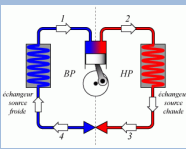
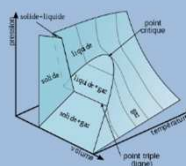
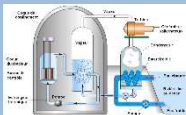


Le second principe et l'entropie

- ❖ Application du 1^{er} principe au cas d'un moteur thermique
- ❖ Notion de qualité de l'énergie, limite du 1^{er} principe, énoncé du 2nd principe
- ❖ Cycle et coefficient de performance de Carnot
- ❖ Fonctionnement idéal / réel, sources d'irréversibilités
- ❖ Introduction et intérêt de la fonction entropie
- ❖ Variations d'entropie, diagramme T-S
- ❖ Expression différentielle de la variation d'entropie, cas du gaz parfait
- ❖ Prédiction du sens des transformations, variation d'entropie de l'univers

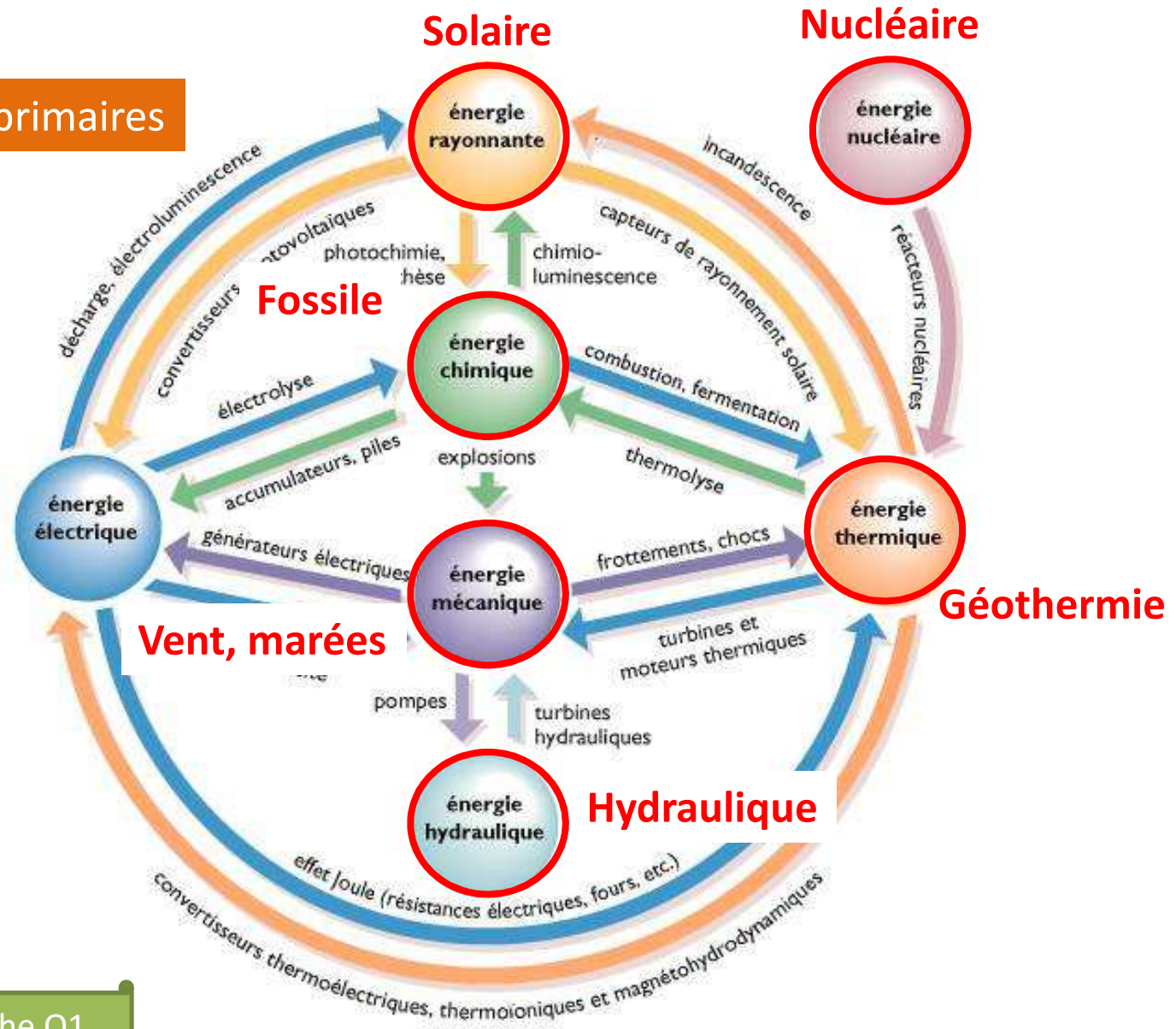
2h – semaines 7 et 8

Ce cours a été construit en s'inspirant très largement de l'ouvrage « Thermodynamique de l'Ingénieur » d'Olivier Cleynen, accessible sur le site : <https://thermodynamique.fr/>, ainsi que du MOOC « Problèmes énergétiques globaux » : <https://www.fun-mooc.fr/courses/ENSMP/76001S02/session02/about>

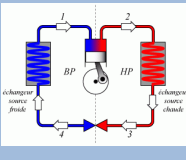
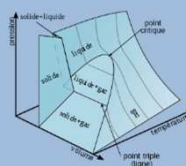
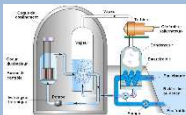


