

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	3
II Entropie de fluides modèles :	5
1.) Le gaz parfait	5
2.) Phase condensée incompressible indilatable : $V = \text{Cste}$	6
3.) Système diphasé. Entropie de changement d'état	6
III Exemples de bilans d'entropie	7
1.) Méthode de calcul	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



Energie



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.

1 Notion d'entropie :

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.

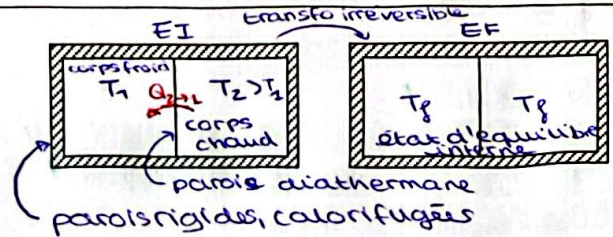
Exemples : 1. Transfert thermique

Syst $\Sigma = \{2 \text{ corps}\}$

fermé + isolé

1^{er} principe pour un syst au repos.

$$\Delta U_{\Sigma} = 0$$



2. Détente de Joule Gay-Lussac

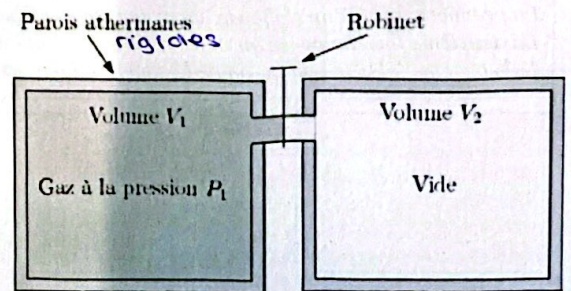
Syst {gaz} fermé isolé : $\Delta U_{\text{gaz}} = 0$ (cf TH2)

EI $V_i = V_1$ $P_i = P_1$

EF $V_f = V_1 + V_2$ P_f

État d'équilibre interne : le gaz occupe uniformément les deux compartiments.

Transfo irréversible : flux de matière jusqu'à uniformisation de la densité de particules.



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. (interne et avec l'ext).

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.

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

Pour que la transfo soit réversible (càd que le piston revienne à EI) il faut :

- rendre la transfo quasistatique en versant du sable ou un liquide

- supprimer les frottements

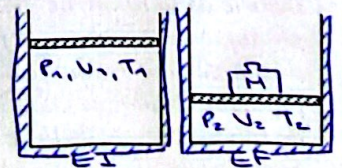
Calorifuger les parois pour éviter les transferts de chaleur (irréversibles).

Transfo réversible = quasistatique idéale.

=> irréversible en pratique.

Sources d'irréversibilité :

- frottements
- flux de chaleur entre 2 corps de $T \neq$.
- flux de matière liés à des inhomogénéité de la densité de particule.



• phénomène d'hystérésis : le résultat de la mesure dépend des états antérieurs. (ex: magnétisme, circuit à ampl' op).

3

On doit modifier bcp le syst pour revenir à l'état initial
ex: thermostat ex 1, piston sur ex 2.

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.

Propriété : Toute transformation réversible est aussi quasistatique. Réversible $\Rightarrow$ Quasistatique

ex: fuite d'air ds 1 navette spatiale:

$\Delta \phi$ 1 équivalence!

très petite $\Rightarrow$ très lente ms totale irréversible

En pratique les transfo réversibles sont les transfo quasistatiques idéales (sans critère d'irréversibilité: frottement...)

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 : $dS = dS_{\text{échangée}} + dS_{\text{créée}}$

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

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 : $S_{\text{échangée}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$
(ou thermostats)



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.

• δQ algébrique > 0 si reçu par le syst
 < 0 sinon

• S fonction d'état = fonction des variables d'état $S(P, T, V) \xrightarrow{\text{équilibre d'état}} S(T, V)$ ou $S(T, P)$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{eq}} = 0$$

$$S(P, V, T) = 0$$

Extensive = proportionnelle à la quantité de matière du système.

Additive : on peut la sommer sur la $\pm$ partie du syst.

non conservative : ne se conserve pas pour un syst isolé (contrairement à U).

Pour un système isolé :

$$\delta Q = 0 \Rightarrow S_{\text{ech}} = 0$$

$$\Rightarrow \text{2nd principe } \Delta S = S_{\text{créé}} > 0$$

• Cas particulier : transfo adiabatique réversible.

adiabatique : $\delta Q = 0 \Rightarrow S_{\text{ech}} = 0$

réversible $S_{\text{créé}} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S_{\text{EI}} = S_{\text{EF}}$$

Transfo isentropique.

