

6.4. Formulation mathématique du second principe, l'entropie S

6.4.1 L'entropie S

- L'entropie S est une fonction d'état, dont la différentielle est totale exacte:

$$dS = \delta S^{\text{ext}} + \delta S^{\text{int}}$$

Avec

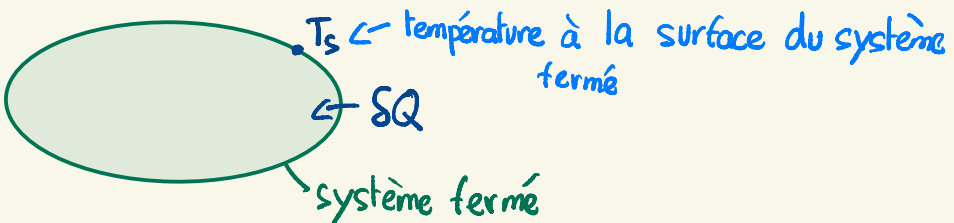
$$\delta S^{\text{ext}} = \frac{\delta Q}{T_s}$$

la contribution des échanges avec l'extérieur

et

$$\delta S^{\text{int}} \geq 0$$

la production interne d'entropie



- L'entropie est une différentielle totale exacte \Rightarrow son calcul ne dépend pas du chemin et la variation de S sur un cycle est nulle :

$$\Delta S = \int_A^B dS = S_B - S_A \quad \text{et} \quad \oint dS = 0$$

On peut donc calculer ΔS avec le chemin qui nous convient le mieux.

- Unité : $\frac{[\text{Energie}]}{[T]} = [J K^{-1}] = [Nm K^{-1}]$

- dS pour un système stationnaire : $dS = 0$
 $S S^{\text{ext}} = -S S^{\text{int}} \leq 0$

- dS pour un système à l'équilibre thermodynamique :

$$dS = 0 \quad S S^{\text{ext}} = 0 \quad S S^{\text{int}} = 0 \quad S \text{ est maximum}$$

- dS pour un système isolé : $S S^{\text{ext}} = 0$
 $dS = S S^{\text{int}} \geq 0$

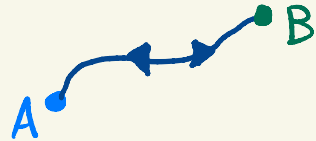
dS pour une transformation réversible / irréversible

Soit une transformation quasi-statique d' un état initial A à un état final B à la température T.

De A → B:

$$dU_{A-B} = \delta W_{A-B} + \delta Q_{A-B}$$

$$dS_{A-B} = \frac{\delta Q_{A-B}}{T} + \delta S_{A-B}^{\text{int}}$$



De B → A:

$$dU_{B-A} = \delta W_{B-A} + \delta Q_{B-A}$$

$$dS_{B-A} = \frac{\delta Q_{B-A}}{T} + \delta S_{B-A}^{\text{int}}$$

Boucle A-B-A

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } dU = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta W_{A-B} + \delta Q_{A-B} = -\delta W_{B-A} - \delta Q_{B-A}$$

$$dS \text{ différentielle totale exacte : } dS = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta Q_{A-B}}{T} + \delta S_{A-B}^{\text{int}} = -\frac{\delta Q_{B-A}}{T} - \delta S_{B-A}^{\text{int}}$$

On peut avoir deux cas :

$$\textcircled{1} \underline{\underline{\delta S_{A-B}^{\text{int}} = 0}}$$

$$\Rightarrow \frac{\delta Q_{A-B}}{T} = - \frac{\delta Q_{B-A}}{T} \Rightarrow \delta Q_{A-B} = -\delta Q_{B-A}$$

$$\Rightarrow \delta W_{A-B} = -\delta W_{B-A}$$

La transformation inverse se fait avec $-W$ et $-Q$!

$$\textcircled{2} \underline{\underline{\delta S_{A-B}^{\text{int}} > 0}}$$

$$\text{On a } \frac{\delta Q_{A-B}}{T} + \underbrace{\delta S_{A-B}^{\text{int}}}_{>0} = -\frac{\delta Q_{B-A}}{T} - \underbrace{\delta S_{B-A}^{\text{int}}}_{<0}$$

$$\Rightarrow \delta Q_{A-B} \neq -\delta Q_{B-A}$$

$$\Rightarrow \delta W_{A-B} \neq -\delta W_{B-A}$$

La transformation A-B est irréversible. On peut retourner à l'état initial pour le système, mais les échanges avec l'extérieur ne sont pas identiques et inversés suivant le sens de la transformation.

Pour une transformation réversible : $\delta S^{\text{int}} = 0$

Pour une transformation irréversible : $\delta S^{\text{int}} > 0$

Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'elle soit quasi-statique (succession lente d'états à l'équilibre thermodynamique) et que les forces macroscopiques (internes et externes) impliquées soient conservatives.