Rappels : énergies primaires vs. énergies finales, conversions

Energies primaires

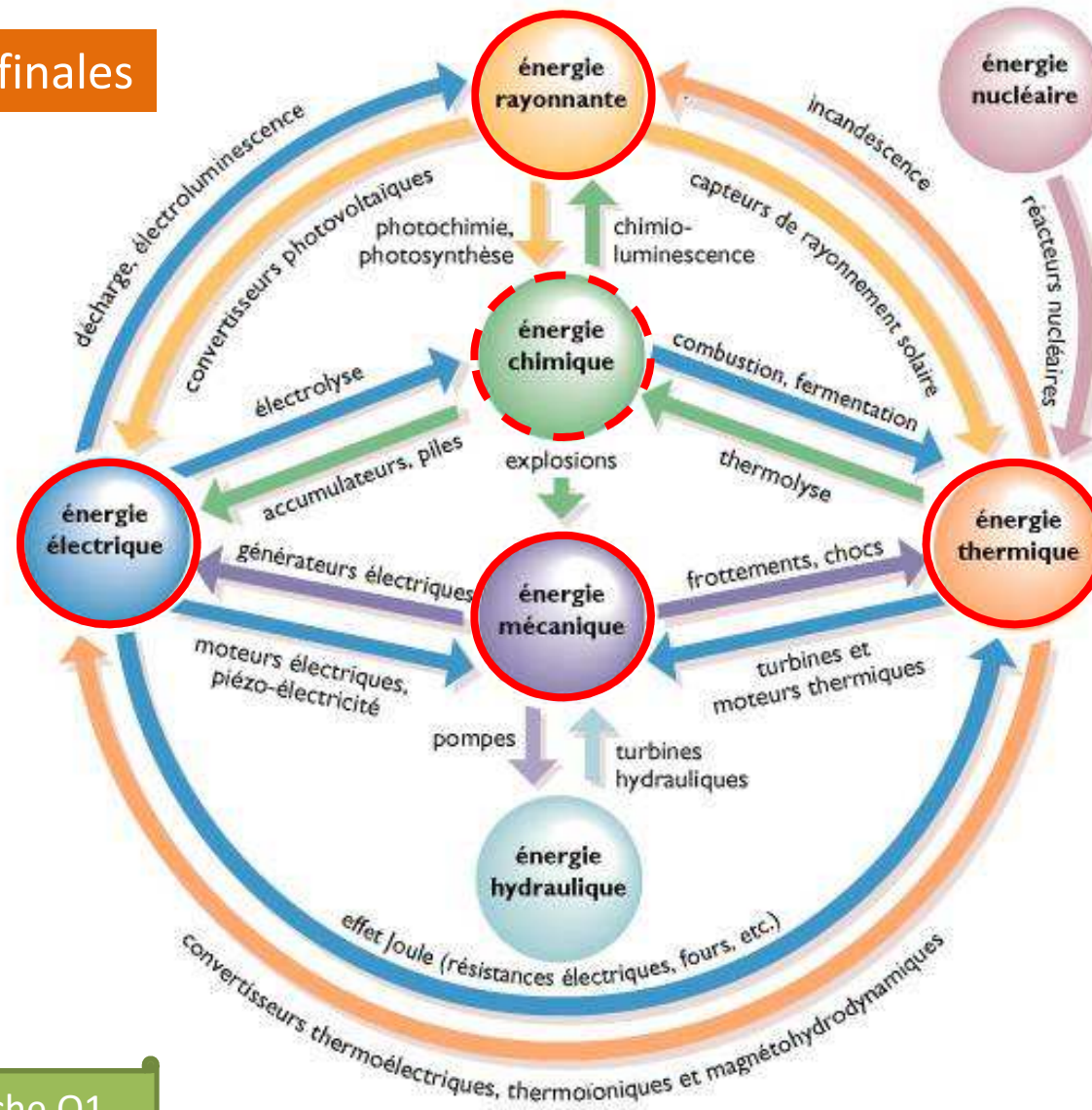


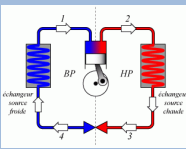
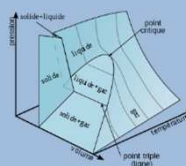
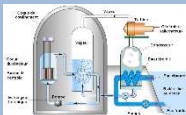
Poly – Fiche O1



