

THERMO III

DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

- I DEUXIÈME PRINCIPE
- II BILANS D'ENTROPIE
- III INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

«Ne crois pas impossible ce qui n'est qu'improbable»

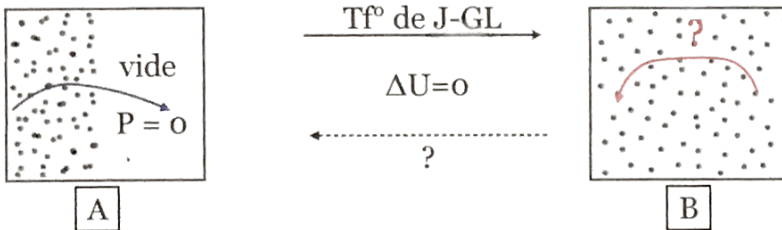
William Shakespeare
(Mesure pour mesure)

I DEUXIÈME PRINCIPE

- 1 - Irréversibilité des phénomènes physiques

↔ La plupart des phénomènes physiques sont irréversibles

Exemple simple :



Peut-t-on envisager que les particules reviennent dans le réservoir de gauche ?

→ ça n'a jamais été observé ...

Il faudrait inverser toutes les vitesses ou attendre très très longtemps ...

ODG du temps nécessaire : $\tau \sim \frac{L}{v} = \frac{10^{-1}}{100} \sim 10^{-3}$ temps de réorganisation

* Probabilité que tte s. p. rev. $P = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \dots \frac{1}{2} = \frac{1}{2^N}$ $N \sim N_A$

Soit τ le temps entre deux micro états : t. équiprobable

$\Delta t = 2^N \cdot \tau \approx \tau (2^{10})^{\frac{N}{10}} \sim 1000^{10} \cdot \tau \gg (1000)^6$ s. $\hat{=}$ âge de l'univ.

Les phénomènes irréversibles sont compatibles avec le 1er Principe quelle que soit la chronologie des évènements.

Causes de l'irréversibilité :

- Dissipation par frottements ou autre
- Transferts thermiques $\vec{\sigma} \cdot \vec{T}$
- Diffusion de particules $\vec{\sigma} \cdot \vec{m}$
- Diffusion de Quantité mouvement (viscosité)
- Réactions chimiques

Ces phénomènes ne sont pas impossibles théoriquement, mais parfaitement improbables statistiquement.

La description phénoménologique de la thermodynamique nous impose de prendre en compte le caractère irréversible des phénomènes.

En 1824 N.L. Sadi Carnot donne une première forme au second principe de la thermodynamique en se basant sur le rendement des machines thermiques.

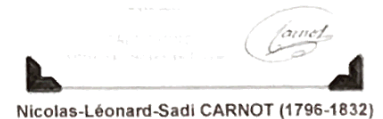
« Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les moyens propres à développer cette puissance » 1824



X 1812

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Clausius lui donnera en 1865 sa formulation actuelle



Nicolas-Léonard-Sadi CARNOT (1796-1832)

• 2 -Deuxième principe de la thermodynamique

α - Second principe

Il s'agit ici d'introduire un formalisme qui traduise l'irréversibilité des processus.

On introduit pour cela une fonction d'état S appelée **entropie**

έντροπή :

Littéralement « action de se retourner » pris au sens de « action de se transformer », terme proposé en 1850 par le physicien all. R. J. Clausius pour désigner à l'origine, la quantité d'énergie qui ne peut se transformer en travail.

Action de se transformer : va nous donner le sens de la T^0

Second Principe de la thermodynamique

$\forall \Sigma \exists$ une fct d'état ext. S appelée entropie qui est non conservative :

- * Pour un système isolé : - L'entropie est une fonction croissante du temps
- L'état d'équilibre correspond à un maximum d'entropie $\hookrightarrow dS = 0$

$$\Delta S = S^c \geq 0$$

entropie de création

- * Pour un système fermé :

$$\Delta S = S^e + S^c$$

entropie échangée

$$S^e = \int \frac{\delta Q^e}{T_{\text{surf-ext}}}$$

Chaleur échangée à travers la frontière de Σ

Température sur la frontière de Σ

Attention : S^e peut être positive ou négative selon les échanges

Remarques :

$$\left. \begin{array}{l} S^c = 0 \rightarrow T_{f^0} \text{ réversible} \\ S^c > 0 \rightarrow T_{f^0} \text{ irréversible} \end{array} \right\}$$

Autres formulations

Enoncé de Clausius (1850) :

La chaleur ne peut pas passer spontanément d'un corps froid vers un corps chaud

Enoncé de Thomson (1852) :

Un système décrivant un cycle monotherme ne peut que recevoir du travail et donner de la chaleur.

