

Thermodynamique

TH3 Deuxième principe

I Notion d'entropie :	2
1.) Transformations spontanées d'un système isolé	2
2.) Transformation réversible ou irréversible	2
3.) Le second principe C'est un principe d'évolution	3
II Entropie de fluides modèles :	5
1.) Le gaz parfait	5
2.) Phase condensée incompressible indilatable : $V = Cste$	6
3.) Système diphasé. Entropie de changement d'état	6
III Exemples de bilans d'entropie.....	7
1.) Méthode de calculs	7
2.) Phases condensées	8
3.) Gaz parfait	

La thermodynamique est un sujet curieux.

La première fois qu'on l'aborde, on ne le comprend pas du tout.

La deuxième fois, on pense qu'on le comprend, sauf l'un ou l'autre point.

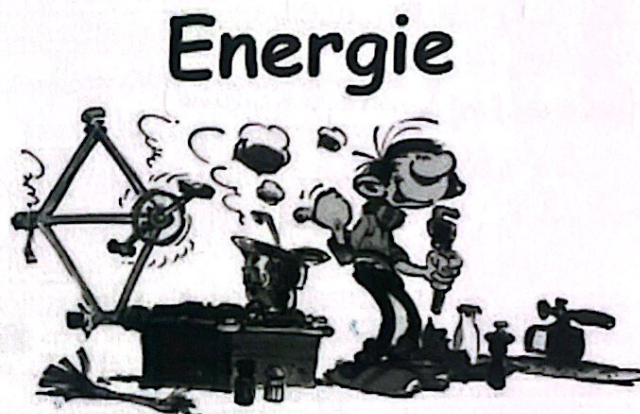
La troisième fois, on sait qu'on ne le comprend pas, mais à ce stade on y est tellement habitué qu'on ne s'en préoccupe plus.

Arnold Sommerfeld



Arnold Sommerfeld Physicien allemand 1868-1951

Sommerfeld, avec Max Planck, Albert Einstein et Niels Bohr, compte au nombre des chercheurs qui, au début du XX^e siècle, ont jeté les bases de la physique théorique moderne : la physique quantique et la théorie de la relativité. S'il a fait œuvre de chercheur aussi bien que de professeur, sa contribution à la physique tient moins à la formulation de théories nouvelles qu'à l'utilisation de techniques mathématiques de pointe pour résoudre des difficultés techniques de ces théories. Un de ses principaux apports à la physique quantique encore balbutiante aura été la généralisation du modèle de Bohr de l'atome, qui permit de rendre compte de la structure fine des raies spectrales de l'hydrogène (modèle dit de « Bohr-Sommerfeld »). Il a introduit la constante de structure fine α et proposé une théorie des rayons X ; il a raffiné par la physique quantique le modèle de Drude des électrons dans les métaux (modèle de l'électron libre) et a développé en collaboration avec Felix Klein une théorie complète du gyroscope. Sommerfeld aura aussi été l'un des premiers physiciens à accepter et à appliquer la relativité restreinte d'Albert Einstein, ce qui a contribué à la réception de cette formulation nouvelle de l'électromagnétisme. En outre, Sommerfeld s'est intéressé à la lubrification hydrodynamique et a laissé son nom à un nombre sans dimension, le nombre de Sommerfeld, qui mesure l'efficacité des paliers hydrodynamiques. La candidature de Sommerfeld aurait été présentée 81 fois au total pour le prix Nobel, cas unique pour la physique. Il a aussi compté de nombreux futurs Nobel parmi ses collaborateurs et étudiants.



I Notion d'entropie :

$$m^* = \frac{w}{V}$$

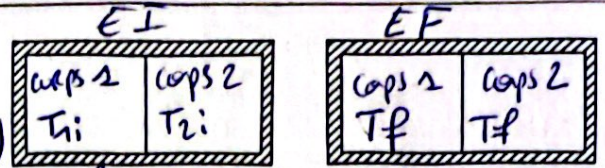
1.) Transformations spontanées d'un système isolé

Premier principe : L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours de toute transformation.