Rappels : énergies primaires vs. énergies finales, conversions

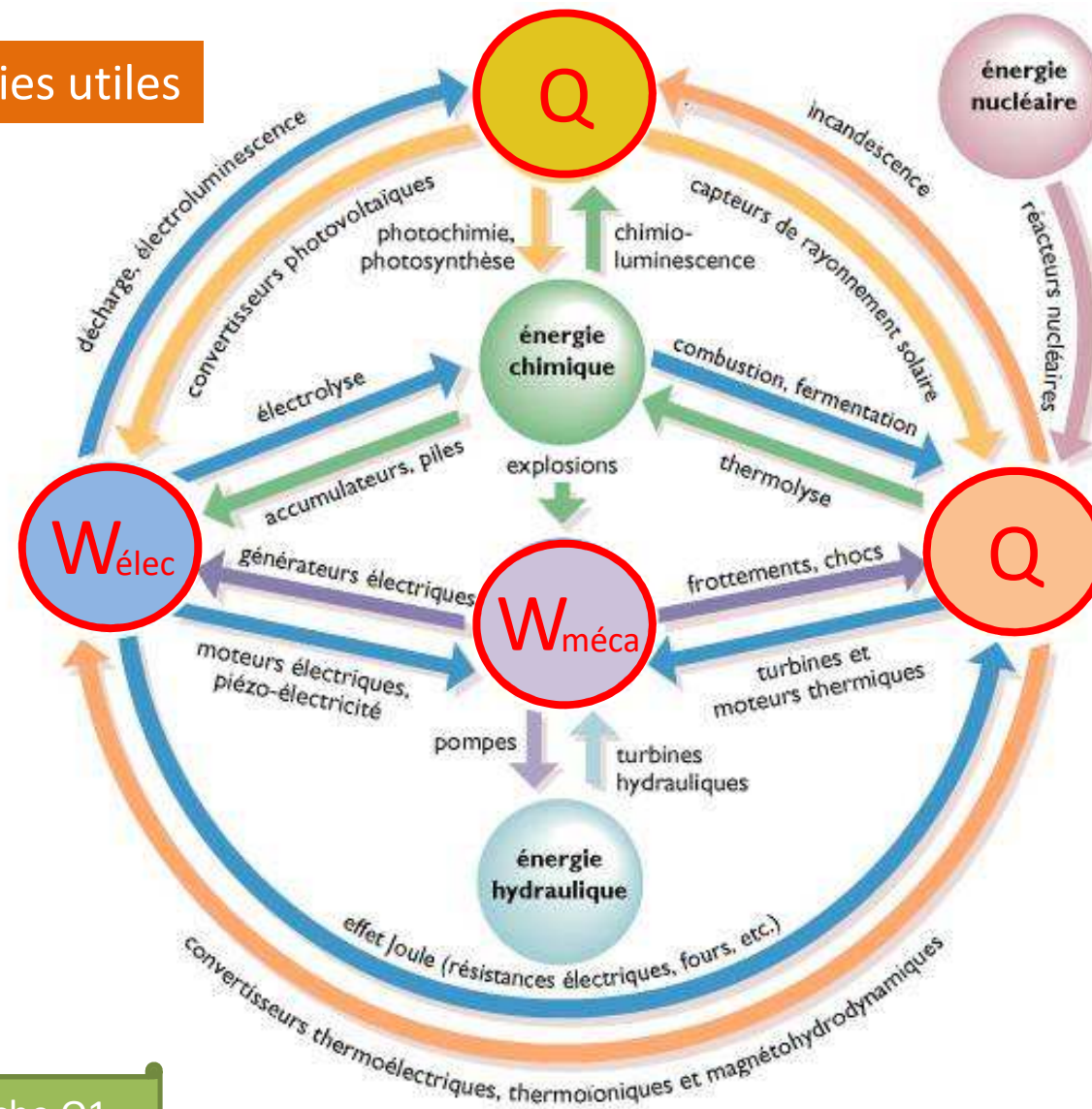
Energies finales



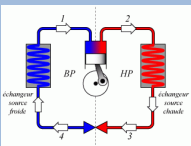
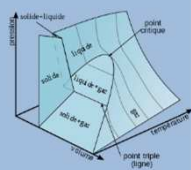
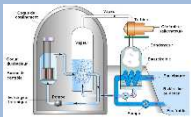


Rappels : énergies primaires vs. énergies finales, conversions

Energies utiles



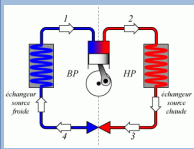
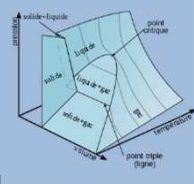
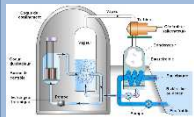
Poly – Fiche O1



Rappels : énoncé et limites du 1^{er} principe

- ❖ L'énergie contenue dans un système **isolé** **soumis à un processus de transformation** se retrouve intégralement sous d'autres formes lorsque ce processus a pris fin.

énergie méca. \Leftrightarrow énergie calo. \Leftrightarrow énergie pot. \Leftrightarrow énergie cin.

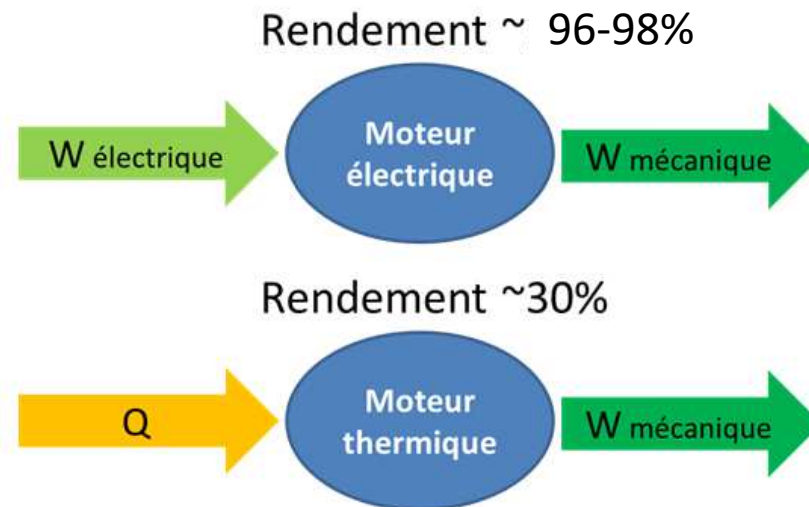


Rappels : énoncé et limites du 1^{er} principe

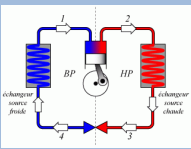
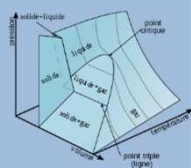
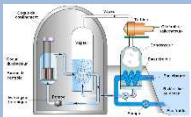
- ❖ L'énergie contenue dans un système **isolé** soumis à un processus de transformation se retrouve intégralement sous d'autres formes lorsque ce processus a pris fin.

énergie méca. \Leftrightarrow énergie calo. \Leftrightarrow énergie pot. \Leftrightarrow énergie cin.

