

ThermodynamiqueTH3 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 : $V = Cste$	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



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.

Energie



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.

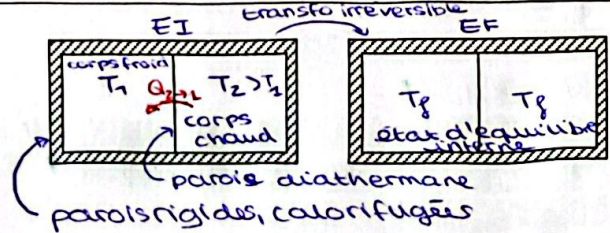
Exemples : 1. Transfert thermique

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

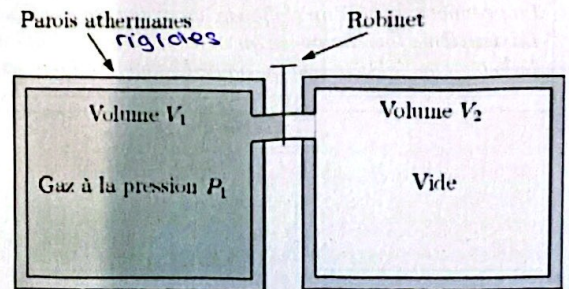
Syst {gaz} fermé isolé : $\Delta U_{\text{gaz}} = 0$ (cf TH2)

EI $V_i = V_2$ $P_i = P_2$

EF $V_f = V_1 + V_2$ P_f

Etat 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 (cad que le piston revienne à EI) il faut :

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

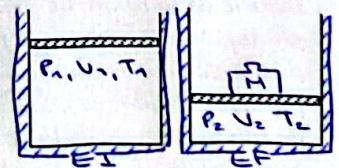
Calorifuger les parois pour éviter les transferts de chaleur (irréversibles).

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!

toute petite \Rightarrow très lente ms totale irréversible

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

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 : $S_{\text{échangée}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$
(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 $S(T, P)$

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

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

Extensive = proportionnelle à la quantité de matière du système.

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

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

Pour un système isolé :

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

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

• 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

$$\int dS = \Delta S$$

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

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

que infinitésimale

• 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.

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

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

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

Unités

$$S = n S_m = m s \begin{matrix} \nearrow \text{J.K}^{-1} \text{kg}^{-1} \\ \text{massique} \\ \downarrow \text{J.K}^{-1} \\ \text{molaire} \end{matrix}$$

3^o 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

J.K⁻²

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

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad C_v = \frac{nR}{\gamma-1} \quad C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$$

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

↳ 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 :

$$PV^\gamma = \text{Cste} \quad TV^{\gamma-1} = \text{Cste}2 \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{Cste}3$$

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

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

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

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

$$= (C_v + nR) \ln T - nR \ln P + \text{cste}2$$

$$\text{Relation de Mayer: } C_p - C_v = nR \Rightarrow C_p = C_v + nR$$

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

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

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

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

$$\textcircled{2} \Rightarrow \frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{cste} \Rightarrow PV^\gamma = \text{cste}5$$

2.) Phase condensée incompressible indilatable : V = Cste

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

$J \cdot K^{-1}$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

H_2O liquides et solide.
 $C_p \approx C_v \approx C$.

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_{ext}, P = P_{ext} et t.

équilibre thermodynamique et t.
 => la transfo est réversible.

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

avec $S_{créé} = 0$ ← réversible
 $S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T}$

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

1^{er} principe révisité - $|\Delta H = Q_p|$ transfo monobare entre 2 eq meca ou isobare.

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

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

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.

=> ⓐ 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 $x_I + x_{II} = 1$.

S_{ext} 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 $x_{II} = \frac{m_{II}}{m}$

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

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

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.

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

Ⓜ démo avec S_m.

ex : glacon qui fond entièrement :

I \rightarrow II
 glaa liquide.

EI glace $x_I = 1$ $x_{II} = 0$ T = 0°C
 EF liquide. $x_I = 0$ $x_{II} = 1$ T = 0°C
 sous pression atmosphérique.