\Rightarrow réversible = quasi-statique + non dissipatif

- Causes d'irréversibilité :

- Forces non conservatives, dissipatives:

- * frottement

- * fluides visqueux

- * chocs inélastiques

- * ...

- Système hors-équilibre thermodynamiques, gradient de

- * température

- * densité

- * pression

- * ...

- Nomenclature :

- transformation hors-équilibre \equiv transformation irréversible

- transformation avec $dS=0 \equiv$ transformation isentropique

Les transformations adiabatiques ($SQ=0$) et réversibles ($SS^{int}=0$) sont un exemple de transformation isentropique.



quasi-statique \neq réversible \neq isentropique \neq adiabatique

6.4.2 Enoncé de Clausius en terme d'entropie

Il est impossible d'avoir une transformation dont le seul résultat est de transférer de l'énergie sous forme de chaleur d'un corps à une température donnée à un corps à une température plus élevée.

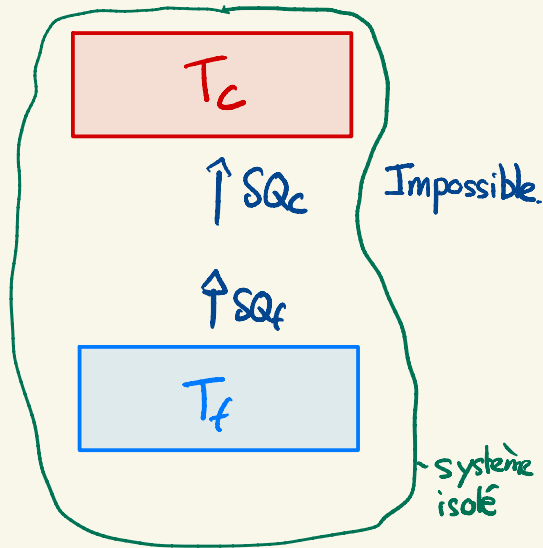
Soit un système isolé avec deux récipients de températures T_c et T_f avec $T_c > T_f$.

- Il peut y avoir un échange de chaleur entre les 2 réservoirs

$$\begin{aligned} \bullet \quad dU = 0 &\Rightarrow SQ_c + SQ_f = 0 \\ &\Rightarrow SQ_c = -SQ_f \end{aligned}$$

car ←
système isolé

$$\bullet \quad dS = \underbrace{\delta S^{\text{ext}}}_{=0 \text{ (pas d'échange avec l'extérieur)}} + \delta S^{\text{int}} = \delta S^{\text{int}} \geq 0$$



dS est une différentielle totale exacte, on choisit un chemin réversible ($\Rightarrow \delta S^{\text{int}} = 0$) pour calculer dS entre les deux réservoirs (sous-systèmes)

- $dS = \frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} = \delta Q_f \underbrace{\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right)}_{>0} > 0 \Rightarrow \delta Q_f > 0$

\Rightarrow La source froide ne peut que recevoir de la chaleur de la source chaude.

64.3 Énoncé de Kelvin en terme d'entropie

Il n'est pas possible de prélever une quantité de chaleur d'un corps et la transformer entièrement en travail.

- Au cours d'un cycle

$$\Delta U = 0 = Q + W$$

$$\Rightarrow W = -Q$$

$$\Delta S = 0 = \frac{Q}{T_c} + S^{int} = 0$$

$$\Rightarrow Q = -T_c S^{int}$$

$$\Rightarrow W = \underbrace{T_c}_{>0} \underbrace{S^{int}}_{\geq 0}$$



$\downarrow Q_c$



$\rightarrow W$

Impossible

$$\Rightarrow W \geq 0$$

La machine thermique ne fournit pas du travail mais en utilise!

6.4.4 Variation d'entropie dans un cycle de Carnot

- Le cycle de Carnot est réversible $\Rightarrow \oint dS^{int} = 0$

$$\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

- Calculons ΔS pour chaque transformation:

$$\Delta S_{A-B} = \frac{Q_{AB}}{T_f} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad \Delta S_{C-D} = \frac{Q_{CD}}{T_c} = nR \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