- ❖ MAIS absence de prise en compte de la qualité de l'énergie : il y a certes équivalence entre les différentes formes d'énergie exprimées, mais les possibilités de convertir une forme d'énergie en une autre ne sont pas les mêmes.



Poly – Fiche O10

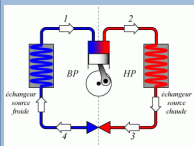
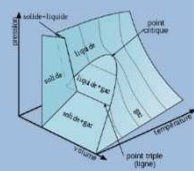
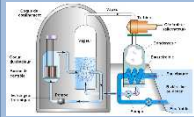


Rappels : énoncé et limites du 1^{er} principe

- ❖ L'énergie contenue dans un système isolé soumis à un processus de transformation se retrouve intégralement sous d'autres formes lorsque ce processus a pris fin.

énergie méca. \Leftrightarrow énergie calo. \Leftrightarrow énergie pot. \Leftrightarrow énergie cin.

- ❖ MAIS absence de prise en compte de la qualité de l'énergie : il y a certes équivalence entre les différentes formes d'énergie exprimées, mais les possibilités de convertir une forme d'énergie en une autre ne sont pas les mêmes.
 - le travail peut toujours être intégralement converti en chaleur, mais la réciproque n'est pas vraie
 - indicateur possible de la qualité de l'énergie : capacité à être convertie en travail



Enoncés du 2nd principe

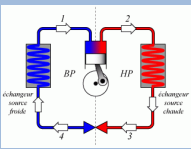
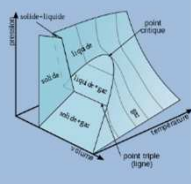
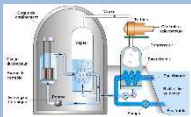
La chaleur ne se déplace **spontanément** que vers une température plus basse

Le transfert de chaleur vers une température plus haute ne peut se faire **sans apport d'énergie**

*La semaine
prochaine*

Tout transfert spontané de chaleur s'accompagne d'un accroissement d'**entropie**

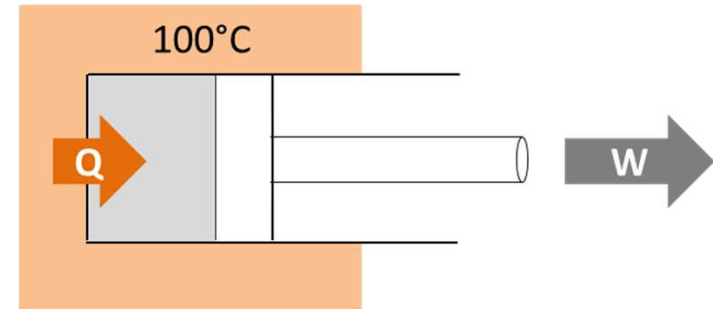
Poly – Fiche O12



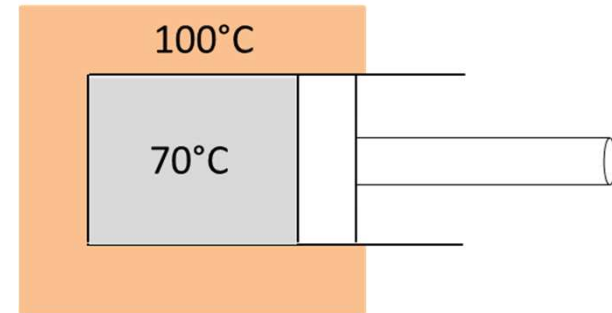
Le second principe et les machines thermiques

Poly – Fiche O12

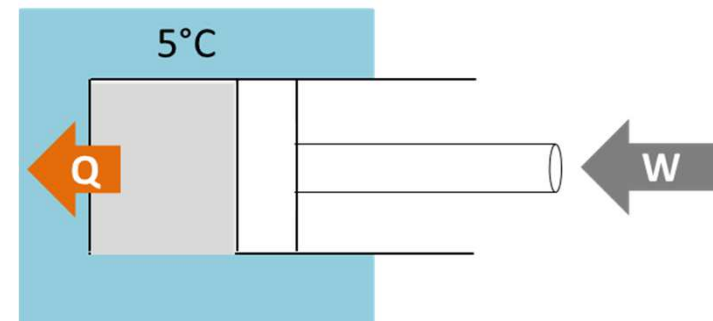
Création de travail en prenant de la chaleur à un objet chaud



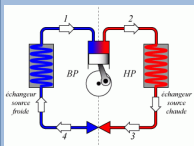
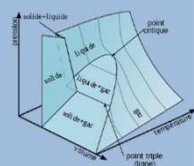
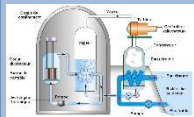
Le fluide pousse sur le piston au fur et à mesure qu'il reçoit de la chaleur et la température du fluide augmente



Le fluide augmente de volume : il faut donc le ramener à son volume initial afin de poursuivre la fourniture de travail, à l'aide d'une action mécanique, ce qui s'accompagne nécessairement d'un refroidissement

