

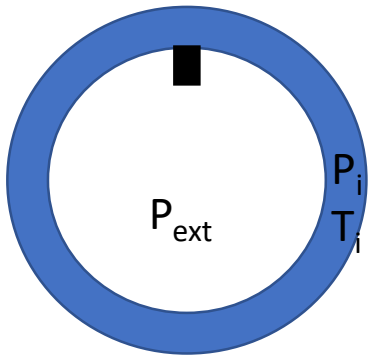
III Le second principe de la thermodynamique

- ❑ Prévoir le sens des échanges et les évolutions spontanées
- ❑ Quantifier la dégradation de la qualité de l'énergie : évaluation de l'optimisation du transfert d'énergie.
- ❑ Physique statistique : mesure de la probabilité d'un état macroscopique
→ l'état le plus probable n'est pas le plus ordonné!

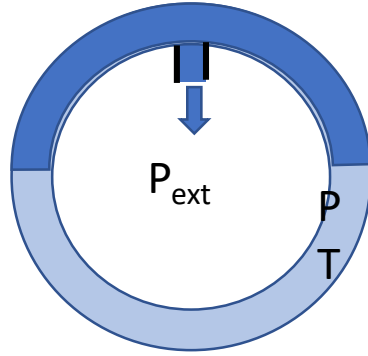
1. La transformation quasi-statique

Exemple : dégonflage d'un pneu

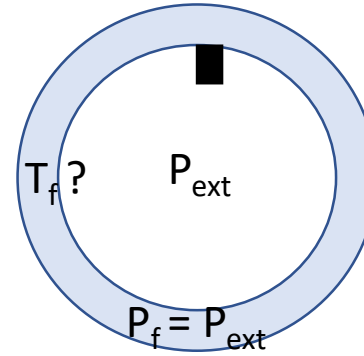
Système : air (gaz parfait) contenu dans la chambre à air.



Etat initial



Ouverture de la valve



Etat final

Echanges extérieurs nuls : $\delta Q = 0$: détente adiabatique

Température et pression supposées homogènes à l'intérieur de la chambre à air \rightarrow équilibre : transformation quasi-statique

Equation d'état :

$$PV = nRT$$

$$\delta Q = C_V dT + PdV$$

$$V = \frac{nRT}{P} \rightarrow$$

$$dV = \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP$$

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

$$\left(\frac{nR}{\gamma-1} + nR \right) dT - \frac{nRT}{P} dP = 0$$

$$\left(\frac{\gamma nR}{\gamma-1} \right) dT - \frac{nRT}{P} dP = 0$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{dP}{P}$$

Après intégration : $\text{Ln} \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = \frac{\gamma-1}{\gamma} \text{Ln} \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$

Soit : $T_f = T_i \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

$$P^{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma} \right)} \cdot T = \text{cste}$$

2. Enoncé du deuxième principe ou principe d'évolution

Conversion d'énergie:

- Energie emmagasinée sous forme ordonnée :
 - énergie potentielle / cinétique (pendule pesant)
 - énergie électrostatique/ magnétostatique (circuit RLC)
- Energie emmagasinée sous forme désordonnée : agitation des molécules dans un gaz parfait

But de la thermodynamique : optimiser les conversions entre les différentes formes d'énergie – quantifier ce qu'il est possible de convertir sous forme ordonnée, de ce qui ne peut pas l'être.

Notion d'**entropie** : fonction d'état associée à tout système, notée S ($J.K^{-1}$) ,
reliée à la quantité de chaleur échangée sous certaines conditions.

Lorsqu'un **système isolé** est le siège d'une **transformation irréversible**, son entropie augmente. Lorsque le maximum est atteint, le système est à l'équilibre.

Lors d'une **transformation réversible**, la variation infinitésimale dS de l'entropie peut s'exprimer à l'aide de la variation infinitésimale de la quantité de chaleur reçue δQ et de la température T :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Pour un système **non isolé** , l'entropie peut augmenter, diminuer ou rester constante

Pour un système fermé **isolé**, l'entropie **échangée** est nulle

Entropie d'un système fermé en contact avec une source de chaleur (thermostat) :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_e}{T_e} + \delta S_c$$

$\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T_e}$: **entropie échangée** par la système et δQ_e le transfert thermique reçu par le système de la part de la source de chaleur de température T_e

δS_c : **entropie créée** au cours de l'évolution infinitésimale telle que :

- pour une évolution réversible , $S_c = 0$
- pour une évolution irréversible , $S_c > 0$

Enoncé de Kelvin-Planck

Un système subissant une transformation monotherme (une seule source de chaleur) ne peut, au cours d'un cycle, qu'absorber du travail et fournir de la chaleur.