N'explique pas pourquoi certaines transformations dites irréversibles, se produisent toujours dans un sens bien déterminé.

Exemples : 1. Transfert thermique

Syst [corps 1 + 2] fermé / isolé → pas d'échange de chaleur avec l'ext
 → pas de travail (parois rigides)



⇒ $\Delta U_E = 0$ (1^{er} principe)
 On tend vers un état d'équilibre interne pour lequel T est uniforme (= Tf) grâce

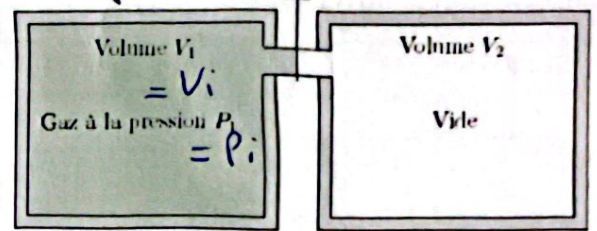
parois calorifugées / à un transfert thermique du corps chaud vers le corps froid.
 Transfo spontanée toujours dans ce sens.
 Robinet

2. Détente de Joule Gay-Lussac

Syst [n mole de gaz] fermé

Système isolé | W=0
 | Q=0

$\Delta U_{\text{gaz}} = 0$ On tend vers un état d'équilibre interne dans lequel m* est uniforme (m* densité particulière)



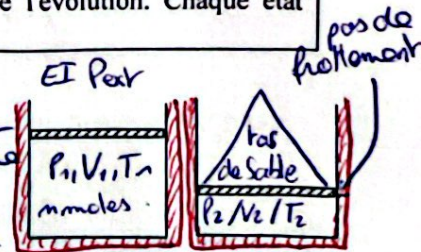
2.) Transformation réversible ou irréversible

Transformation réversible : Il est possible d'en inverser le sens en passant exactement par les mêmes états intermédiaires, par une modification très faible des contraintes extérieures au cours de l'évolution. Chaque état intermédiaire est un état d'équilibre thermodynamique.

Exemple : Système : {n moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}

Equilibre thermodynamique
 équilibre interne et avec l'extérieur - thermique
 - mécanique
 - chimique.
 Ici on veut qu'il y ait une transformation donc 1 transfo réversible n'est pas réelle

Sinon on utilise des parois calorifugées pour éviter les pertes de chaleur. Éviter les frottements pour revenir à l'état initial en aspirant le sable.



Transformation Quasistatique

On ajoute 1 masse grain de sable par grain de sable de façon à attendre qu'il y ait équilibre interne

Equilibre mécanique On atteint l'équilibre du piston
Equilibre thermique On met un thermostat réglable avec l'extérieur

≠ **Transformation irréversible** : Pour revenir à l'état initial, il faut changer considérablement le milieu extérieur ou le dispositif. On ne peut pas revenir à l'état initial par la même transformation en sens inverse.

⇨ détente de Joule

Gay Lussac.

flux de particules à l'int du système lié à 1 inhomogénéité de n^+

→ ajouter 1 piston qui permet de vider le compartiment 2 (de façon quasistatique et sans frottement)

ex: contact thermique entre 2 corps flux de chaleur lié à une différence de température.

→ perte d'énergie par frottement

→ phénomène d'HYSTERESIS.

L'état du système à 1 instant donné dépend de ce qu'il a subi antérieurement.

L'équation d'état dépend des variables à l'instant t et à des instants $< t$. (météo des 10 jours par exemple)

Transformation quasistatique : Chaque état intermédiaire est un état d'équilibre interne, le système n'étant pas en équilibre avec l'extérieur. Les variables d'état restent continues au cours de la transformation. (mécanique/chimique/thermique)

Propriété : Toute transformation réversible est aussi quasistatique.

