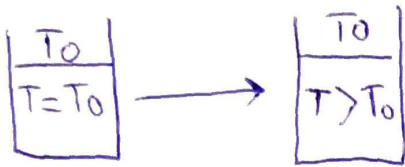


Chapitre 3 : Second principe (principe de l'évolution)

1) Insuffisance du 1^{er} principe

De nombreuses transformations qui satisfont au premier principe ne se produisent pas!

ex :



Un verre d'eau tempérée dans une pièce ne peut se réchauffer spontanément



Il faut donc une information sur le caractère réversible ou non d'une transformation

2) Entropie (S)

Afin de tenir compte du sens de l'évolution d'un système et les phénomènes d'irréversibilité on va introduire une nouvelle fonction d'état extensive : entropie. Cette fonction représente la mesure du désordre moléculaire. $S_{sol} < S_{liquide} < S_{gaz}$

$$\Delta S = S_f - S_i = S_{créé} + S_{échangé}$$

$$= S_{créé} + \frac{Q}{T_s} \quad \text{où } T_s = T_{\text{de la surface du système}} \quad \text{et } S_{créé} \geq 0$$

si $S_{créé} > 0 \Rightarrow$ transformation irréversible

si $S_{créé} = 0 \Rightarrow$ transformation réversible

• pour un système isolé : $\Delta U = 0$ et $\Delta S = S_{créé} \Rightarrow S_{échangé} = 0$

expression de l'entropie :

2 identités thermodynamiques

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

$$2) dS = \frac{dH}{T} - \frac{Vdp}{T}$$

Diverses formes du 2^{ème} principe

Transformation adiabatique : $Q = 0 \Rightarrow S_{échangé} = \frac{Q}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = S_{créé}$

• pour une transformation irréversible : $S_{créé} > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$

• pour une transformation réversible (isentropie) : $S_{créé} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{cte}$

Transformation monotherme cyclique : $\Delta S = 0 = S_{ech} + S_{cree}$
 $= \frac{Q}{T} + S_c = 0$

$$\Rightarrow -S_c = \frac{Q}{T}$$

or $S_c \geq 0 \Rightarrow \frac{Q}{T} < 0$ cad $Q < 0$ or $\Delta U = W + Q = 0$
 $\Rightarrow W = -Q$
 $= \boxed{W \geq 0}$

\rightarrow On ne peut jamais construire un moteur monotherme

Transformation monotherme cyclique

Soit un corps solide (Σ) à ($T = T_2$) mis en contact avec un thermostat (Σ') ($T = T_2$).
 On suppose que (Σ) + (Σ') forme un système isolé. Il s'agit de vérifier que la variation globale du système ($\Sigma + \Sigma'$) est positive et aussi que l'entropie de création du corps solide considéré seul est positive.

$$\Delta S_{(\Sigma + \Sigma')} = \Delta S_{(\Sigma)} + \Delta S_{(\Sigma')} = 0$$

• $\Delta S_{(\Sigma)} : dS_{(\Sigma)} = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} \rightarrow$ car solide donc incompressible.
 $= \frac{\delta Q + \delta W}{T} = \frac{\delta Q}{T}$

aussi $dU = c dT \Rightarrow dS = \frac{c dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

• $\Delta S_{(\Sigma')} = S_{ech} + S_{cree} = \frac{Q(\Sigma')}{T_2}$ or $Q(\Sigma') = -Q(\Sigma) = -c dT = C(T_2 - T_1)$
 $= \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$

• $\Delta S_{(\Sigma + \Sigma')} = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$ on pose $\frac{T_2}{T_1} = x$
 $= C \ln(x) - C(1-x)$
 $= -C \ln(x) + C(x-1) \geq 0 \Rightarrow$ irréversible.