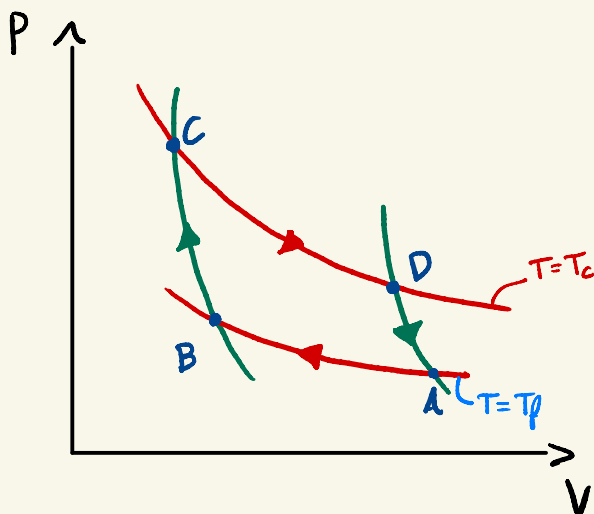
$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{B-C} &= \frac{Q_{B-C}}{T} = 0 \\ \Delta S_{D-A} &= \frac{Q_{D-A}}{T} = 0 \end{aligned} \right\} \text{adiabatique}$$

On avait vu que $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \Rightarrow \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = -\ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) = -\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

$$\Delta S_{\text{Carnot}} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = 0$$

- L'inégalité de Clausius $\frac{Q_{C-D}}{T_c} + \frac{Q_{A-B}}{T_f} = 0$ est vérifiée.

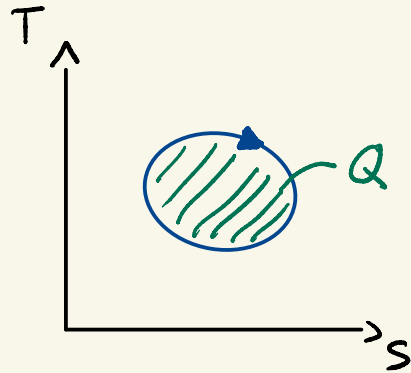
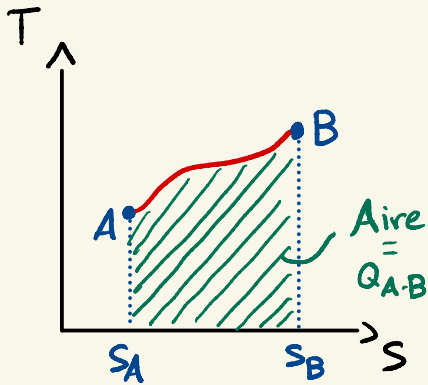
\Rightarrow Le second principe est vérifié.



6.4.5 Diagramme T-S

Comme l'entropie est une variable d'état, on peut choisir de représenter l'état du système par T et S .

On peut exprimer les autres grandeurs en fonction de T et S : $p(T,S)$, $V(T,S)$, $U(T,S)$, $H(T,S)$...

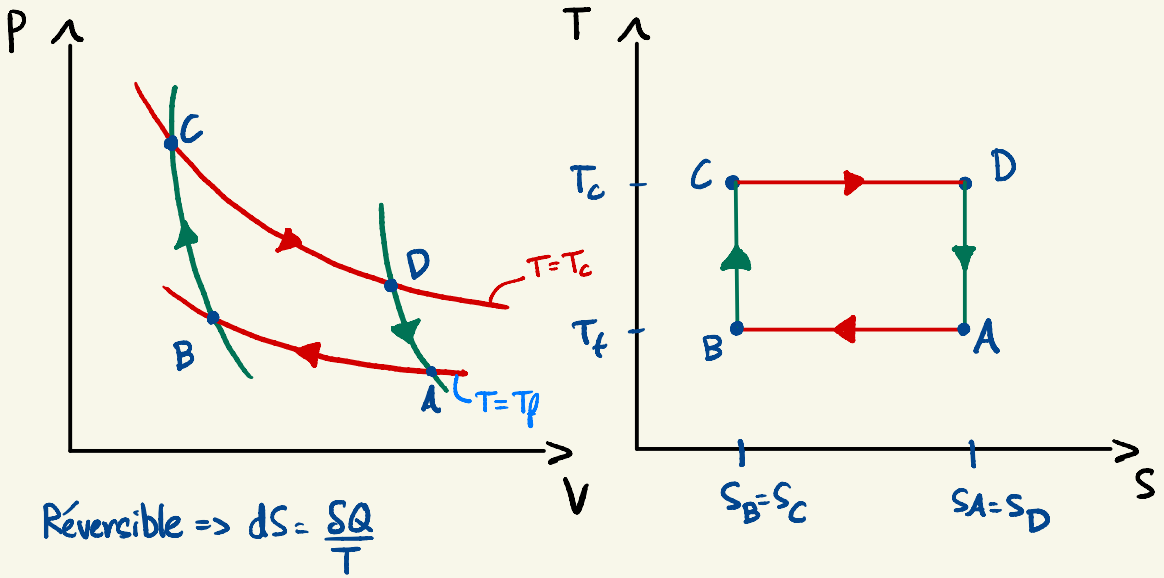


Pour une transformation réversible : $dS = \frac{\delta Q}{T}$ $Q_{A-B} = \int_{S_A}^{S_B} T dS$

