

Chapitre III

Le Second Principe de la Thermodynamique (Résumé)

I)-Introduction :

Le premier principe de la thermodynamique exprime l'improbabilité d'une génération ou d'une destruction spontanée de l'énergie :

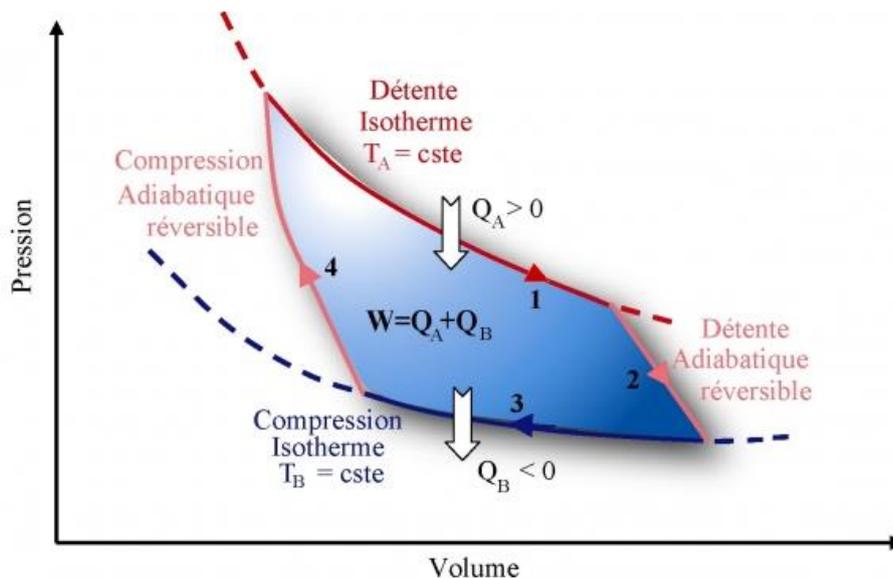
« L'énergie n'est ni créée, ni détruite, elle est conservée » et de même que toute énergie doit provenir d'une source.

Les transformations spontanées irréversibles qui se font dans un sens sans revenir à l'état initial, le premier principe ne nous renseigne pas sur le sens de l'évolution de cette réaction. En effet, un système isolé ne peut revenir à son état initial sans l'intervention du milieu extérieur \implies c'est l'énoncé de CLAUSIUS : « Le passage d'un corps froid vers un corps chaud ne se fait pas sans l'intervention du milieu extérieur »

II)-Cycle de CARNOT :

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur ditherme, constitué de quatre processus réversibles : une détente isotherme réversible, une détente adiabatique réversible (donc isentropique), une compression isotherme réversible, et une compression adiabatique réversible.

Considérons une mole de gaz parfait, faisons lui décrire de manière réversible un cycle ABCD dans un diagramme $P=f(V)$. Ce cycle est appelé cycle de CARNOT d'un gaz parfait. On considère le gaz parfait enfermé dans un cylindre obturé par un piston. Les parois du cylindre sont isolantes. Son fond parfaitement conducteur est placé à l'origine en contact avec une source de chaleur à la température T_a .



Au point A :

Les conditions initiales sont P_a , V_a , T_a . On tire sur le piston et le gaz se détend de V_a à V_b de manière *isotherme*. La quantité de chaleur Q_{ab} équivalente au travail effectué passe de la source chaude vers le gaz.

La pression P_b se déduit de la relation : **$P_b \cdot V_b = nRT_a = P_a \cdot V_a$**

L'expression du travail est : **$W_{ab} = Q_{ab} = nRT_a \cdot \ln(V_b/V_a)$**

Au point B :

Le cylindre est isolé de la source et on continue à tirer le piston. Le volume du gaz croît de V_b à V_c de manière *isentropique*. Le volume V_c se déduit de la relation :

$$T_a \cdot V_a^{\gamma-1} = T_c \cdot V_c^{\gamma-1}$$

La pression P_c se déduit de la relation :

$$P_b \cdot V_b^{\gamma} = P_c \cdot V_c^{\gamma}$$

La variation de l'énergie interne est **$\Delta U_{bc} = n \cdot c_v (T_c - T_a)$** et le travail est égal à $W_{bc} = \Delta U_{bc}$.