β - Ecriture différentielle du second principe :

On l'écrit pour une T^0 QS d'un état d'équilibre à un état voisin, la température est donc homogène, soit :

$$T_{\text{surf-ext}} = T$$

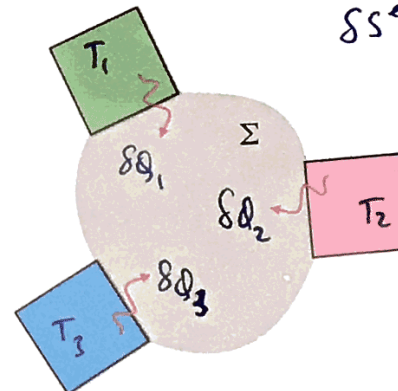
$$\rightarrow dS = \frac{\delta Q^e}{T} + \delta S^c \quad T_{f^0} \delta S$$

$$\rightarrow dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} \quad T_{f^0} \delta S \text{ réversible} \quad \frac{\delta S^c = 0}{\text{pas de création d'entropie}}$$

Différentielle totale exacte

γ -Echanges avec plusieurs sources :

$$\delta S^e = \frac{\delta Q_1}{T_{\text{surf-ext}_1}} + \frac{\delta Q_2}{T_{\text{surf-ext}_2}} + \frac{\delta Q_3}{T_{\text{surf-ext}_3}}$$



δQ_i : positifs si entrants

Soit
$$\delta S^e = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3}$$

3 - PROPRIÉTÉS DE L'ENTROPIE

α - L'entropie S est une grandeur extensive

L'entropie a une «réalité» microscopique quantifiable

↳ S : Quantifie le désordre microscopique
Cf -> INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

S1	S2
Σ1	Σ2

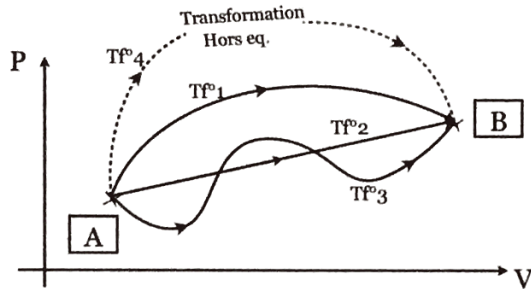
S = S1 + S2
=> On additionne les désordres

β - L'entropie est une fonction d'état

Soient A et B deux états d'équilibre :

$$\Delta S = S_B - S_A$$

Ne dépend pas du chemin suivi



Conséquence directe :

On pourra tjrs envisager un chemin réversible pour calculer ΔS :

$$\Delta S = \Delta S_{rev} = \int_{\Gamma_{rev}} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Q.S ⇒ $T_{surf, ext} = T$

Et ensuite on en déduit l'entropie de création :

$$S^c = \Delta S - S^e = \int_{\Gamma_{rev}} \frac{\delta Q_{rev}}{T} - \int_{\Gamma_{réel}} \frac{\delta Q_e}{T_{surf_ext}} \quad (\text{tjrs positive})$$

4 - FONCTION ENTROPIE : LES IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES

HP

α - Température thermodynamique T* et Pression thermodynamique P*

* équation d'état du fluide : f(T,V,P)=0 U(T,V) S(T,V)

U(T,V)
↓
T(U,V) S(T,V) → S = S(U,V) et U = U(S,V)

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U dV$$

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV$$

Température thermodynamique :

$$T^* \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$$

Pression thermodynamique :

$$P^* \equiv - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$$

hg: on voit que
 $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V$

Soit

$$dU = T^* dS - P^* dV$$

(Pour une Tf QS)

ou

$$dS = \frac{1}{T^*} dU + \frac{P^*}{T^*} dV$$

Or que disent les principes ?