Il est impossible au cours d'un cycle pour un moteur thermique de convertir intégralement en travail la chaleur qu'il absorbe.

Enoncé de Clausius

Une quantité de chaleur ne jamais être transmise spontanément d'une source froide vers une source chaude (sans apport de travail).

3. Calcul de l'entropie

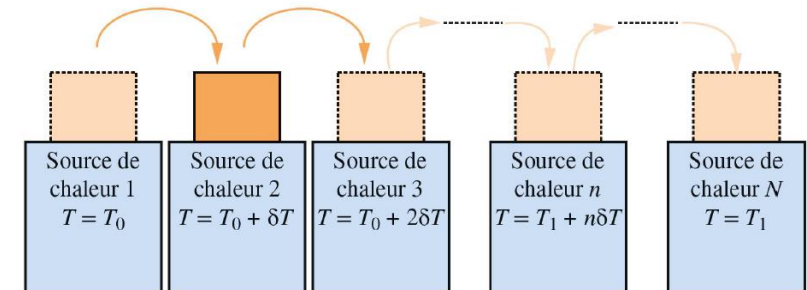
Transformation réversible

En appliquant la relation postulée par le deuxième principe : $dS = \frac{\delta Q}{T}$ et d'intégrer dS de l'état initial à l'état final : $\Delta S = \int dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q}{T}$

Exemple : chauffage réversible d'un système condensé

Cylindre de laiton chauffé de manière réversible de T_0 à T_1 à pression constante P_a (atmosphérique) de capacité calorifique C_p indépendante de T .

$$\text{Variation d'entropie : } \Delta S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q}{T}$$



$$\text{Comme } \delta Q = C_p dT \rightarrow \Delta S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

Transformation irréversible

La relation $dS = \frac{\delta Q}{T}$ n'est pas applicable \rightarrow utilisation d'un postulat du second

principe : l'entropie est une fonction d'état : $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$, ne dépend que de **l'état final** et de **l'état initial**.

1. Détermination de l'état final à partir des caractéristiques de la transformation (isobare, isotherme, isochore, adiabatique...) du premier principe.
2. Trouver une transformation réversible permettant de passer de l'état initial à l'état final
3. Appliquer $dS = \frac{\delta Q}{T}$ et intégrer cette relation sur l'ensemble de la transformation réversible déterminée.

Exemple : chauffage irréversible d'un système condensé

Un système constitué d'un cylindre de laiton de capacité calorifique C_p , chauffé de manière irréversible de T_0 à T_1 , en le mettant en contact direct avec une source de chaleur maintenue à T_1 à pression constante P_a (atmosphérique).

L'évolution de la température n'est pas progressive (hors équilibre)

→ *Transformation irréversible*

Etats initial et final identiques que l'exemple précédant (transformation réversible).

Variation d'entropie subie par le cylindre de laiton en envisageant une transformation réversible :

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_P dT}{T} = C_P \text{Ln} \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

Système pris en compte : cylindre de laiton + source de chaleur à la température T_1 constante

$$\text{Entropie échangée} : S_e = \int \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q}{T_1}$$

Q est la quantité de chaleur échangée entre le cylindre et la source de chaleur pour une transformation isobare : $Q = C_p (T_1 - T_0)$

$$\text{Variation totale d'entropie: } \Delta S = S_e + S_c$$

$$\text{Entropie créée} : S_c = \Delta S - S_e$$

$$S_c = C_P \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) - \frac{C_P (T_1 - T_0)}{T_1} = C_P \left(\frac{T_0}{T_1} - 1 - \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \right) > 0$$

La transformation est bien **irréversible**

4. Lois de Laplace pour les gaz parfaits.

Hypothèses :

- Transformation adiabatique réversible
- Gaz parfait
- Coefficient $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ constant sur toute la plage de température

$$P^{(1-\gamma)} \cdot T^\gamma = \text{constante}$$

Avec $PV = nRT$

$$\rightarrow PV^\gamma = \text{constante}$$

$$\rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$



Les constantes sont différentes suivant le couple de variables

5. Détentes adiabatique et isotherme d'un gaz parfait

Gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$)