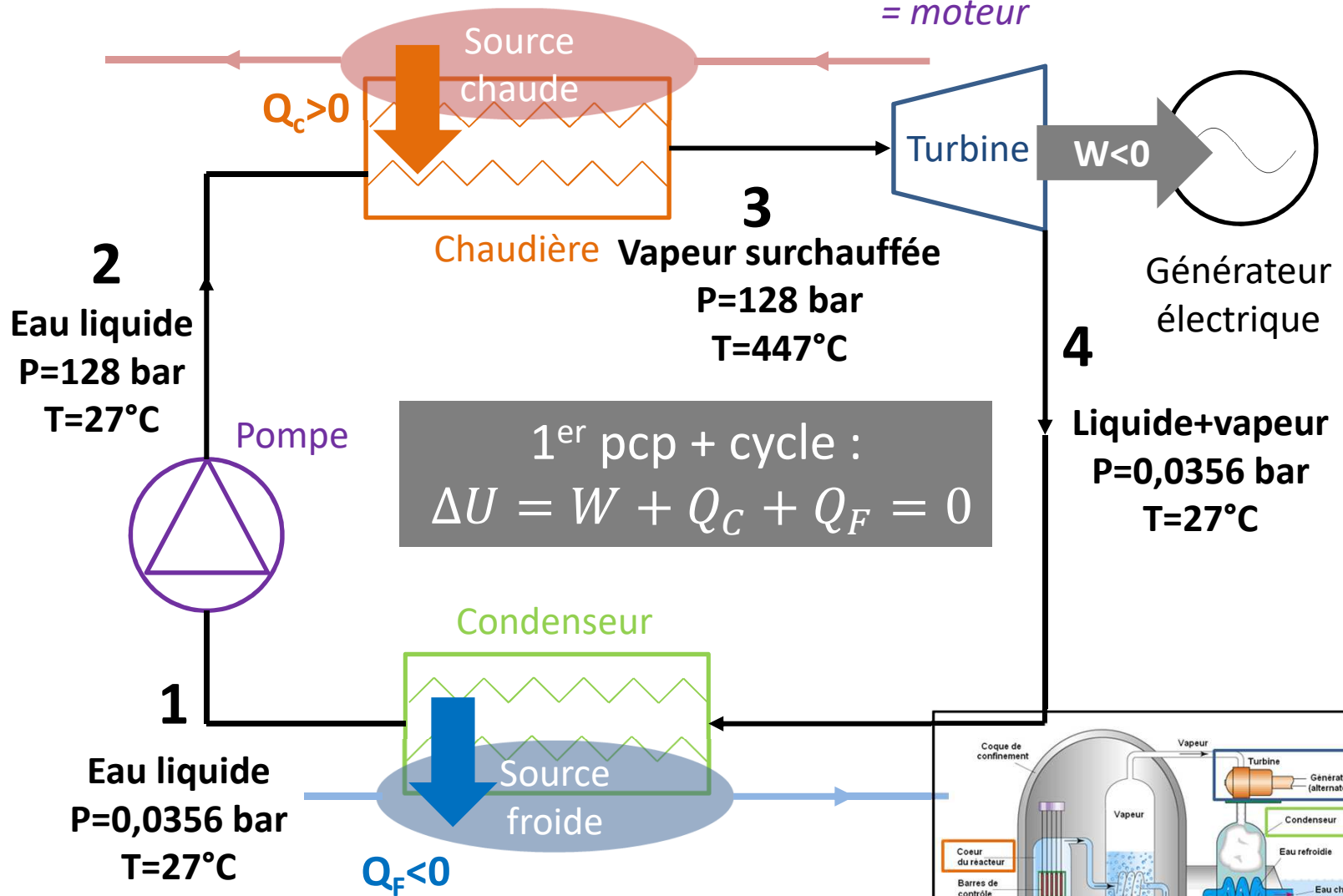


Nécessité d'un puits de chaleur à basse température (=source froide) pour rejeter la chaleur dont on ne peut plus rien faire (=chaleur fatale)



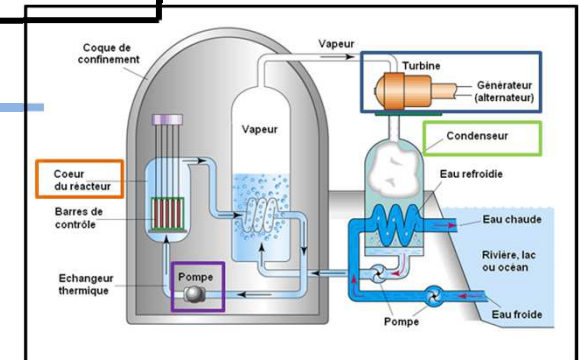
Le second principe et les machines thermiques

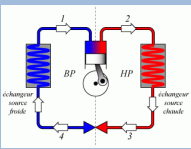
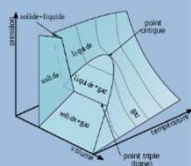
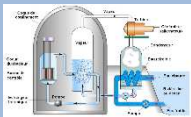
*Cas de la machine à vapeur
= moteur*