Réversible ⇒ Quasistatique.

ex: petite fuite dans 1 navette spatiale transfo quasistatique de n^+ (très lente), mais totalement irréversible

En pratique une transfo réversible

est une transformation quasistatique idéale qui vérifie les critères : absence de frottements, de flux de chaleur entre corps de $T \neq$, de flux de matière due à une différence de n^+ , d'hysteresis.

*** 3.) Le second principe

C'est un principe d'évolution

Pour tout système fermé, évoluant entre deux états EI et EF quelconques, il existe une **fonction d'état extensive** et **non conservative** notée S , appelée **Entropie** (unité : $J.K^{-1}$) telle que :

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$

où $S_{\text{échangée}}$ est l'entropie d'échange : $S_{\text{échangée}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$

T_{ext} est la température du milieu extérieur, supposée **uniforme**, en contact avec la surface délimitant le système.

$S_{\text{créée}}$ est l'entropie de création : $S_{\text{créée}} \geq 0$

$S_{\text{créée}} > 0$ si la transformation est irréversible et $S_{\text{créée}} = 0$ si la transformation est réversible.

Pour une **transformation infinitésimale** : $dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}}$

où $\delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ et $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$

Si, au cours de la transformation, le système reçoit des transferts thermiques Q_i provenant de différentes sources de chaleur (ou thermostats) de température T_i constante : $S_{\text{échangée}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$

Troisième principe (ou Théorème de Nernst)

L'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers 0 lorsque la température thermodynamique tend vers 0 Kelvin

S est une fonction d'état = fonction des variables d'état. $S(T, P, V) \xrightarrow{f(T, V, T)=0} S(T, V)$

$\Rightarrow \Delta S$ ne dépend que de E_I et $E_F \approx S(P, V)$ et pas de la transformation subie entre les deux.

Différentielle totale de S. (T, V)

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

$$\int_{E_I}^{E_F} dS = \Delta S = S_{E_F} - S_{E_I}$$

S est extensive = proportionnelle à la quantité de matière du système.

$$S = n S_m = m \Delta$$

$\frac{1}{J/K}$ $\frac{1}{J/K/mol}$ $J/K/kg$ entropie molaire
 entropie molaire

S est aussi additive on peut la sommer sur les parties du système - S n'est pas conservative
 Elle ne se conserve pas pour 1 système isolé

Transformation adiabatique. $\delta Q = 0$

$$\Rightarrow S_{\text{échangée}} = 0 \quad \Delta S_{\text{tot}} = S_{\text{créé}} \geq 0$$

Transformation adiab. réversible

$$S_{\text{ch}} = 0 \quad S_{\text{créé}} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

$$\Rightarrow S_{E_I} = S_{E_F}$$

= TRANSFORMATION ISENTROPIQUE

Transformation réversible équilibre
 Thermo VT donc équilibre thermique: $T_{\text{ext}} = T$

$$S_{\text{ch}} = \int_{E_I}^{E_F} \frac{\delta Q}{T} \quad S_{\text{créé}} = 0$$

$$\Delta S = S_{\text{ch}} = \int_{E_I}^{E_F} \frac{\delta Q}{T}$$

δS_{ch} et $\delta S_{\text{créé}}$ sont de quantités infinitésimales, elles dépendent de la transformation subie.

$$\int_{E_I}^{E_F} \delta S_{\text{ch}} = S_{\text{ch}} \quad \int_{E_I}^{E_F} \delta S_{\text{créé}} = S_{\text{créé}}$$

Le système est en contact avec plusieurs thermostats de façon successive au cours de la transformation

ex: 2 thermostats à T_1 et T_2

$$S_{\text{ch}} = \int_{E_I}^{E_F} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \int_{E_I}^{E_{Int}} \frac{\delta Q}{T_1} + \int_{E_{Int}}^{E_F} \frac{\delta Q}{T_2}$$

Thermostat parfait (= source de chaleur parfaite) Sa température ne varie pas lorsqu'il échange de la chaleur.

$$S_{\text{ch}} = \frac{Q_{E_I \rightarrow E_{Int}}}{T_1} + \frac{Q_{E_{Int} \rightarrow E_F}}{T_2}$$

Corps pur cristallisé parfait 3^e principe

ex: cristal de diamant, ou de graphite arrangement d'atomes de carbone:

- la place de chaque atome est parfaitement déterminée
- $T \rightarrow 0K$: Il n'y a plus aucune agitation thermique.