Au point C :

Le cylindre est placé en contact avec une source à la température T_c et on repousse le piston : il se produit une *compression isotherme* au cours de laquelle la quantité de chaleur Q_{cd} passe du fluide à la source froide: le volume diminue de V_c à V_d . L'expression du travail est :

$$W_{cd} = Q_{cd} = nRT_c \cdot \ln(V_d/V_c)$$

Au point D :

On continue à pousser le piston en isolant thermiquement le cylindre. La *compression isentropique* ramène le système à son état initial A. La variation d'énergie interne est **$\Delta U_{da} = n \cdot c_v (T_a - T_c)$** et le travail est égal à $W_{da} = -\Delta U_{da}$.

Globalement:

Energie interne : $\Delta U = \Delta U_{bc} + \Delta U_{da} = 0$. (Processus cyclique réversible)

Travail : $W = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da} = nR(T_a - T_b) \ln(V_b / V_a)$.

Rendement : $\eta = W / Q_{ab} = 1 - T_c / T_a$

Puisque Les transformations BC et DA sont adiabatiques et que $TV^{\gamma-1} = \text{cst}$ on aura donc :

$$BC : T_c V_c^{\gamma-1} = T_b V_b^{\gamma-1} \quad (\text{eq1})$$

$$DA : T_d V_d^{\gamma-1} = T_a V_a^{\gamma-1} \quad (\text{eq2})$$

$$(\text{eq1}) / (\text{eq2}) \Rightarrow V_b / V_a = V_c / V_d \Rightarrow V_a / V_b = V_d / V_c \Rightarrow \ln V_a / V_b = \ln V_d / V_c$$

Donc : $Q_2 / Q_1 = -T_c / T_a$ et $Q_2 / T_c + Q_1 / T_a = 0$ c'est l'égalité de Clausius pour un cycle réversible.

III)- Notion d'Entropie :

1)- Définition :

Le terme entropie a été introduit en 1865 par Rudolf Clausius à partir d'un mot grec signifiant « transformation ». Il caractérise le degré de désorganisation, ou de désordre d'un système.

Le terme entropie désigne, dans la thermodynamique classique, une fonction d'état extensive. En d'autres termes, une fonction d'état proportionnelle à la quantité de matière en présence. Elle est notée S.

C'est toujours une différence d'entropie qui est mesurée, dans une transformation réversible, comme étant le quotient de la variation de la quantité de chaleur transférée à un système par

$$\text{la température absolue de celui-ci : } dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

La variation au cours d'une transformation d'un état1 initial vers un état2 final s'écrit :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Si cette transformation s'effectue à une température constante la variation de l'entropie

$$\text{sera : } \Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q_{rev}}{T}.$$

Etant donné que la variation de ΔS d'un système ne dépend pas du chemin suivi, elle sera la même que le processus soit réversible ou irréversible.

Remarques :

- 1)- S est une grandeur extensive, elle est exprimée en J/K.
- 2)- T est la température d'échange, elle est égale à la température du système uniquement pour les transformations réversibles.
- 3)- Pour une transformation **adiabatique** : $\Delta S = 0$
- 4)- Pour une transformation **isotherme** ΔS est donnée quelque soit la transformation (réversible ou irréversible) par la relation : $\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q_{rev}}{T}$
- 5)- la variation de l'entropie, au cours d'une transformation, caractérise l'ordre perdu ou gagné lors de cette transformation :
 - si $\Delta S > 0$: le désordre augmente
 - si $\Delta S < 0$: l'ordre augmente

2)- L'entropie et le second principe :

Considérons un système évoluant d'un état **A** vers un état **B** suivant un cycle. Deux chemins sont possible : réversibles et irréversible.

a)- Chemin irréversible :

Le système est isolé lors de son passage du point A vers le point B, donc pas d'échange de

chaleur avec l'extérieur, on aura : $\int_A^B \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow S_B - S_A > 0$

Ceci veut dire que l'entropie d'un système isolé augmente et donc dans toute évolution réelle (irréversible), l'entropie du système isolé augmente.

b)- Chemin réversible :

si l'évolution du système isolé et réversible entre A et B , on aura dans ce cas :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow S_B - S_A = 0$$

Ceci veut dire que dans toute évolution réversible, l'entropie du système isolé reste constante.

3)- Expression de l'entropie pour les gaz parfaits :

a)- L'expression en fonction de T et V:

On a que : $dU = TdS - PdV$

Aussi : $dU = nC_v dT$ et $PV = nRT$

$$\text{D'où : } dS = nC_v \frac{dT}{T} + \frac{nRT}{PV} dV$$

b)- L'expression en fonction de T et P :

$$\text{On a que : } dH = TdS + VdP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{P} dP \quad \text{et} \quad dH = nC_p dT \quad \text{D'où} \quad dS = nC_p \frac{dT}{T} + nR \frac{dP}{P}$$

c)- L'expression en fonction de P et V :

$$PV = nRT \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$$

On obtient la relation suivante en combinant les deux précédentes :

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

4)- Variation de l'entropie avec la température :

Soit un système isobare fermé qui se transforme de manière réversible avec une variation de température de T_1 à T_2 .