Pour un cycle réversible : Aire dans le cycle = chaleur échangée
 $Q > 0$ si sens horaire ☺

Rappel : Pour un diagramme p - V , l'aire sous une courbe représente le travail échangé. $W > 0$ si sens anti-horaire ☹
 $W = -pdV$

Cycle réversible de Carnot:



Calcul graphique du rendement de Carnot:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

$$Q_f = \int_A^B T ds = T_f \int_A^B ds = T_f (S_B - S_A)$$

$$Q_c = \int_C^D T ds = T_c \int_{S_c}^{S_D} ds = T_c (S_D - S_c) = T_c (S_A - S_B)$$

$$\Rightarrow \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

6.4.6 Point de vue microscopique, entropie statistique

- Soit un système dans un état macroscopique donné (donné par p, V, T, U, \dots) et à l'équilibre thermodynamique. Il peut être dans les états microscopiques s (donnés par la position et vitesse de chacune des particules) chacun avec probabilité p_s .
- Définition de l'entropie statistique :

$$S = -k_B \sum_s p_s \ln(p_s)$$

Formule de
Gibbs

k_B : constante de Boltzmann
 $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

• Formule de Boltzmann

Soit un système isolé à l'équilibre thermodynamique.

S est maximum et la probabilité p_s pour chaque état s est identique !

Avec Ω états microscopiques possibles (chacun de ces états microscopiques correspond au même état macroscopique donné), on a alors :

$$p_s = \frac{1}{\Omega} = \text{cte}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S &= -k_B \sum_s p_s \ln(p_s) \\ &= -k_B \Omega \cdot \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \\ &= -k_B \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \end{aligned}$$

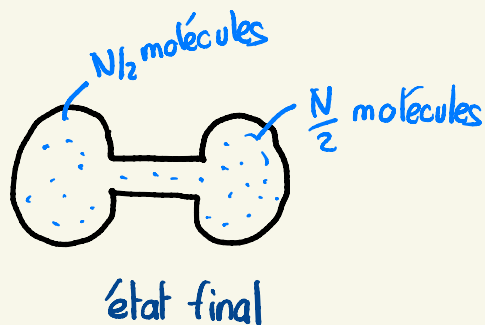
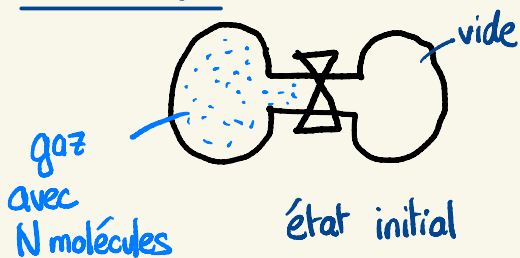
$$\Rightarrow \boxed{S = k_B \ln(\Omega)}$$

Formule de
Boltzmann

A l'équilibre thermodynamique, tous les états microscopiques possibles d'un système isolé sont équiprobables.

- Exemple : détente de l'azote

Observation:



Dans le cas de cette détente, il n'y a qu'un état **macroscopique** final : N particules avec une certaine énergie $\Rightarrow p, V, T$

Il y a cependant une multitude d'états microscopiques différents qui correspondent à cet état macroscopique.

Exemple : les particules N°128 et N°52 seraient interverties.

On vient de voir que tous les états microscopiques possibles d'un système isolé sont équiprobables!

Pourquoi est-ce qu'on voit cet état final et non pas un autre état, par exemple où toutes les molécules sont à gauche ou à droite?

Faisons un peu de statistique, avec peu de particules

On s'intéresse à la distribution des particules dans l'état final. On note "0" si la particule est dans l'enceinte de gauche et "1" si elle est dans l'enceinte de droite.

• Avec 2 particules, on peut avoir :

particule 1
↓
 $(0, 0)$

particule 2
↙
 $(0, 1), (1, 0)$

$(1, 1)$

On a 4 états microscopiques possibles, 50% ont une distribution uniforme, 25% de chance d'avoir les particules complètement à gauche ou à droite.

- $N=3$ particules

(0 0 0)

(0 0 1) (0 1 0) (1 0 0)

(0 1 1) (1 1 0) (1 0 1)

(1 1 1)

\Rightarrow 8 états possibles (2^N)

probabilité d'avoir toutes les particules à gauche ou à droite: $\frac{1}{8}$

- $N=4$ particules

(0 0 0 0)

(0 0 0 1) (0 0 1 0) (0 1 0 0) (1 0 0 0)

(0 0 1 1) (0 1 0 1) (1 0 0 1) (0 1 1 0)

(1 1 0 0) (1 0 1 0)

(0 1 1 1) (1 0 1 1) (1 1 0 1) (1 1 1 0)

(1 1 1 1)

\Rightarrow 16 états possibles (2^N)

probabilité d'avoir toutes les particules à gauche ou à droite: $\frac{1}{16}$

- N particules : 2^N états possibles

probabilité d'avoir toutes les particules à gauche ou à droite: $\frac{1}{2^N}$

Rappel : Nombre d'Avogadro : $N_A = 6 \cdot 10^{23} \frac{\text{atomes}}{\text{mole}}$

=> Dans une situation réelle, $N \sim N_A$ et la probabilité d'avoir toutes les molécules d'un seul côté de l'enceinte est infinitement petite $\frac{1}{2^N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$.