* On calcule dS et dU par application des principes sur une Tf réversible (donc QS):

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ext} dV = \delta Q^{rev} - P dV \Rightarrow \delta Q^{rev} = dU + P dV$$

$$dS = \frac{\delta Q^e}{T_{surf_ext}} + \delta S^c \stackrel{QS}{=} \frac{\delta Q^{rev}}{T} \leftarrow QS \text{ de rev} \cdot \delta Q^{rev} = T dS$$

$T, P \rightarrow (\Sigma)$

$$dU = T dS - P dV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Fct d'état => Toujours vraies

+ de place

La cohérence des principes avec l'équation d'état d'un fluide décrit par (P,T,V) impose les définitions suivantes :

Température thermodynamique :

$$T \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T^*$$

Pression thermodynamique :

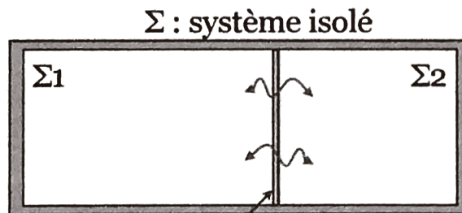
$$P \equiv - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = P^*$$

Ces définitions des Température et Pression sont compatibles avec celles :

- définies dans le modèles cinétique du GP
- tirées de l'expérience (définition empirique)

β - Entropie et équilibre Q_{Δ} d'un fluide

Cas général : $U = U_1 + U_2 = e^k$
 $V = V_1 + V_2 = e^k$
 $S = S_1 + S_2$



$$dU = 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2$$

$$dV = 0 \Rightarrow dV_1 = -dV_2$$

Paroi mobile et diathermane

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq 0 \text{ soit } \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 \geq 0$$

$$dS = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] dU_1 + \left[\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right] dV_1 \geq 0$$

Cas particulier : $dV_1 = 0$

$$dU_1 = \delta Q_1 - p_{ext} dV_1$$

$$dU_2 = \delta Q_2 - p_{ext,2} dV_2 = -dU_1 = -\delta Q_1$$

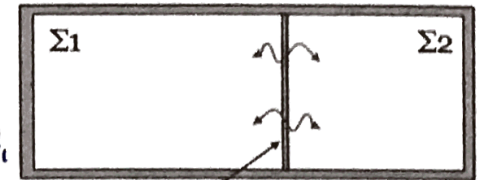
2nd Principe :

$$dS = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(Chemin réversible)

On déduit du 2nd Principe que la température est homogène à l'équilibre. (et non homogène hors équilibre)

$$T_1 = T_2$$

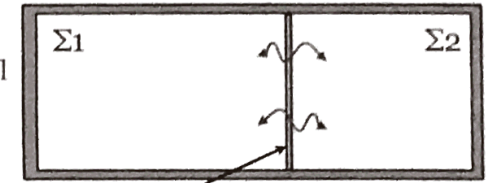


Paroi fixe diathermane $T_2 > T_1 \Rightarrow \delta Q_1 > 0$
 $dS = \delta Q_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} > 0$

Retour au cas général :

S est à un maximum \Rightarrow extremum local

$$\frac{dS}{dU_1} = 0 \Rightarrow \begin{cases} \left. \frac{\partial S}{\partial U_1} \right|_V = 0 \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V_1} \right|_U = 0 \end{cases}$$



Paroi mobile et diathermane

$$T_1 = T_2$$

$$P_1 = P_2$$

A l'équilibre, le second principe nous dit que toutes les variables intensives sont homogènes.

γ - IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES

On retiendra donc les identités thermodynamiques suivantes (toujours valident) :

$$dU = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

5 - Entropie d'un Gaz Parfait (GP)

$$PV = nRT$$

α - Les différentes expressions de l'entropie

$$dU = C_V dT = \frac{nR}{\gamma-1} dT$$

On peut donc écrire pour le GP :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = \frac{nR}{\gamma-1} (d \ln T + (\gamma-1) d \ln V)$$