• Transfo réversible : $S_{\text{créé}} = 0$ $S_{\text{ech}} = \int \frac{\delta Q}{T}$
car $T = T_{\text{ext}} \forall t$. (équilibre thermiq $\forall t$)

$$\text{second principe : } \Delta S = S_{\text{ech}} = \int \frac{\delta Q}{T}$$

• Sous forme infinitésimale : (T, V)

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

différentielle totale

$$\int dS = \Delta S$$

$$\delta S_{\text{ech}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \Rightarrow \int \delta S_{\text{ech}} = S_{\text{ech}}$$

$$\delta S_{\text{créé}} > 0 \Rightarrow \int \delta S_{\text{créé}} = S_{\text{créé}}$$

• Transfo réversible :

$$\delta S_{\text{ech}} = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\delta S_{\text{créé}} = 0$$

$$dS = \delta S_{\text{ech}} = \frac{\delta Q}{T}$$

• Transfo adiabatique réversible :

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = \text{cste}$$

• Pour une transformation en contact avec plusieurs sources de $T = \text{cste}$ successivement.

$$S_{\text{ech}}_{\text{EI} \rightarrow \text{EF}} = \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} \frac{\delta Q}{T_1} + \int_{\text{EI}'}^{\text{EF}} \frac{\delta Q}{T_2}$$

$$= \frac{1}{T_1} \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} \delta Q + \frac{1}{T_2} \int_{\text{EI}'}^{\text{EF}} \delta Q$$

$$\Rightarrow S_{\text{ech}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

Unités

$$S = n S_m = m s$$

$\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$

J.K^{-1} $\text{J.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $\text{J.K}^{-1} \text{kg}^{-1}$

molaire massique

3^e principe : permet de donner une origine pour les entropies.

Chgt d'état $G \rightarrow L \rightarrow S$. L'entropie tend à diminuer.

L'entropie est fonction du "désordre" : plus la matière est ordonnée, plus l'entropie diminue.

II Entropie de fluides modèles :

1.) Le gaz parfait

Système {n moles de gaz parfait}

EI : P_1, V_1, T_1

EF : P_2, V_2, T_2

On suppose C_V et C_P constants sur l'intervalle de température considéré, donc γ aussi.

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

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

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

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

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

↳ 1 formule donne systématique : doit être capable de passer de l'1 à l'autre.

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

$$PV^\gamma = \text{Cste}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cste}_2$$

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Cste}_3$$

$$S(T, V) \quad S = C_V \ln(T) + nR \ln(V) + \text{cste}$$

$$\text{equation d'état du GP: } PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow S = C_V \ln(T) + nR \ln \left(\frac{nRT}{P} \right) + \text{cste}$$

$$= C_V \ln T + nR \ln(T) - nR \ln(P) + nR \ln(nR) + \text{cste}$$

$$= (C_V + nR) \ln T - nR \ln P + \text{cste}_2$$

$$\text{Relation de Mayer: } C_P - C_V = nR \Rightarrow C_P = C_V + nR$$

$$\Rightarrow S = C_P \ln(T) - nR \ln(P) + \text{cste}$$

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

Pour une transfo adiabatique réversible: $\delta Q = 0$
 $\delta S_{\text{créée}} = 0$
 $dS = 0 \Rightarrow S$ est cste.

$$\textcircled{1} S = C_V \ln(T) + nR \ln(V) + \text{cste} = \text{Cste}$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma-1} \Rightarrow S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln(T) + nR \ln(V) = \text{cste}_2$$

$$\Rightarrow \ln(T) + (\gamma-1) \ln(V) = \text{cste}_3$$

$$\Rightarrow \ln(TV^{\gamma-1}) = \text{cste}_3$$

$$\Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cste}_4 \quad \text{Loi de Laplace } (T, V)$$

→ remplace la demo de TH2.

△ transfo adiabatique réversible.

$$PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR}$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow \frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{cste}_4 \Rightarrow PV^\gamma = \text{cste}_5$$

2.) Phase condensée incompressible indilatable : $V = \text{Cste}$

Si C est constant sur l'intervalle de température, $\Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$  $\Delta S_m = C_m \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$ $\Delta s = c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

$H \approx U$ liquides et solides.