Exemple numérique : Soit 30 molécules et un système qui nous permet de relancer l'expérience chaque seconde. Il nous faudrait $2^{30} \sim 1.07 \cdot 10^9$ s pour parcourir tous les états possibles. Un seul d'entre eux correspond à celui où les 30 molécules sont à gauche. Ce test aura duré plus de 34 ans.

6.4.7 Résumé de ce qu'on a appris

- Premier principe: $dU = \delta W + \delta Q$
- Second principe : A. $dS = \delta S^{\text{ext}} + \delta S^{\text{int}}$
avec $\delta S^{\text{ext}} = \frac{\delta Q}{T}$ et $\delta S^{\text{int}} \geq 0$
 - B. Énoncé de Clausius
 - C. Énoncé de Kelvin
 - D. Théorème de Carnot
 - E. Entropie statistique: formule de Boltzmann

Toutes ces formulations du second principe
sont équivalentes!

- Transformation réversible : $\delta S^{\text{int}} = 0$
Transformation irréversible : $\delta S^{\text{int}} > 0$



- La relation suivante est toujours vraie :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- Lorsque la transformation est réversible :

$$\delta Q = T dS$$

$$\delta W = -p dV$$

et on a $dU = T dS - p dV$

- La relation $dU = T dS - p dV$ est valable uniquement entre deux états d'équilibre

dans un cas général (réversible ou irréversible)

+ cas réversible : $dU = T dS - p dV$ à chaque instant

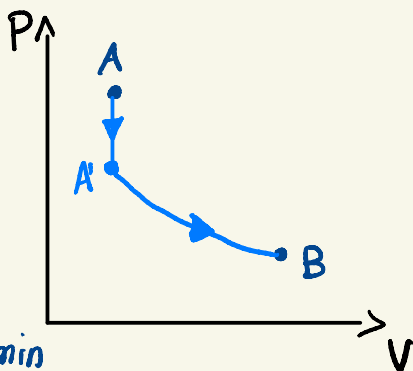
* cas irréversible : $dU = T dS - p dV$ seulement valable entre l'état initial et final (états d'équilibre)

6.5. Exemples de calcul d'entropie

6.5.1. Transformation d'un état A à B

But: Calculer ΔS pr. une transformation quasi-statique d'un gaz parfait d'un état initial A à un état final B.

$dS \Rightarrow$ on peut choisir le chemin pour le calcul de dS .



Choisissons deux transformations réversibles : une isochore de A à A' et une isotherme de A' à B.

$$\underline{A-A'} : dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{-pdV=0} = nC_{vm}dT$$

$$\Rightarrow \delta Q = nC_{vm}dT$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S = nC_{vm} \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = nC_{vm} \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

$$\underline{A'-B} : dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{=0}$$

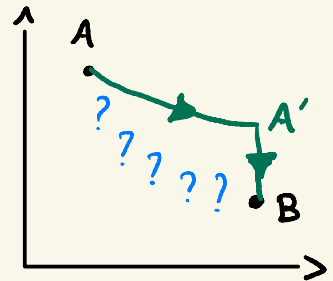
$$\delta Q = pdV = nRT \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

On trouve : $\Delta S_{A-B} = nC_{vm} \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

6.5.2. Calcul de l'entropie interne pour une transformation irréversible

Soit une transformation irréversible d'un état A à un état B. Comment calculer la variation interne d'entropie S^{int} ?



$$dS_{AB} = \frac{\delta Q^{ext}}{T} + \delta S^{int} \quad \text{et} \quad \Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{\delta Q^{ext}}{T} + \delta S^{int}$$