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} d \ln (TV^{\gamma-1})$$

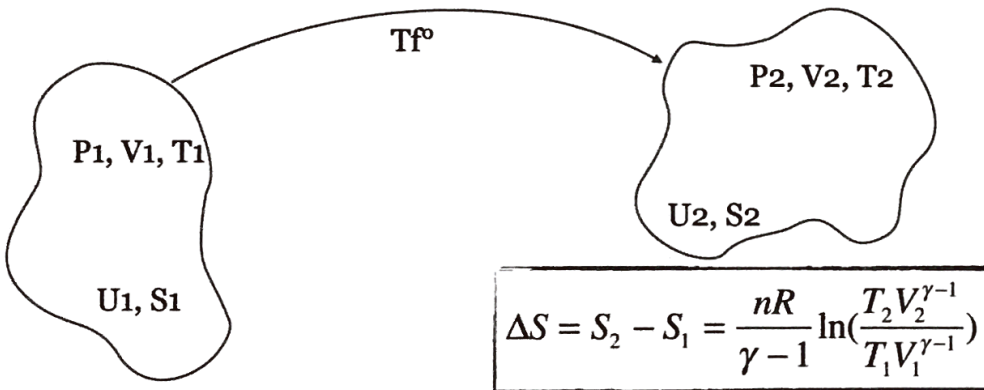
↳ fonction TV

Fonction entropie du GP :

(par coeur)

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln(TV^{\gamma-1}) + c^{te}$$

Le bilan d'entropie totale est donc très simple pour un GP :



Autres expressions :

(par coeur)

$$S(P, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln(PV^\gamma) + c^{te}$$

$$S(T, P) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}}\right) + c^{te}$$

Cf TD

β - Tf° isentropique du GP

$$S = Cte \iff dS = 0 \iff dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \iff \delta Q_{rev} = 0$$

chemin réversible

$$dS = \frac{\delta Q^e}{T} + \delta S^e$$

isentropique $S = Cte \iff$ adiabatique réversible

$$S = Cte \iff \begin{cases} +V^{\gamma-1} = e^{k_1} \\ PV^\gamma = e^{k_2} \\ \frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = e^{k_3} \end{cases}$$

Isentropique \iff adiabatique réversible
(adiabatique)

γ - Diagramme entropique

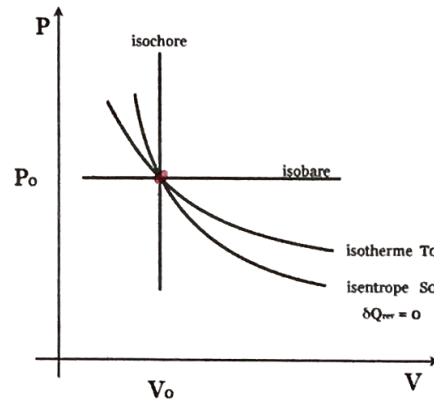


Diagramme de Clapeyron (V,P)

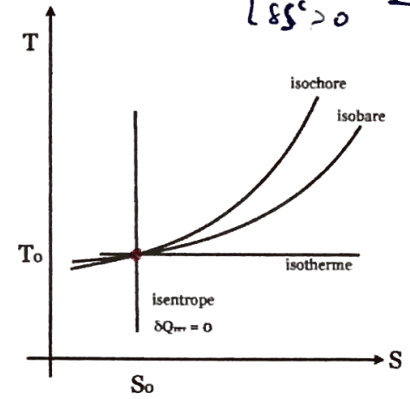


Diagramme entropique (S,T)

Quatre cas (isochore) - isobare - isotherme - isentropie

$$S(T, V_0) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln(TV_0^{\gamma-1}) + c^{te} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln(T) + c^{te} = S_0 + \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

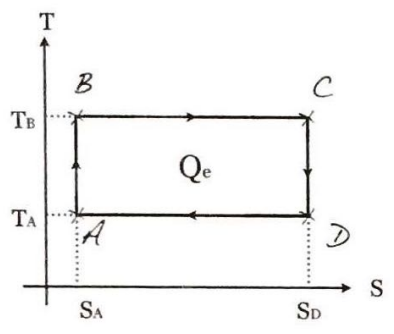
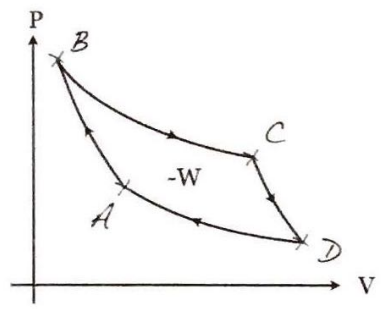
$$T = T_0 e^{\frac{\gamma-1}{nR} (S - S_0)}$$

