

## 2. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

2<sup>ND</sup> PRINCIPE = Bilan d'**entropie** lors d'une « transformation » d'un système fermé, i.e. l'évolution du système entre 2 états d'équilibre (au moins interne) « initial » et « final »  
 = Relation qui lie la variation de l'**entropie S** à l'entropie algébriquement **reçue** via les transferts thermiques ( $S_e$  = échangée) et à l'entropie **créée** par irréversibilité ( $S_c$  = créée)

### Expression générale du 2<sup>ND</sup> PRINCIPE

Pour une transformation **finie** :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

avec :  $\delta S_e = \frac{\delta Q_{t \rightarrow t+dt}}{T_{ext}(t)}$  &  $S_e = \int_{t_i}^{t_f} \frac{\delta Q_{t \rightarrow t+dt}}{T_{ext}(t)}$  si  $T_{ext}(t)$  est uniforme

Pour une transformation **infinitésimale**  
 i.e une étape élémentaire  $t \rightarrow t + dt$  d'une transfo **quasi-statique** (a fortiori réversible) :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

et :  $\delta S_c \geq 0$  &  $S_c \geq 0$  , = 0 si transformation **réversible**, > 0 si transformation **irréversible**  
 (cas limite idéal...)

### Expression du bilan selon la nature de la TRANSFORMATION :

(valable  $\forall$  système) :

- Cas d'une évolution en VASE CLOS :

*Application directe du principe, comme indiqué ci-dessus*

- Cas d'un ECOULEMENT PERMANENT à travers la partie active d'une machine :

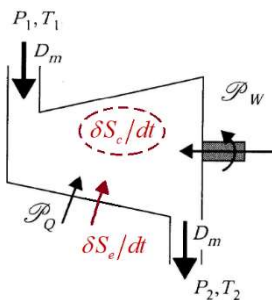
#### Expression efficace du 2<sup>nd</sup> principe :

$$" \Delta s " = s_2 - s_1 = \delta S_e / \delta m + \delta S_c / \delta m$$

ou  $D_m (s_2 - s_1) = \delta S_e / dt + \delta S_c / dt$

↳ S'il s'agit d'un échangeur où le fluide est mis en contact avec un thermostat à  $T_0$ , on peut écrire :

$$\delta S_e / \delta m = q / T_0 \quad \& \quad \delta S_e / dt = \mathcal{P}_Q / T_0$$



- Réalisation du bilan d'entropie d'une évolution :

- ✓ Calculer  $\Delta S$  connaissant les états initial et final
- ✓ Calculer  $S_e$  à partir du transfert thermique algébriquement reçu
- ✓ En déduire  $S_c$  à partir du 2<sup>nd</sup> principe :  $S_c = \Delta S - S_e$
- ✓ Examiner le signe de  $S_c$  et en déduire si l'évolution envisagée est irréversible ( $S_c > 0$ ), réversible ( $S_c = 0$ ; c'est un cas limite idéal), ou impossible ( $S_c < 0$ )

### Expression de $\Delta S$ selon la nature du SYSTEME et de sa modélisation :

(valable  $\forall$  transformation, sauf avis contraire)

- Méthode de calcul de  $\Delta S$  pour un corps pur monophasé ou diphasé :

$$\Delta S = \int_{\text{état i}}^{\text{état f}} dS \quad \text{avec :} \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \leftrightarrow \quad 1^{\text{ère}} \text{ identité thermodynamique}$$

$$\text{ou :} \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \quad \leftrightarrow \quad 2^{\text{ème}} \text{ identité thermodynamique}$$

↳ on peut en déduire que :  $\left\{ \partial S / \partial T \Big|_{n,V} = \mathcal{C}_V / T ; \partial S / \partial T \Big|_{n,P} = \mathcal{C}_P / T \right\}$

- Cas d'un GP :

$$\checkmark \text{ Variables } (T,P) : dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \xrightarrow{\frac{dH=C_p dT}{PV=nRT}} dS = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\checkmark \text{ Variables } (T,V) : dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \xrightarrow{\frac{dU=C_v dT}{PV=nRT}} dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\checkmark \text{ Variables } (P,V) : PV = nRT \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \rightarrow dS = \frac{nR}{\gamma-1} \left( \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta S &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \\ &= \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right) = \frac{nR}{\gamma-1} \left( \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right) + \gamma \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \right) \end{aligned}$$

• **Cas particuliers usuels :**

On utilise les notations adaptées à une évolution en vase clos, mais ces cas particuliers existent pour une évolution en vase clos ou un écoulement :

✓ **Transfo adiabatique :**  $S_e = 0 \rightarrow \Delta S = S_c \geq 0$

↪ L'entropie d'un système isolé thermiquement ne peut qu'augmenter

↪ Pour un système isolé thermiquement, l'état d'équilibre peut être déterminé par **maximisation de l'entropie** vis-à-vis des paramètres d'état susceptibles de varier : la « néguentropie »  $-S$  joue le rôle de **potentiel thermodynamique**.