Vérifions que $\Delta S_{(\Sigma)} \geq 0$

$$dS_{(\Sigma)} = \frac{dU}{T} = c \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1} = S_{ech} + S_c$$

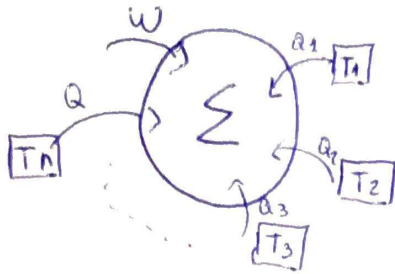
$$= \frac{Q}{T_2} + S_c$$

$$C \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2} + S_c$$

$$S_c = C \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$S_c = -C \ln x + C(x-1) \geq 0$$

Cycle polytherme



$$\Delta S_{\text{sys etudie}} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \dots \text{ ou } \sum \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

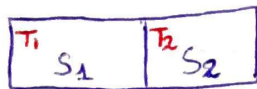
3 - Applications du second principe

a) Entropie d'un état condensé

$$\Delta H \approx \Delta U \approx C \Delta T \quad (\text{car } \Delta(PV) \ll \Delta U)$$

$$\left. \begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} \quad (1^{\text{er}} \text{ Id}) \\ dS &= \frac{dH}{T} - \frac{V dp}{T} \quad (2^{\text{em}} \text{ Id}) \end{aligned} \right\} dS = \frac{dU}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C dT}{T} \Rightarrow S = C \ln(T) + S_0$$

Application: Contact entre 2 solides



$S_1 + S_2$ et isolé

$$\Delta S_{S_1+S_2} = ? = S_{\text{ech}} + S_c$$

$$ds_1 = \frac{dU}{T} = \frac{C dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{S_1} = C \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

$$ds_2 = \dots \Rightarrow \Delta S_{S_2} = C \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

$$\Delta U = \Delta U_{S_1} + \Delta U_{S_2} = 0 = (C \Delta T)_{S_1} + (C \Delta T)_{S_2} = C(T_f - T_1) + C(T_f - T_2) \Rightarrow T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{(S_1+S_2)} &= C \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + C \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) = C \ln\left(\frac{\left(\frac{T_1+T_2}{2}\right)^2}{T_1 T_2}\right) \\ &= C \ln\left(\frac{(T_1+T_2)^2}{4 T_1 T_2}\right) > 0 \Rightarrow \text{Irreversible} \\ &\quad \Downarrow > 1 \end{aligned}$$

b) Entropie d'un Gaz parfait

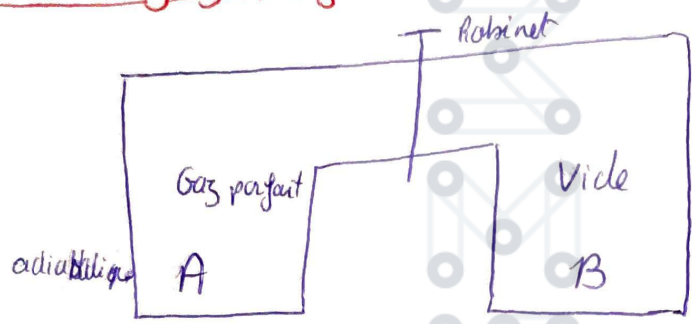
$$1^{\text{er}} \text{ identite: } dS = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} = \frac{dU}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$2^{\text{em}} \text{ identite: } dS = \frac{dH}{T} - \frac{V dp}{T} = \frac{dH}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

$$\begin{aligned} 1^{\text{er}} \text{ id: } \Delta S &= n C_{v,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\ \Rightarrow S &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln(T) + nR \ln(V) + S_0 \\ &= nR \ln(T)^{\frac{1}{\gamma-1}} + nR \ln(V) + S_0 = \boxed{nR \ln(T^{\frac{1}{\gamma-1}} V) + S_0} \end{aligned}$$

2^{ème} Id: $\Delta S = n C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - n R \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$
 $= \frac{n R \gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - n R \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$
 $S = n R \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln(T) - \ln(P) \right] + S_0$
 $S = n R \ln \left(T^{\gamma/(\gamma-1)} P^{-1} \right) + S_0$

Detente dans les gaz parfait (Joule - Gay-Lussac)



$\Delta S = S_{ech} + S_{crip}$

$\Delta S = S_c = \int_{V_A}^{V_A+V_B} \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T}$

$T^o = cte \Rightarrow \Delta U = 0$

$\Delta S = \int_{V_A}^{V_A+V_B} n R \frac{dV}{V} = n_A \ln \left(\frac{V_A+V_B}{V_A} \right) > 0 \Rightarrow S_c > 0$
 \Rightarrow irreversible

MOUVEMENT
 DE L'ESIB
 SOLIDAIRE