Permet de donner l'origine pour les entropies.

(exp) Lors de chgt d'état Solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz l'entropie augmente = L'entropie augmente avec le "désordre" (cf conclusion du chapitre)

II Entropie de fluides modèles :

1.) Le gaz parfait

Système {n moles de gaz parfait} fermé

EI : P_1, V_1, T_1

EF : P_2, V_2, T_2

① $\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

② $\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$

$C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$

ADMISES ET DONNEES

$PV = nRT$

On suppose C_v et C_p constant sur l'intervalle de température, donc γ aussi.

Pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, Lois de Laplace :

$PV^\gamma = Cste$

$TV^{\gamma-1} = Cste2$

$P^{1-\gamma}T^\gamma = Cste3$

① $\Rightarrow S = C_v \ln T + nR \ln V + cste$

$(T, V) \rightarrow (T, P)$

équation du GP $PV = nRT$
 $V = \frac{nRT}{P}$

$S = C_v \ln T + nR \ln\left(\frac{nRT}{P}\right) + cste$

$= C_v \ln T + nR \ln(T) - nR \ln(P) + nR \ln(nR) + cste$

$S = (C_v + nR) \ln(T) - nR \ln P + cste2$

Relation de Mayer $C_p - C_v = nR$

$\Rightarrow C_p = nR + C_v$

$S = C_p \ln T - nR \ln P + cste2$

$\Rightarrow \Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ ②

Rq: On peut obtenir une forme en (P, V) mais aucun intérêt.

Pour une transfo adiabatique réversible = transfo isentropique

(cf p4) $\Delta S = 0$

① $\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0$

$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \Rightarrow \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0$

$\Rightarrow \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + (\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0$

$\Rightarrow \ln\left[\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1}\right] = 0$

$\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1} = 1$

$\Rightarrow T_2 V_2^{\gamma - 1} = T_1 V_1^{\gamma - 1}$

② $\Rightarrow TV^{\gamma - 1} = cste$ *demo au programme, par la loi de Laplace (T, V)*

équation d'état $PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR}$

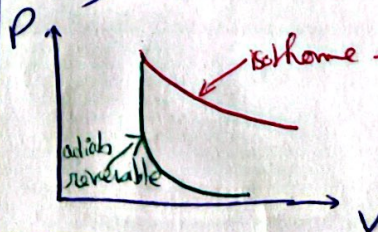
$\Rightarrow \frac{PV}{nR} V^{\gamma - 1} = cste$

③ $\Rightarrow PV^\gamma = cste2$ *apprenons par $\frac{d}{dt}$ (V, P) $V = \frac{nRT}{P}$*

④ $\Rightarrow T \left(\frac{nRT}{P}\right)^{\gamma - 1} = cste$

⑤ $\Rightarrow T^\gamma P^{1 - \gamma} = cste3$ *Lois de Laplace (T, P)*

Rq: 1) Diagramme (P, V) pour 1 GP. Equation d'état



$PV = nRT$ Transfo isotherme $T = cste$

$\Rightarrow PV = nRT = cste2$

Transformation réversible de GP $\Rightarrow P = \frac{cste2}{V}$

Lois de Laplace $PV^\gamma = cste3 \Rightarrow P = \frac{cste3}{V^\gamma}$ *avec $\gamma > 1$*
On peut montrer que les adiabatiques sont \oplus pentues que les isothermes $\left(\frac{5}{3}, \frac{7}{5}, \frac{9}{7}\right)$