Exemple : détente de Joule - Gay Lussac.

✓ **Transfo adiabatique et réversible :**

$$S_e = S_c = 0 \rightarrow \Delta S = 0$$

↪ Une transformation adiabatique et réversible est **isentropique**

↪ L'équation  $\Delta S = 0$  peut servir à déterminer l'état final du système

✓ **Transfo réversible, non adiabatique :**

$$S_e = 0 \quad \& \quad \forall t \quad T = T_{ext} \rightarrow dS = \delta Q_{rev} / T \rightarrow \boxed{Q_{rev} = \int_i^f T dS}$$

↪  $|Q_{rev}|$  peut être visualisée par l'aire sous la courbe de la transformation dans un **diagramme entropique** (T,S)

✓ **Contact avec un thermostat à  $T_0$  :**  $S_e = Q/T_0$

✓ **Contacts successifs avec N thermostats à  $\{T_i\}$  :**  $S_e = \sum_{i=1}^N Q_i/T_i$

✓ **Evolution cyclique & contacts successifs avec N thermostats à  $\{T_i\}$  :**

$$\Delta S = 0 = S_e + S_c = \sum_{i=1}^N Q_i/T_i + S_c \rightarrow \boxed{\sum_{i=1}^N Q_i/T_i \leq 0}$$

Inégalité de Carnot-Clausius

• **Cas d'une PCII :**

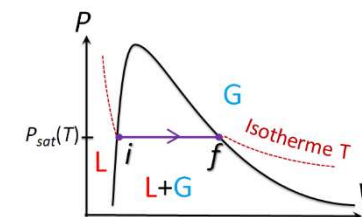
$$"V = Cte" \rightarrow "dV = 0" \quad \text{d'où :} \quad dS = \frac{dU}{T} = C \frac{dT}{T} \rightarrow \boxed{\Delta S = C \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)}$$

• **Cas d'un système diphasé Liquide (L) – Gaz (G) :**

✓ **Cas d'une évolution monotherme et monobare** à T et  $P_{sat}(T)$  :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \xrightarrow{\substack{P=Cte \\ T=Cte}} \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

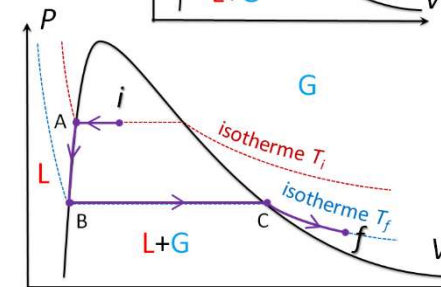
$$\boxed{\Delta S = \Delta n_{gaz} \times \frac{L_v(T)}{T}}$$



✓ **Cas d'une évolution quelconque :**

On décompose l'évolution ( $i \rightarrow f$ ) en plusieurs étapes, choisies parmi :

- \* Des vaporisations ou liquéfactions monothermes et monobares, totales ou partielles ( $i \rightarrow A$  ;  $B \rightarrow C$ )
- \* Des changements de température à l'état de liquide saturant ( $A \rightarrow B$ ), traité comme une PCII
- \* Des isothermes à l'état gazeux (GP) ou liquide (PCII) ( $C \rightarrow f$ )



S est une fonction d'état donc :  $\Delta S_{i \rightarrow f} = \sum_k \Delta S_{\text{étape } k}$

• **Cas où un diagramme thermodynamique est fourni :**

Le GP et la PCII sont respectivement les modèles par défaut pour les gaz et les phases condensées. Toutefois, si un **diagramme thermodynamique** est fourni, (lnP,h) par exemple,  $\Delta S$  se calcule directement par **lecture graphique**, sans effectuer **aucune hypothèse simplificatrice** sur le système (pas de GP ou de PCII, c'est l'intérêt du diagramme thermodynamique !)

**Cas particulier d'une évolution ADIABATIQUE MECANIQUEMENT REVERSIBLE d'un GAZ PARFAIT**

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_f^\gamma P_f^{1-\gamma}}{T_i^\gamma P_i^{1-\gamma}} \right) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left( \frac{P_f V_f^\gamma}{P_i V_i^\gamma} \right) = 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1} \leftrightarrow \ll TV^{\gamma-1} = Cte \gg \\ T_f^\gamma P_f^{1-\gamma} = T_i^\gamma P_i^{1-\gamma} \leftrightarrow \ll T^\gamma P^{1-\gamma} = Cte' \gg \\ P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma \leftrightarrow \ll PV^\gamma = Cte'' \gg \end{array} \right\} : \text{Lois de Laplace}$$

Pour passer de l'une à l'autre :  $PV/T = Cte$