Ap. chemin $S(T, V_0) - S(T_0, V_0) = \dots$

$$S(P, T) - S(P_0, T_0) = \frac{mR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} \cdot \frac{P_0^{\gamma-1}}{T_0^\gamma} \right) = \frac{mR\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$T = T_0 e^{\frac{\gamma-1}{mR\gamma} (S - S_0)}$$

Exemple : le cycle de Carnot



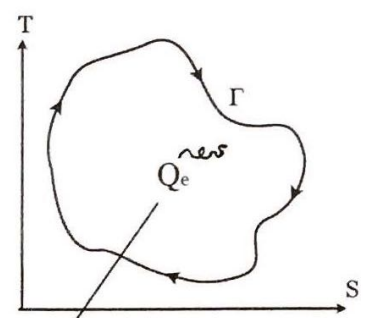
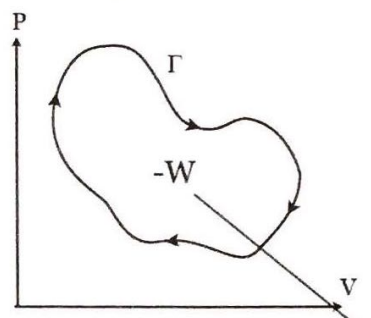
RQ : Montrer que les deux aires (en Joules) sont égales : cf TD

Démo générale :

Soit Γ un chemin de TF^o fermé : $\Gamma = \Gamma_{PV} = \Gamma_{TS}$

$$dU = (\delta Q - PdV) = TdS - PdV \quad \oint_{\Gamma} dU = \oint_{\Gamma_{TS}} TdS - \oint_{\Gamma_{PV}} PdV = 0$$

$$\oint_{\Gamma_{PV}} PdV = \oint_{\Gamma_{TS}} TdS$$



$$\oint_{\Gamma_{PV}} PdV = \oint_{\Gamma_{TS}} TdS$$

$$\delta Q^w = TdS$$

TF ° ISOCORE U

$$\delta U = c_v dt \quad \Delta U = \frac{mR}{\gamma-1} (T_B - T_A)$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{c_v dt}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$\Delta S = \frac{mR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

$$W_{Ag} = 0 \quad Q_{Ag}^e = \frac{mR}{\gamma-1} (T_B - T_A) = \Delta_{Ag} U$$

S^e dépend de l'évolution de T_{int} est

TF ° ISOBARE H

$$S(P, T) = \frac{mR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} \right) + e^t$$

$$\Delta_{Ag} S = \frac{mR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_B^\gamma}{T_A^\gamma} \cdot \frac{P_A^{\gamma-1}}{P_B^{\gamma-1}} \right)$$

$$\Delta_{Ag} S = \frac{mR\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

$$\delta H = \delta Q + v dp = TdS + v dp$$

$$dS = \frac{c_p dt}{T} = \frac{mR\gamma}{\gamma-1} \frac{dt}{T}$$

$$Q_{Ag}^e = \Delta_{Ag} H \quad ; \text{don } S^e, S^c$$

TF ° ISOTHERME S

$$dU = 0 \quad dH = 0$$

$$\Delta_{Ag} S = \frac{mR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\delta S = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$dS = mR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta_{Ag} S = mR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = \frac{Q_{Ag}^e}{T_0}$$

$$Q_{Ag}^e = -W_{Ag} = mR T_0 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

TF ° ISENTROPIQUE

$$\Delta_{Ag} S = 0$$

↳ Laplace.

$$\begin{cases} pV^\gamma = e^t \\ TV^{\gamma-1} = e^t \\ \frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = e^t \end{cases}$$

II Bilan d'Entropie.

1) Source isotherme de Temperature.

cas direct: $S^e = \int \frac{\delta Q^e}{T_{\text{ext}}} = \int \frac{\delta Q^e}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int \delta Q^e = \frac{Q^e}{T_0}$

Soit $S^e = \frac{Q^e}{T_0}$ pour une source isotherme de Temperature.