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

$= \frac{m \Delta h_{I,II}}{T} = \frac{m \ell_{fus}}{T}$ fusion. sur note ℓ_f .
 $= \frac{m \ell_{fus}}{T} > 0$

$\ell_{fus} = \Delta h_{S \rightarrow L} > 0$ car on apporte de la chaleur pr S \rightarrow L. + Ten kelvin = T ≥ 0

III Exemples de bilans d'entropie

1.) Méthode de calcul

On cherche à déterminer, pour un système subissant une transformation, la variation d'entropie du système ΔS , l'entropie échangée avec le milieu extérieur $S_{\text{échangée}}$, et l'entropie créée par le système $S_{\text{créée}}$.

a. Définir le système étudié: son type (fermé, isolé), son équation d'état. Définir le type de transformation, entre l'état initial et l'état final.

b. Calcul de la variation d'entropie

S est une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. On imagine une transformation réversible entre EI et EF, et on calcule ΔS pour cette transformation.

$$\Delta S = S_{\text{échangée, réversible}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

En pratique, on utilise les formules de ΔS données pour les gaz parfaits ou les phases condensées.

c. Entropie échangée: Elle dépend de la transformation envisagée, et se calcule donc sur la transformation réelle.

$$S_{\text{échangée}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

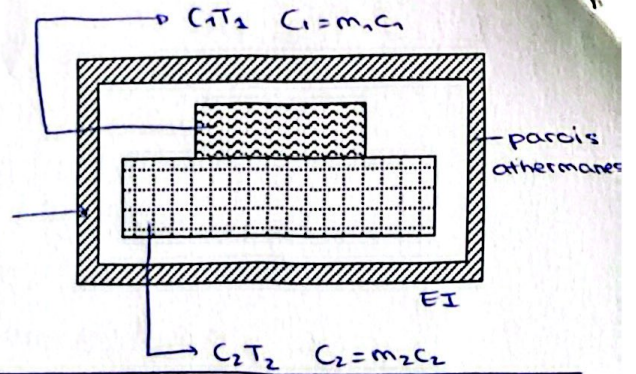
d. Entropie créée:

D'après le second principe: $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échangée}}$
 $S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible
 $S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation irréversible
 $S_{\text{créée}} < 0$ pour une transformation impossible

2.) Phases condensées

a) Contact thermique entre deux solides

$C_{cal} \ll C_1$
 $C_{cal} \ll C_2$



Conclusion

Exemple: $N=4$ 4 particules à répartir dans 2 réservoirs.

Etat $X = k$ le réservoir de gauche contient k particules

$X=4$	ABCD		$X=2$	AB CD
$X=0$		ABCD		AC BD
$X=1$	A BCD			AD BC
	B ACD			BC AD
	C ABD			BD AC
	D ABC			CD AB
			$X=3$	ABC D
				BCD A
				ACD B
				ABD C

nb de micro états associés à 1 macro état

$|X=2|$ Nb de \otimes grad de micro état correspondant à un macro état = 1 état le \otimes probable.

Conclusion : Interprétation statistique de l'entropie

La physique statistique permet d'interpréter la notion d'entropie. Considérons pour cela un système isolé. Un macro-état est défini par la donnée des variables d'état P, T, V . Un micro-état est quant à lui défini par la donnée des positions et vitesses de toutes les molécules constituant le système.

En général, à un macro-état correspond un très grand nombre de micro-états (noté Ω , appelé aussi nombre de complexions). L'entropie statistique du système, éventuellement hors équilibre, est définie par la formule de Boltzmann : $S = k_B \ln \Omega$, où $k_B = 1,3810^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

↳ donnée ns à savoir commenter

Le second principe postule qu'un système isolé, mis hors équilibre, évolue en augmentant son entropie jusqu'à atteindre un état d'équilibre où S est maximale. Ainsi, l'état macroscopique final est celui auquel est associé le plus grand nombre Ω de micro-états.

Remarque : Pour un système isolé, on postule que rien ne différencie les micro-états et qu'ils sont équiprobables : le macro-état final est donc celui qui a la plus grande probabilité d'être réalisé.