$C_p \approx C_v \approx C$.

3.) Système diphasé. Entropie de changement d'état

Sous P constante, le changement d'état d'un corps pur se fait à température constante.

Définition : Entropie massique de changement d'état à température T $\Delta s_{I,II}(T) = s_{II}(T) - s_I(T)$
Variation d'entropie massique du corps pur lors du changement d'état $I \rightarrow II$, sous la pression d'équilibre $P(T)$.

Entropie molaire de changement d'état : $\Delta S_{m,I,II}(T) = S_{m,II}(T) - S_{m,I}(T)$

Propriété L'entropie massique de changement d'état à la température T s'écrit : $\Delta s_{I,II} = \frac{\Delta h_{I,II}}{T}$
où $\Delta h_{I,II}(T) = \Delta h_{I,II}$ est l'enthalpie massique de changement d'état.

L'entropie molaire de changement d'état à la température T s'écrit : $\Delta S_{m,I,II} = \frac{\Delta H_{m,I,II}}{T}$
où $\Delta H_{m,I,II}$ est l'enthalpie molaire de changement d'état.

Pour un système diphasé : $\Delta S = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta s_{I,II}$ ou $\Delta S = n(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta S_{m,I,II}$

$S(P, V, T) \xrightarrow{f(P, V, T) = 0} S(P, T)$.

chgt d'état : on est sur 1 courbe ds le diag (P, T) .

$P(T) = 1/S(T)$ lors du chgt d'état

démo : chgt d'état se fait à T et P cste, en contact avec 1 milieu ext, $T = T_{\text{ext}}$, $P = P_{\text{ext}}$ et t .

équilibre thermodynamique et t .
 $\Rightarrow$ la transfo est réversible.

2nd principe $\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{créé}}$.

avec $S_{\text{créé}} = 0 \leftarrow$ réversible

$$S_{\text{ech}} = \int \frac{\delta Q}{T}$$

$$T = \text{cste} \Rightarrow S_{\text{ech}} = \frac{Q}{T} = \Delta S$$

1^{er} principe révisé : $|\Delta H = Q_P|$ transfo monobare entre 2 eq méca ou isobare.

$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ pour 1 chgt d'état à température cste.

$$\frac{\Delta S}{m} = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta s_{I,II} = \frac{\Delta h_{I,II}}{T}$$

$$\text{de } \hat{m}, \Delta S_{m,I,II} = \frac{\Delta H_{m,I,II}}{T}$$

ΔH et ΔS ne dépendent que de EI et EF, et pas de la transfo subie entre les 2 car H et S sont des fonctions d'état.

$\Rightarrow$ ① est valable pour tout chgt d'état isotherme entre le $\hat{m}$ EI et EF.

démo 2 : système diphasé.

$\Sigma = \{m_I, m_{II}\}$ avec $x_I + x_{II} = 1$.

Sext extensive : $S = m_I s_I + m_{II} s_{II}$
 $= x_I m s_I + x_{II} m s_{II}$

car $x_I = \frac{m_I}{m}$ et $x_{II} = \frac{m_{II}}{m}$

$$\Rightarrow S = m[(1 - x_{II})s_I + x_{II}s_{II}]$$

$$S = m[s_I + (s_{II} - s_I)x_{II}]$$

chgt d'état entre EI $x_{I,i}, x_{I,f}$

EF $x_{I,f}, x_{I,i}$

$S(T)$ et chgt d'état isotherme.

$$\Rightarrow \Delta S = m(s_{II} - s_I)(x_{I,f} - x_{I,i})$$

on démo avec S_m .

ex : glaçon qui fond entièrement :

$I \rightarrow II$
glac liquide.

EI glace $x_I = 1$ $x_{II} = 0$ $T = 0^\circ\text{C}$
EF liquide $x_I = 0$ $x_{II} = 1$ $T = 0^\circ\text{C}$
sous pression atmosphérique.

$$\Delta S = m(1 - 0)\Delta s_{I,II}$$

$$= \frac{m \Delta h_{I,II}}{T}$$

$$= \frac{m \Delta h_{I,II}}{T}$$

$$= \frac{m \Delta h_{I,II}}{T} > 0$$

fusion. sur note l_f .

$\Delta h_{I,II} = \Delta h_{I,II} > 0$ car on apporte de la chaleur pr $S \rightarrow L$. + Ten kelvin $\Rightarrow T > 0$