Fiche RM6

$$CoP = \frac{-W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} < 1$$





Le second principe et les machines thermiques

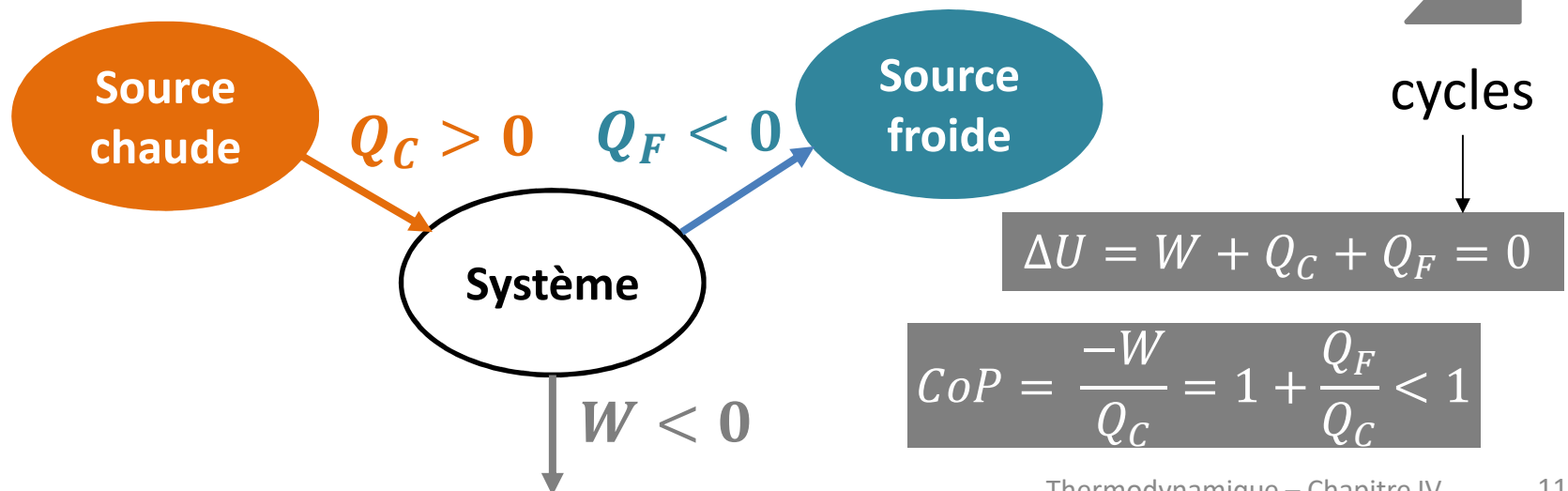
Moteurs automobiles et aéronautiques : vidange de l'air qui sert de fluide de travail car mélangé aux produits de combustion
Zone de refroidissement = atmosphère

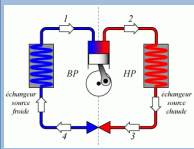
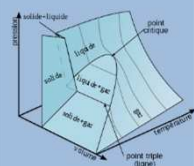
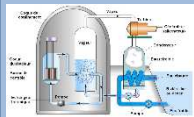
Second principe appliqué aux moteurs :

Aucun moteur ne peut transformer continûment de la chaleur en travail à partir d'une seule source de chaleur

Tous les moteurs rejettent de la chaleur à plus faible température

Le fonctionnement en continu d'un moteur thermique nécessite deux réservoirs de chaleur, chacun de température différente : **machine ditherme**



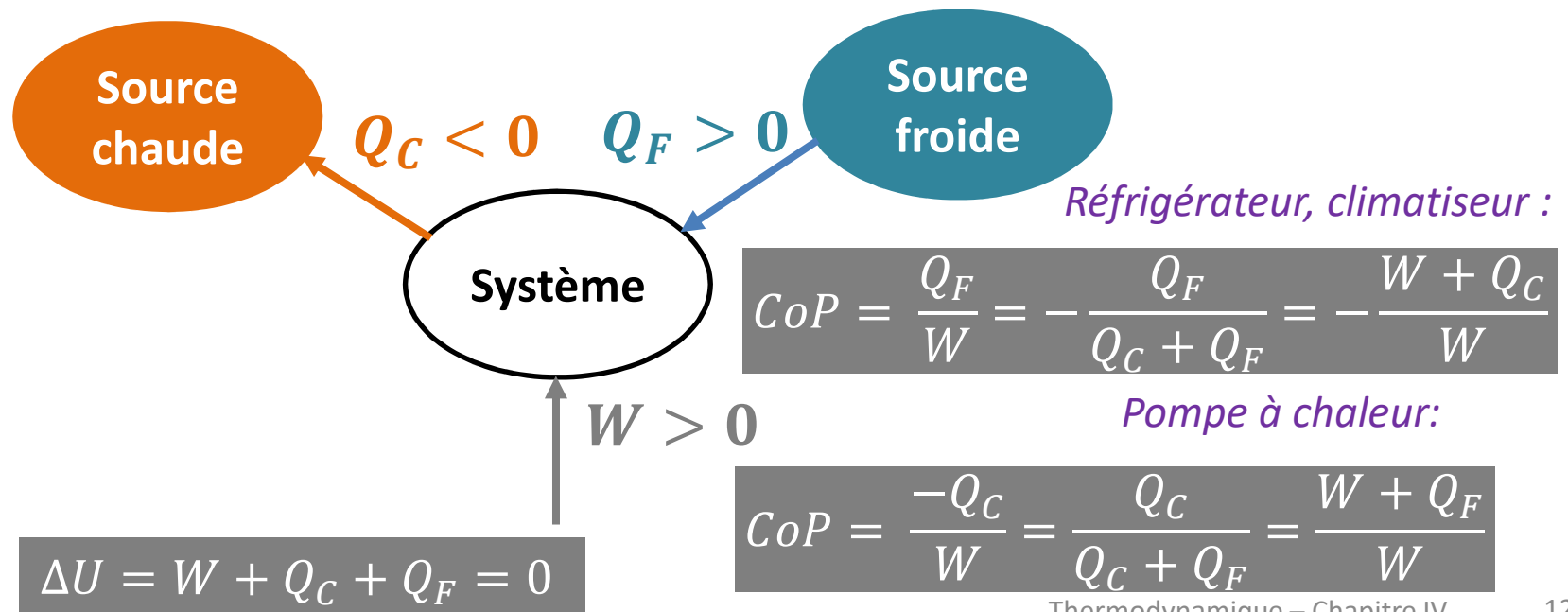


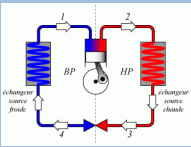
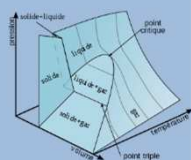
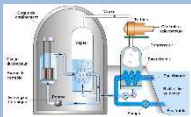
Le second principe et les machines thermiques

- ❖ Le même raisonnement s'applique aux *machines frigorifiques* conçues pour **absorber de la chaleur à basse température** (réfrigérateurs, climatiseurs et pompes à chaleur) : une fois que la chaleur a été captée dans le fluide à basse température (source froide), la seule façon **de rejeter à une température plus haute** est d'augmenter la température du fluide, ce qui **nécessite un travail de compression non nul**.

