie créée.

- L'entropie créée est positive ou nulle : l'entropie ne peut pas disparaitre : soit elle est échangée avec l'extérieur, soit elle reste constante, soit elle est créée.
- L'entropie créée est nulle si et seulement si la transformation est réversible.

Détermination de la valeur de l'entropie créée : on utilise $S_c = \Delta S - S_e$.

Détermination de S_e : on intègre $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ de l'état initial à l'état final en suivant la transformation réelle.

Détermination de ΔS : on imagine une transformation réversible allant de l'état initial à l'état final. Comme S est une fonction d'état, la variation ΔS ne dépend pas du chemin suivi. Or dans la transformation fictive, $\delta S'_c = 0$ (car réversible) donc $\Delta S = \Delta S' = S'_e$.

Calcul de l'entropie échangée.

- L'entropie échangée peut être positive ou négative : un système peut se débarasser de son entropie en la donnant au milieu extérieur.
- Si un système est isolé (pas d'échanges avec l'extérieur) ou si la transformation est adiabatique (pas d'échange de chaleur), alors l'entropie échangée est nulle.

Détermination de la valeur de l'entropie échangée : on utilise $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}} \Rightarrow \int_{EI}^{EF} \delta S_e = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$.

ATTENTION : l'expression de δQ et de T_{ext} dépendent de la transformation.

Si plusieurs sources de chaleur échange des transferts thermiques avec le milieu, $\delta S_e = \sum \frac{\delta Q_i}{T_i}$.

Applications du second principe.

Enoncé de Clausius : Lors d'un transfert thermique, l'énergie ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

On considère deux systèmes de température T_1 et $T_2 > T_1$. On note δQ le flux thermique du corps froid vers le corps chaud.

L'ensemble est isolé de l'extérieur donc $dU = dU_1 + dU_2 = 0$ et $dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$. Or $dU_2 = \delta Q$ donc $dU_1 = -\delta Q$. Pour déterminer dS, on peut imaginer une transformation réversible, au cours de laquelle $dU_1 = T_1 dS_1$ et $dU_2 = T_2 dS_2$ donc $dS = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ d'où $\delta Q \leq 0$: le corps froid ne donne pas de chaleur.

Enoncé de Kelvin : Un système en contact avec un seul thermostat ne peut founir de travail au cours d'un cycle.

L'état initial et final étant indentiques, $\Delta U = \Delta S = 0$ sur le cycle. Or $\Delta S = S_c + S_e$ et $S_c \geq 0$ donc $\frac{Q}{T_e} = S_e \leq 0$. Comme $\Delta U = W + Q$, on a $W = -Q = -T_e S_e \geq 0$: le système doit recevoir un travail pour pouvoir faire un cycle.