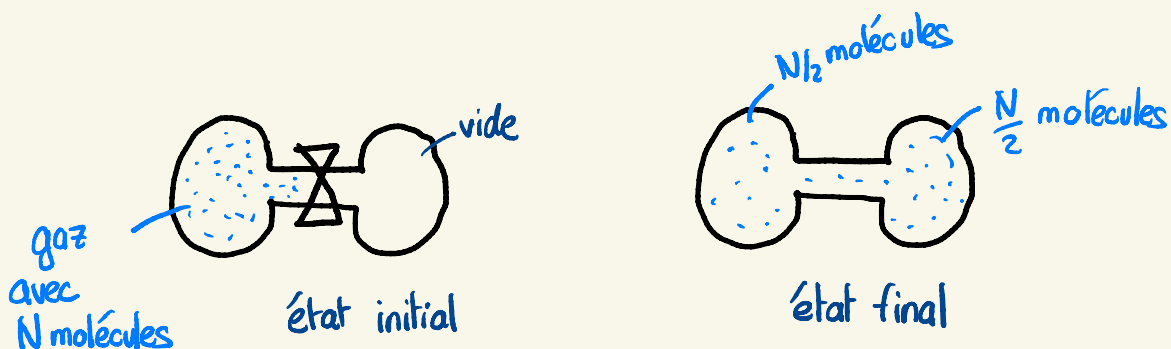
Mais on peut également calculer ΔS en choisissant un chemin contenant des transformations réversibles :

$$dS_{AB} = \frac{\delta Q^{rév}}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{\delta Q^{rév}}{T}$$

On peut donc exprimer S^{int} car $\Delta S_{AB} = \Delta S_{AB}$

$$\Rightarrow S^{int} = \int_A^B \frac{\delta Q^{rév}}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q^{ext}}{T}$$

Revenons à la détente de Joule:



1^{er} principe: En considérant le système total, il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur et il n'y a pas de travail effectué par le gaz lors de la détente ($\Delta V = 0$).

$$\Delta U = \underbrace{W}_{=0} + \underbrace{Q}_{=0} = 0 \quad \Rightarrow \Delta T = 0$$

\uparrow car $p=0$

Par contre, en considérant les deux enceintes séparément, durant la détente, le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Ce n'est pas une transformation quasi-statique. C'est une transformation adiabatique ($Q=0$) irréversible.

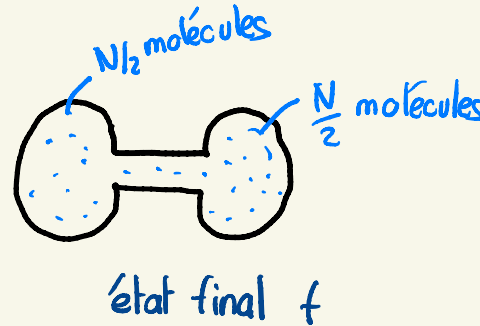
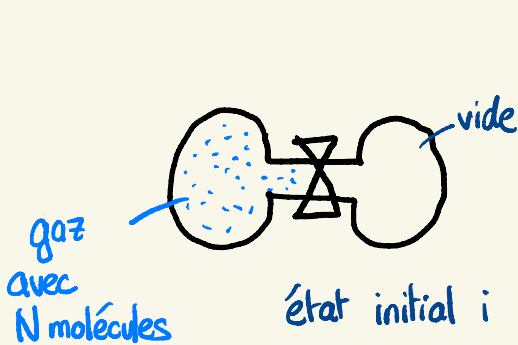
On ne peut pas la représenter dans un diagramme d'état (p - V , T - S , ...))

Peut-on tout de même calculer ΔS ?

Oui car dS est une différentielle totale exacte, on peut choisir le chemin d'intégration.

- Pour la détente de Joule : $dS = \underbrace{\frac{\delta Q^{\text{ext}}}{T}}_{=0} + \underbrace{\delta S^{\text{int}}}_{=?}$

• Choisissons une expansion isotherme **réversible** qui démarre du même état et arrive au même état final



$$\Rightarrow dS_{\text{gaz}} = \frac{\delta Q^{\text{rév}}}{T} + \underbrace{\delta S^{\text{int}}}_{=0}$$

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \int_i^t \frac{\delta Q^{\text{rév}}}{T} = \int_i^t -\frac{\delta W}{T} = \frac{1}{T} \int_i^t P dV = \overset{\text{gaz parfait}}{\downarrow} nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

1^{er} principe
 $dV = \delta W + \delta Q = 0$

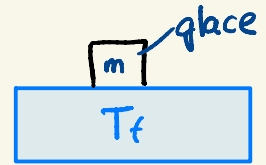
$$\Rightarrow \Delta S_{\text{gaz}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S_{\text{gaz}} = nR \ln(2) > 0$$

On a donc trouvé que pour la détente de Joule d'un gaz parfait $\Delta S = S^{\text{int}} = nR \ln(2) > 0$

6.5.3 Liquéfaction réversible

Supposons un réservoir thermique à $T=0^\circ\text{C}$ en contact avec de la glace à $T=0^\circ\text{C}$. La glace fond entièrement en restant à la même température $T=0^\circ\text{C}$.