Second principe appliqué aux machines frigorifiques :

Toute machine transférant de la chaleur depuis un corps vers un autre de température plus haute **consomme** du travail





Le cycle de Carnot : concept de machine idéale (réversible, parfaite)

- ❖ Début du XIXème siècle : Sadi Carnot recherche la quantité maximale de travail qu'il est possible de générer à partir d'une quantité donnée de charbon, en faisant totalement abstraction des contraintes technologiques : **machine idéale** (ou réversible, ou parfaite)
- ❖ Elaboration du cycle de Carnot idéal : transformations d'un **système gazeux** soumis à deux températures : contraction et dilatation du gaz
 - Réversibles : différences de températures infinitésimales → **transferts de chaleur** avec sources chaude et froide **isothermes**
 - Réversibles : **changements de température** doivent se faire sans échange de chaleur → **adiabatiques**
- ❖ Cycle le moins inefficace qu'il soit possible d'effectuer, mais nécessité de transformations infiniment lentes : puissance infiniment faible !
- ❖ Irréalisable en pratique !

Les 4 étapes du cycle de Carnot d'un système gazeux

Détente isotherme

$$W_{2-3} = \int -P_{ext} dV = \int -P dV = \int \frac{-nRT}{V} dV = -nRT_C \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} = -nRT_C \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right) < 0$$

2

$$W_{2-3} = -Q_{2-3} = -Q_C$$

$$= nRT_C \ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right) < 0$$

$$\Delta U_{3-4} = W_{3-4} + Q_{3-4}$$

$$= W_{3-4}$$

$$= n\bar{C}_V(T_F - T_C)$$

Compression
adiabatique
réversible

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} + Q_{1-2}$$

$$= W_{1-2}$$

$$= n\bar{C}_V(T_C - T_F)$$

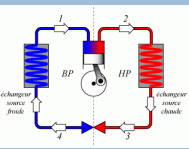
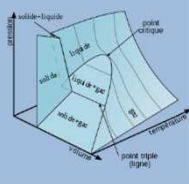
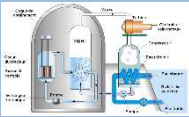
Détente
adiabatique
réversible

$$\Delta U_{4-1} = 0$$

$$W_{4-1} = -Q_{4-1} = -Q_F$$

$$= nRT_F \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right) > 0$$

Compression
isotherme

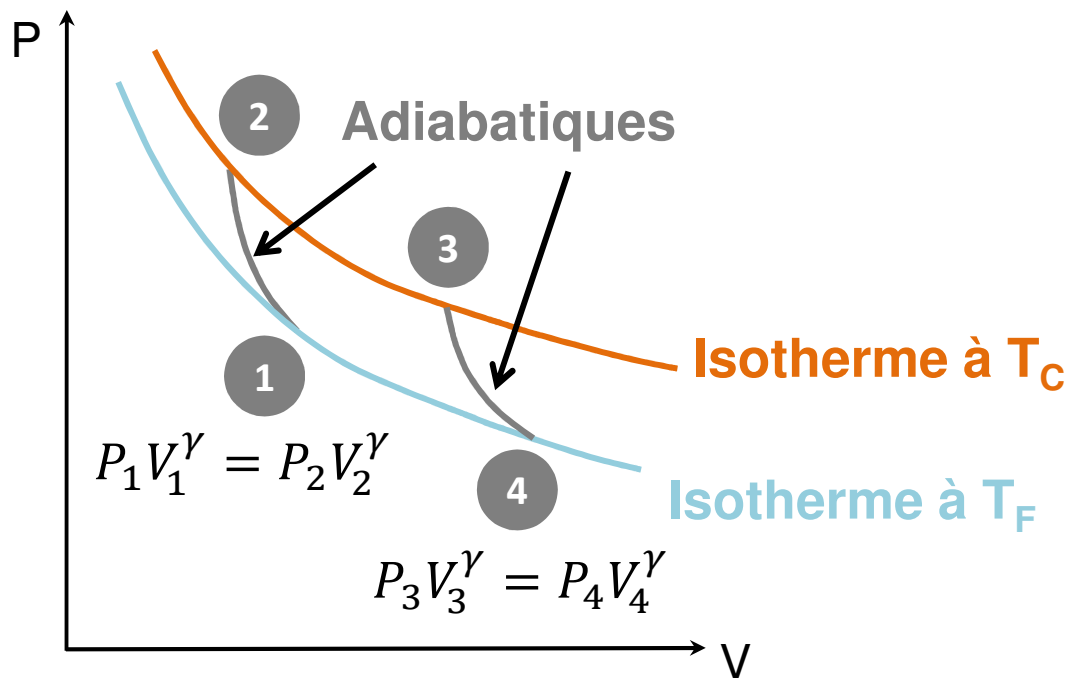


Le cycle de Carnot : représentation en coordonnées de Clapeyron

Isotherme rév : $P \cdot V = cte \Rightarrow \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$

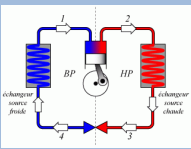
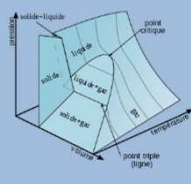
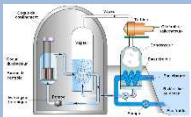
Adiabatique rév : $P \cdot V^\gamma = cte' \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}$