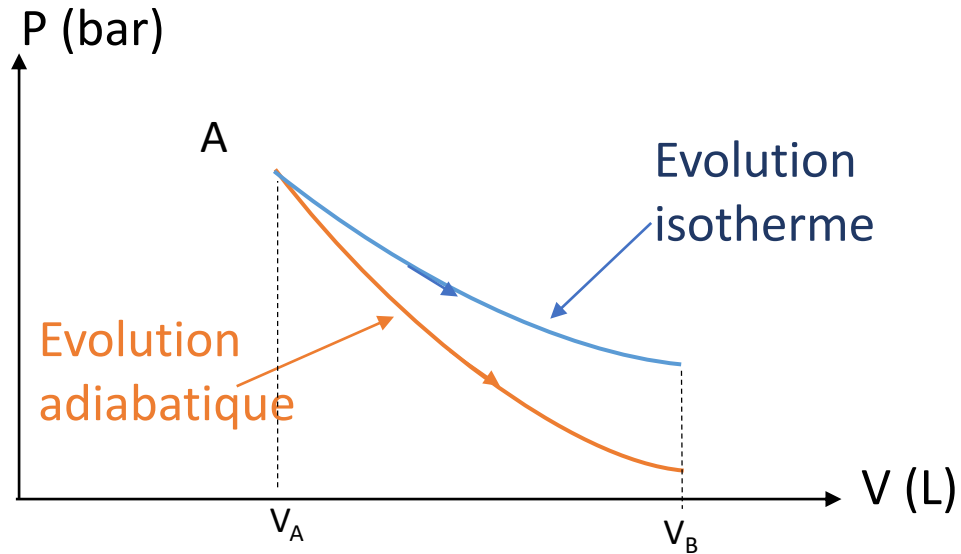
A partir d'un état initial A ($p_A = 10$ bar; $V_A = 1$ L), on laisse le gaz se détendre suivant deux évolutions quasi statiques, l'une **isotherme**, l'autre **adiabatique** jusqu'au volume final $V_B = 10$ L.

Comparer les pressions de l'état final dans chaque cas.

- Cas d'une évolution isotherme : $p_A V_A = p_B V_B \Rightarrow p_B = p_A \frac{V_A}{V_B} = 1$ bar
- Cas d'une évolution adiabatique : $p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma$
$$\Rightarrow p_B = p_A \frac{V_A^\gamma}{V_B^\gamma} = 10 \cdot \left[\frac{1}{10} \right]^{1,4} = 0,4$$
 bar

La pression finale est plus faible à la suite d'une détente adiabatique

Comparaison des courbes de l'évolution isotherme et adiabatique dans le diagramme de Clapeyron



Isotherme : $PV = \text{cste} \rightarrow P = \frac{\text{cste}}{V}$

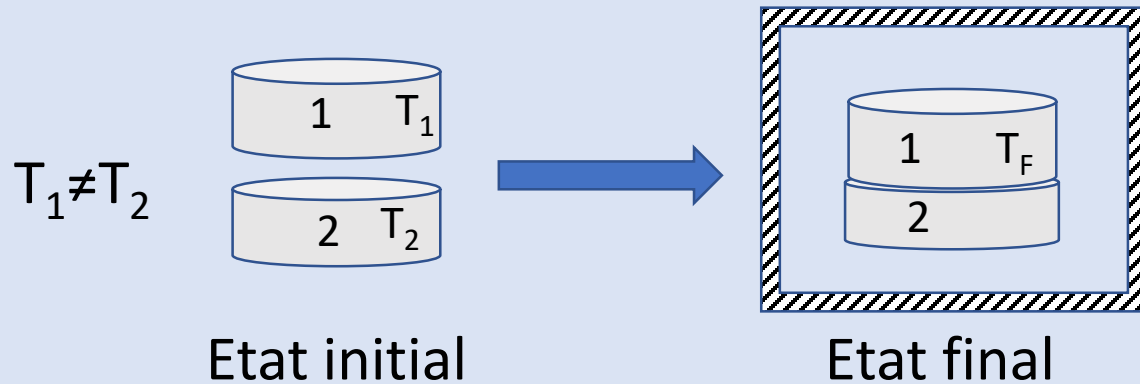
$\rightarrow P = f\left(\frac{1}{V}\right)$ hyperbole

Adiabatique : $PV^\gamma = \text{cste}$

$\rightarrow P = f\left(\frac{\text{cste}}{V^\gamma}\right)$

Exemple d'application

Deux cylindres en laiton identiques, initialement à des températures T_1 et T_2 différentes, sont mis en contact à l'intérieur d'une structure calorifugée (pas d'échange de chaleur avec l'extérieur).



La capacité thermique d'un cylindre est notée C (constante)

1. La transformation (mise en contact des cylindres) est-elle réversible ? Pourquoi?
2. Le laiton étant solide, quelle approximation est-il possible de faire quant au travail reçu par les cylindres ? En appliquant le premier principe, déterminer la température finale commune T_F des deux cylindres. Quelle est la seule source d'énergie?
3. Concevoir une transformation réversible permettant de faire passer chacun des deux cylindres de la température T_i ($i=1$ ou 2) à la température T_F . En déduire la variation d'entropie associée à la transformation.
4. Quelle est le signe de cette variation ? Était-ce prévisible?