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T}$$

- Si C_p est en fonction de la température on devra intégrer mais si la capacité n'est pas en fonction de la température on aura :

$$\text{- Pour une transformation isobare : } \Delta S_{\text{sys}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{- Pour une transformation isochore : } \Delta S_{\text{sys}} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

5)- Variation de l'entropie pour les changements de phases :

Si un système subit un changement dans son état physique : vaporisation, fusion, sublimation ; la variation d'entropie deviens :

$$\Delta S_{\text{sys}} = n \frac{\Delta H_{\text{changement}}}{T_{\text{changement}}}$$

IV)- Calcul de l'Entropie :

Les tables du hand book, donnent les entropies absolues des corps pur a 298k a 1 atm. Elles sont dites entropies standards « S°_{298} »

a)- Entropie d'une substance solide à l'état standard:

$$\text{On a que } \Delta S = S^{\circ}_{298} - S_0 = S^{\circ}_{298} = \int_0^{298} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_0^{298} C_p \frac{dT}{T}$$

Car l'entropie d'un corps pur dans un état cristallin est nulle au zéro absolu (3eme principe ou principe de NERNST) . A $T = 0^{\circ}\text{K} \rightarrow S = 0$

b)- Entropie d'une substance liquide à l'état standard:

Ce qui s'introduit dans le calcul c'est l'entropie de fusion du solide de 0°C à la température T_f

: $\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_f}{T_f}$, ainsi que l'entropie du liquide de T_f à 298K

$$S^{\circ}_{298} = \int_0^{T_f} C_p \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{298} C'_p \frac{dT}{T}$$

c)- Entropie d'une substance gaz à l'état standard :

Dans ce cas on ajoutera le passage de l'état liquide à l'état gaz c'est-à-dire l'entropie de

vaporisation : $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$

$$S^{\circ}_{298} = \int_0^{T_f} C_p \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} C_p \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_e}^{298} C''_p \frac{dT}{T}$$

Remarque :

1)- l'entropie augmente de l'état solide vers l'état liquide vers le gaz.

2)- l'entropie d'une substance à une température différente de 298K s'écrira :

$$S_T^{\circ} = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T}$$

V)-Evolution d'un système non isolé:

L'entropie nous permet de prédire le sens d'une réaction mais cela n'est pas toujours facile pour certaines réactions chimiques. En plus quand le système n'est pas isolé on devra prendre en compte l'échange d'énergie avec le milieu extérieure. Pour rendre compte de cela on définit une nouvelle fonction d'état dite : enthalpie libre G.

1)-Définition de l'enthalpie libre G :

Les réactions chimiques se produisent à la suite de chocs entre les molécules de réactifs, des atomes étant libérés, leur union pour la formation des produits dépend de deux facteurs :

- a- L'énergie de la liaison formée qui a tendance à être plus élevée.
- b- Du désordre qui doit être le plus élevé possible pour favoriser les liaisons.

Ces deux aspects qui conduisent à la transformation des systèmes, introduisent une nouvelle fonction qui est : L'Enthalpie libre **G**.

Elle est définie comme une combinaison de deux fonctions d'états et donnée par la relation :

$$\mathbf{G = H-TS}$$

2)-Critères de transformation:

On considère un système a T et P constant : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔS = mesure le désordre au cours de la transformation

ΔH = chiffre la différence entre les formes de liaison a l'état initial et final.

T= température de l'expérience.

« Une transformation est d'autant plus probable que sa diminution d'enthalpie libre est grande »

Exemple :

La combustion du carbone graphite à 298K se fait selon deux réactions différentes



La réaction 2 sera nettement favorisée.

En conclusion :

1) Pour une réaction : $A \longrightarrow B$ la valeur de ΔG , nous permet de prédire si la réaction est faisable dans quel sens :

- Si $\Delta G < 0$: la réaction est probable
- Si $\Delta G = 0$: les corps A et B sont à l'équilibre c'est-à-dire que la probabilité pour que la réaction indirecte ($B \longrightarrow A$) se fasse est identique a celle de la réaction directe.
- Si $\Delta G > 0$: dans ce cas c'est la réaction indirecte qui est la plus probable.

2)- Comme pour ΔH et ΔS , les enthalpies libres standard des corps (ΔG°) sont données par des tables à 298K

3)- Par convention, l'enthalpie libre standard des corps simples est nulle.