2) Bilan d'entropie pour des phases denses: $dV=0$

Cas où il y a une source et un thermostat

T_f

$\xrightarrow{m, c, T}$

$\xrightarrow{\varepsilon}$

T_i initialment

\ast 1^{er} principe

$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} mc dT = mc(T_f - T_i) = Q + \cancel{W}$

$Q^e = mc(T_f - T_i)$ reçue

\ast 2nd principe: $\Delta S = S^e + S^c$ \ast $S^e = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q^e}{T_{\text{ext}}} = \frac{1}{T_f} \int_{T_i}^{T_f} \delta Q = \frac{Q^e}{T_f}$

$S^e = \frac{mc(T_f - T_i)}{T_f}$

Hypothèse Chemin réversible

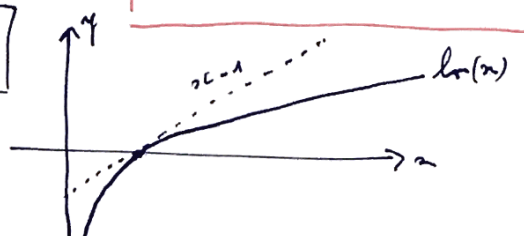
\ast $\Delta S = ?$ $dS = \frac{\delta Q^e}{T_{\text{ext}}} + \delta S^c = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \frac{mc dT}{T}$ car entre T et $T+dT$ reçoit $\delta Q^{\text{rev}} = mc dT$

$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{mc dT}{T} = mc \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ $\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$

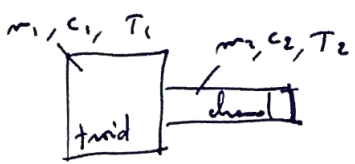
\ast $S^c = \Delta S - S^e = mc \left[\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - \frac{T_f - T_i}{T_f} \right]$ $S^c = mc \left[\frac{T_i}{T_f} - 1 - \ln\left(\frac{T_i}{T_f}\right) \right] > 0$

on pose $x = \frac{T_i}{T_f}$ $S^c = mc [(x-1) - \ln(x)]$

$x-1 \gg \ln(x) \forall x \Rightarrow S^c \gg 0$



1) Cas de deux solides de Température \neq . phase dense $dV=0$



1^{er} principe

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

$$Q_{c \rightarrow f} = -Q_{f \rightarrow c} \quad \text{isolé.}$$

! pas de thermostat

2nd principe

$$S = S_1 + S_2 \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{m_1 c_1 dT}{T} = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

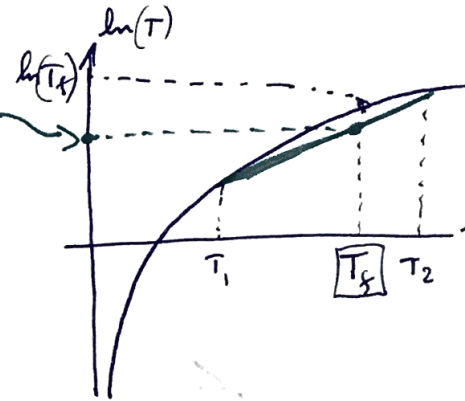
$$\Delta S_2 = m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

$$\Delta S = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) \geq 0 \quad \text{systeme isolé.}$$

$$\Delta S = (m_1 c_1 + m_2 c_2) \ln(T_f) - [m_1 c_1 \ln(T_1) + m_2 c_2 \ln(T_2)] \geq 0 ?$$

il faut $\ln(T_f) \geq \frac{m_1 c_1 \ln(T_1) + m_2 c_2 \ln(T_2)}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$



La concavité de la f^{ct} ln prouve que $\Delta S = S^e > 0$

Prop de concavité: $f(\alpha a + \beta b) \geq \alpha f(a) + \beta f(b)$

$$P_f: Q_{c \rightarrow f} = -Q_{f \rightarrow c}$$

$$\forall \alpha, \beta \geq 0 \quad \alpha + \beta = 1$$

3) Variété d'entropie du GP.

$$S(T, V) = \frac{mR}{\gamma-1} \ln(T V^{\gamma-1}) + e^b$$

[A] $V_0, P_0, T_0 \rightarrow$ [B] $2V_0, \frac{P_0}{2}, T_0$ Same Gas laws

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_0 (2V_0)^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}}\right) = mR \ln(2)$$

$$\Delta S = mR \ln(2)$$

$$* Q^e = 0 \quad \delta Q^e = 0 \Rightarrow S^e = 0$$

$$S^e = \Delta S - S^a = \Delta S$$

$$S^e = mR \ln(2)$$