Conclusion : Le second principe rend compte de l'évolution irréversible d'un système :

Un système isolé évolue spontanément vers l'état le plus désordonné.

Quand on fait les changements d'état Solide \rightarrow Liquide \rightarrow Gaz, l'entropie molaire augmente. L'état gazeux est l'état le plus désordonné.

Inversement, d'après le troisième principe, l'entropie d'un cristal parfait tend vers 0 quand la température tend vers 0 Kelvin.

1HS 2 PHASES CONDENSEES

a) contact thermique entre 2 solides

Syst de 2 solides + calorimètre } fermé calorifuge.

EF: équilibre interne à T_g .

1^{er} principe revisité $\Delta H = Q_p$ pour 1 transfo monobare entre 2 équilibres meca

Phase condensée \Rightarrow pas d'influence de la pression

$\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{cal}$ car H est extensive donc additive.

$$\Delta H_{cal} \ll \Delta H_1 \text{ et } \Delta H_2 \Rightarrow \Delta H_{\Sigma} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\begin{aligned} \text{Là on sup au début} &= C_1(T_g - T_1) + C_2(T_g - T_2) \\ C_{cal} \ll C_1 \text{ et } C_2 & \end{aligned}$$

Système calorifuge $Q = 0 \Rightarrow \Delta H_{\Sigma} = 0$

$$C_1(T_g - T_1) + C_2(T_g - T_2) = 0 \Rightarrow (C_1 + C_2)T_g = C_1T_1 + C_2T_2$$

$$\Rightarrow T_g = \frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}$$

*Cas particulier: $C_1 = C_2 \Rightarrow T_g = \frac{T_1 + T_2}{2}$

$$\begin{aligned} \text{Phase condensée} & \left| \begin{aligned} \Delta S_1 &= C_1 \ln\left(\frac{T_g}{T_1}\right) \\ \Delta S_2 &= C_2 \ln\left(\frac{T_g}{T_2}\right) \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

S est extensive et additive $\Rightarrow \Delta S_{\Sigma} = C_1 \ln\left(\frac{T_g}{T_1}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_g}{T_2}\right)$ (en négligeant cal).

*Cas particulier: $C_1 = C_2 = C$

$$\Rightarrow \Delta H_{\Sigma} = C \left[\ln\left(\frac{T_g}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{T_g}{T_2}\right) \right] \Rightarrow \Delta S_{\Sigma} = C \ln\left(\frac{T_g^2}{T_1T_2}\right)$$

$S_{ech_{\Sigma}} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = 0$ car syst calorifuge.

2nd principe $\Rightarrow S_{ech} = \Delta S - S_{ech} \quad S_{ech_{\Sigma}} = \Delta S_{\Sigma}$

*Cas particulier $C_1 = C_2 = C \quad S_{ech_{\Sigma}} = C \ln\left(\frac{T_g^2}{T_1T_2}\right)$ où $T_g = \frac{T_1 + T_2}{2}$

$$\Rightarrow S_{ech} = C \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}\right)$$

$$(T_1 + T_2)^2 = T_1^2 + 2T_1T_2 + T_2^2$$

$$(T_1 - T_2)^2 = T_1^2 - 2T_1T_2 + T_2^2 \Rightarrow (T_1 + T_2)^2 = (T_1 - T_2)^2 + 4T_1T_2 \quad \text{Or } (T_1 - T_2)^2 \geq 0 \text{ dc } (T_1 + T_2)^2 \geq 4T_1T_2$$

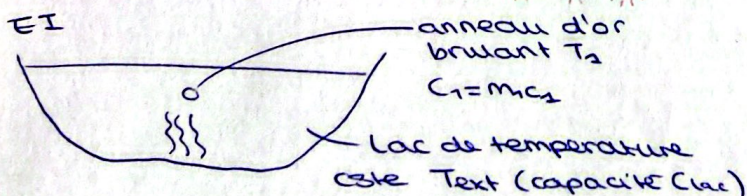
Transfert de chaleur irréversible entre 2 corps de $T \neq$.