$$dS_{\text{glace}} = \frac{\delta Q}{T}$$

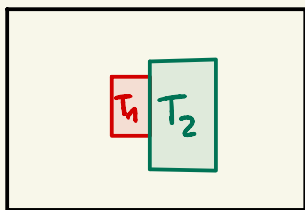
$Q > 0$ pour la glace

$$\Delta S_{\text{glace}} = \int_{\text{rév.}} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{\text{rév.}} \delta Q \stackrel{\downarrow}{=} \frac{Q_{\text{tot}}}{T} = \frac{m L_{\text{fusion}}}{T}$$

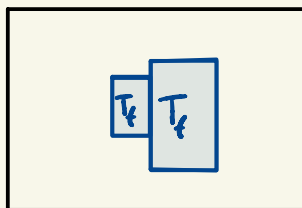
$$\Delta S_{\text{réservoir}} = - \frac{Q_{\text{tot}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{glace}} + \Delta S_{\text{réservoir}} = 0 \quad (\text{processus réversible})$$

6.5.4. Deux solides à des températures différentes en contact



état initial



état final

Soit 2 solides de capacité spécifique C_{v1} et C_{v2} à des températures T_1 et T_2 en contact thermique. On néglige les changements de volume dus à la température.

1. Que vaut T_f ?

2. Que vaut ΔS et S^{int} ?

3. Montrer que S^{int} est maximale quand les 2 solides ont leurs températures finales $T'_1 = T'_2 = T_f$.

1. On a un système isolé.

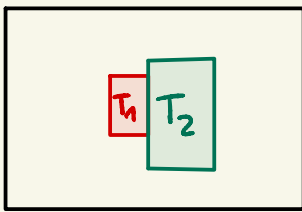
$$\Delta U = Q + W = 0$$

$$\text{et } \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

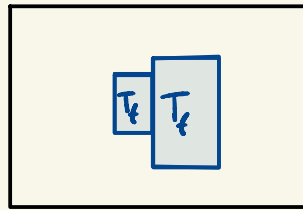
$$= C_{v1}(T_f - T_1) + C_{v2}(T_f - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow T_f (C_{v1} + C_{v2}) = C_{v1}T_1 + C_{v2}T_2$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{C_{v1}T_1 + C_{v2}T_2}{C_1 + C_2}$$



état initial



état final

2. Système isolé $\Rightarrow \Delta S = \frac{Q^{\text{ext}}}{T} + S^{\text{int}} = S^{\text{int}}$

et $\Delta S_{1+2} = \Delta S_1 + \Delta S_2$

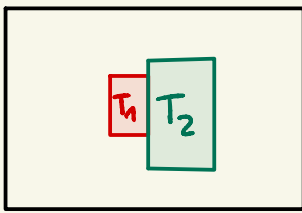
On calcule ΔS_1 et ΔS_2 le long d'un chemin réversible allant de T_i à T_f :

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q_1}{T_1'} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_1 dT_1'}{T_1'} = C_{v1} \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

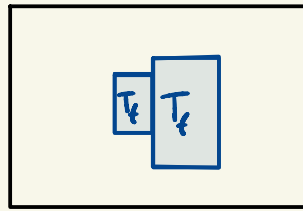
$$\Delta S_2 = C_{v2} \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

\Rightarrow

$$S^{\text{int}} = C_{v1} \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + C_{v2} \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$



état initial



état final

$$3. On a \quad \Delta U = C_{v1}(T'_1 - T_1) + C_{v2}(T'_2 - T_2) = 0$$

$$\text{et} \quad S^{\text{int}} = C_{v1} \ln\left(\frac{T'_1}{T_1}\right) + C_{v2} \ln\left(\frac{T'_2}{T_2}\right)$$

Astuce: utilisons les formes différentielles de ΔU et S^{int} en considérant ΔU et S^{int} comme des fonctions de deux variables $\Delta U(T'_1, T'_2)$ et $S^{\text{int}}(T'_1, T'_2)$:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow d(\Delta U(T'_1, T'_2)) = 0 \Rightarrow \textcircled{1} C_{v1} dT'_1 + C_{v2} dT'_2 = 0$$

$$\max(S^{\text{int}}) \Rightarrow d(S^{\text{int}}(T'_1, T'_2)) = 0 \Rightarrow \textcircled{2} C_{v1} \frac{dT'_1}{T'_1} + C_{v2} \frac{dT'_2}{T'_2} = 0$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow C_{v1} dT'_1 = -C_{v2} dT'_2$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow C_{v1} \frac{dT'_1}{T'_1} = -C_{v2} \frac{dT'_2}{T'_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{T'_1 = T'_2}$$

6.6. Equilibre et potentiels thermodynamiques

En thermodynamique (tout comme en mécanique), seuls les équilibres stables, ou méta-stables dans certaines conditions, sont réalisables.

=> Les processus naturels se font vers un équilibre stable et jamais en sens inverse.

Rappel du premier chapitre:

Système stationnaire: système dont les variables d'état ne dépendent pas du temps

$$\frac{d}{dt}(x) = \dot{x} = 0$$

Système à l'équilibre thermodynamique :

système stationnaire qui, si il est isolé de tout échange avec l'extérieur, reste stationnaire.

L'évolution et l'équilibre d'un système thermodynamique sont obtenus en faisant le bilan d'énergie (1^{er} principe) et le bilan d'entropie (2^{ème} principe) entre les instants t et dt d'une transformation infinitésimale.

Pour un système fermé :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int}} \quad \text{avec } \delta S_{\text{int}} \geq 0$$

On verra que suivant la situation, il est judicieux de définir de nouvelles fonctions thermodynamiques, appelées potentiels thermodynamiques.

6.6.1. Evolution et équilibre de différents systèmes fermés

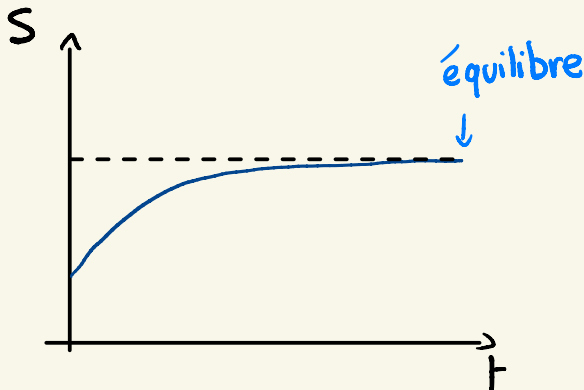
Système isolé:

$$dU = 0$$

$$dS = \delta S_{\text{int}} \geq 0$$

L'évolution implique soit $dS=0$ ou $dS>0$.

L'équilibre correspond à un maximum d'entropie S



Système à volume et entropie constants :

⚠ les transformations peuvent être réversibles ou irréversibles \Rightarrow on n'utilise pas $dU = TdS - pdV$ pour décrire l'évolution du système.

On a
$$dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{=0 \text{ car } dV=0}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int}} = 0$$

$$\Rightarrow \delta S_{\text{int}} = - \frac{dU}{T} \geq 0$$

$$\Rightarrow dU \leq 0$$

Le système va évoluer en diminuant son énergie interne ($dU \leq 0$). L'équilibre est caractérisé par un minimum d'énergie interne : $dU = 0$ puisque $\delta S_{\text{int}} = 0$ à l'équilibre.

Système à pression et entropie constante :

$$\text{On a : } dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int}} = 0$$

$$\begin{aligned} \text{et } dU &= \delta Q + \delta W \\ &= \delta Q - p dV \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \delta S_{\text{int}} = -\frac{\delta Q}{T} = -\frac{dU + p dV}{T} \geq 0$$

En définissant l'enthalpie $H = U + pV$

$$\Rightarrow -\frac{dH}{T} \geq 0$$

$$\Rightarrow dH \leq 0$$

Le système va évoluer en diminuant son enthalpie ($dH \leq 0$). L'équilibre sera atteint lorsque H sera minimale.

Système à température et volume constants

$$dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{=0}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int}} \geq 0$$

$$\Rightarrow \delta S_{\text{int}} = dS - \frac{dU}{T} = - \frac{dU - TdS}{T} = - \frac{d(U - TS)}{T} \geq 0$$

En définissant l'énergie libre ^{Free} $F = U - TS$

$$\Rightarrow - \frac{dF}{T} \geq 0$$

$$\Rightarrow dF \leq 0$$

Le système va évoluer en diminuant son énergie libre ($dF \leq 0$). L'équilibre sera atteint lorsque F sera minimale.

Système à température et pression constantes

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int}} \geq 0$$

$$\Rightarrow \delta Q = dU - \delta W = dU + p dV = dU + d(pV)$$

$$\Rightarrow \delta S_{\text{int}} = \frac{T dS - \delta Q}{T} = - \frac{dU + d(pV) - T dS}{T} \geq 0$$

$$\delta S_{\text{int}} = - \frac{d(U + pV - TS)}{T} \geq 0$$

En définissant l'enthalpie libre $G = U + pV - TS$

$$\Rightarrow - \frac{dG}{T} \geq 0$$

$$\Rightarrow dG \leq 0$$

Le système va évoluer en diminuant son enthalpie libre ($dG \leq 0$). L'équilibre sera atteint lorsque G sera minimale.

L'évolution et équilibre d'un système thermodynamique ouvert, ou d'un système composé de différentes phases, sera traité dans le chapitre 9.

On verra que le système, tout comme pour le cas à température et pression constantes, va évoluer en diminuant son enthalpie libre ($dG \leq 0$).

L'équilibre sera atteint lorsque G sera minimale.