$$\Rightarrow S_{ech} \geq 0$$

$S_{ech} = 0$ si $T_1 = T_2$

sinon $S_{ech} > 0$

b) Solide dans un lac



EF: anneau de température T_{ext}

Rq:

$\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{lac} + \Delta H_{anneau}$ pour $\Sigma = \{lac + anneau\}$

$$= C_{lac}(T_g - T_{ext}) + C_1(T_g - T_1)$$

$$\Rightarrow T_g = \frac{C_{lac}T_{ext} + C_1T_1}{C_{lac} + C_1}$$

$$\Rightarrow T_g = T_{ext} \text{ si } (C_{lac} \gg) C_1$$

$\Delta H_{\Sigma} = Q_p = 0$

système d'anneau Ψ fermé.

$\Delta S_1 = C_1 \ln\left(\frac{T_{ext}}{T_1}\right) \rightarrow$ anneau = Ψ cond.

$Sech_1 = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{1}{T_{ext}} \int_{EI}^{EF} \delta Q$ car transfo monotherme. (la temp de l'ext en contact avec le syst considéré est constante).

$Sech_1 = \frac{Q}{T_{ext}}$

1er principe révisité: $\Delta H = Q_p$ pour 1 transfo monobare entre 2 équilibres méca. anneau Ψ condensé \Rightarrow ϕ d'influence de T_{ext} .

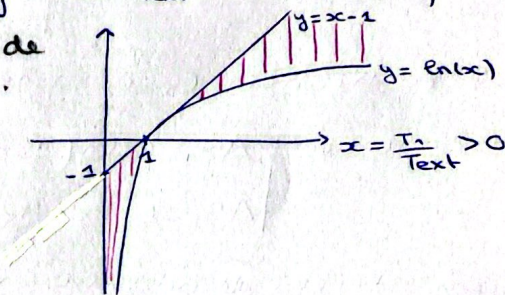
$Q = \Delta H = C_1(T_{ext} - T_1)$ pour une Ψ cond. $\rightarrow \Delta H = CAT$
 $\Rightarrow Sech_1 = C_1 \left(\frac{T_{ext} - T_1}{T_{ext}} \right)$

2nd principe $\Rightarrow S_{cre1} = \Delta S - Sech_1$

$S_{cre1} = C_1 \ln\left(\frac{T_{ext}}{T_1}\right) - C_1 \left(1 - \frac{T_1}{T_{ext}}\right) = C_1 \left[\ln\left(\frac{T_{ext}}{T_1}\right) - 1 + \frac{T_1}{T_{ext}} \right] = C_1 \left(\frac{T_1}{T_{ext}} - 1 - \ln\left(\frac{T_1}{T_{ext}}\right) \right)$

$x = \frac{T_1}{T_{ext}}$ $S_{cre1} = C_1 \left[(x-1) - \ln(x) \right]$ $\left. \begin{matrix} y = x-1 \\ y = \ln(x) \end{matrix} \right\}$ équation de dtes.

S_{cre1} est proportionnelle à la différence de hauteur entre les 2 courbes



3) détente de Joule Gay Lussac pour un gaz parfait

Syst { gaz parfait }

EI	$V_i = V_1$	EF	$V_f = V_1 + V_2$
	P_i		P_f
	T_i		T_f

$\Delta U = W + Q = 0$

détente isoénergétique c_p fin TH2.

U(T) pour 1 GP $\Rightarrow T_f = T_i$

$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
 $= nR \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right)$
 $= nR \ln\left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right)$

$Sech = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = 0$ car syst calorifuge

2nd principe:

$S_{cre} = \Delta S = nR \ln\left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right)$
 $= nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

- $V_f > V_i$ $S_{cre} > 0$ irréversible
- $V_f = V_i$ $S_{cre} = 0$ réversible
- $V_f < V_i$ $S_{cre} < 0$ impossible

DJGL $V_1 = V_2 \Rightarrow S_{cre} = nR \ln(2) > 0$