$\Rightarrow |pente\ adiabatique| > |pente\ isotherme|$

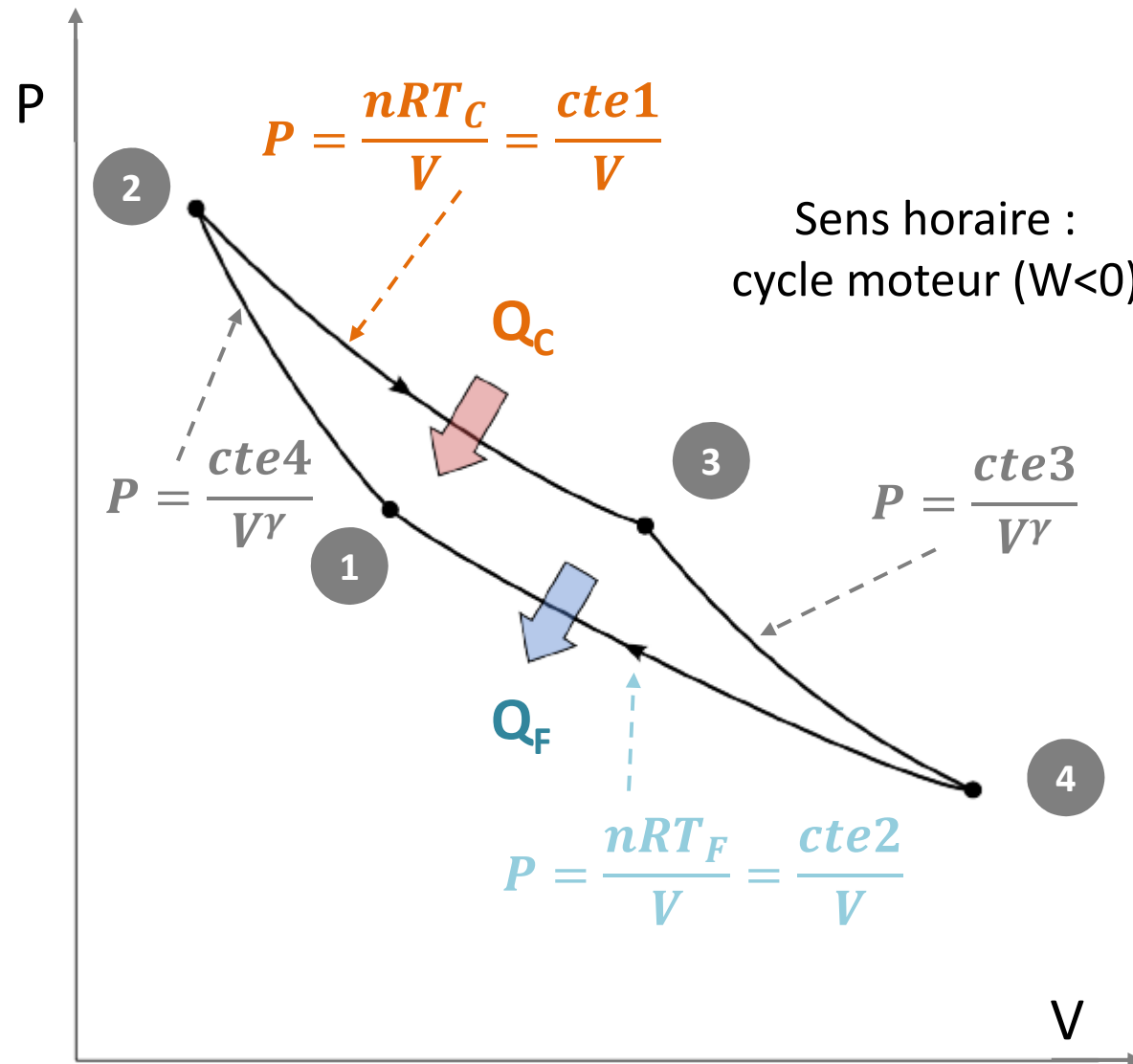


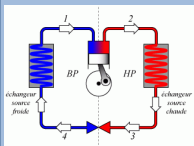
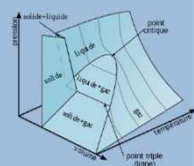
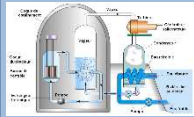
$$P = \frac{nRT_c}{V} = \frac{cte1}{V}$$

$$P = \frac{nRT_f}{V} = \frac{cte2}{V}$$



Le cycle de Carnot : représentation en coordonnées de Clapeyron





Le cycle de Carnot : coefficient de performance

$$W_{tot} = n\overline{C}_V(T_c - T_F) + nRT_C \ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right) + n\overline{C}_V(T_F - T_C) + nRT_F \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right)$$

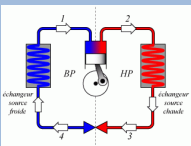
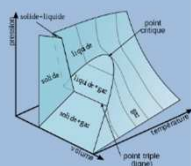
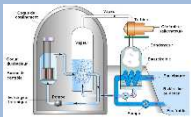
$$Q_C = -nRT_C \ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right) \quad Q_F = -nRT_F \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right)$$

$$T_F V_1^{\gamma-1} = T_C V_2^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_C V_3^{\gamma-1} = T_F V_4^{\gamma-1}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{T_F V_1^{\gamma-1}}{T_F V_4^{\gamma-1}} = \frac{T_C V_2^{\gamma-1}}{T_C V_3^{\gamma-1}} \quad \text{soit} \quad \frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$$

$$CoP = \frac{-W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} \quad \longrightarrow \quad CoP_{idéal} = 1 + \frac{nRT_F \ln(V_4/V_1)}{nRT_C \ln(V_2/V_3)}$$

$$CoP_{idéal} = \frac{-W}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

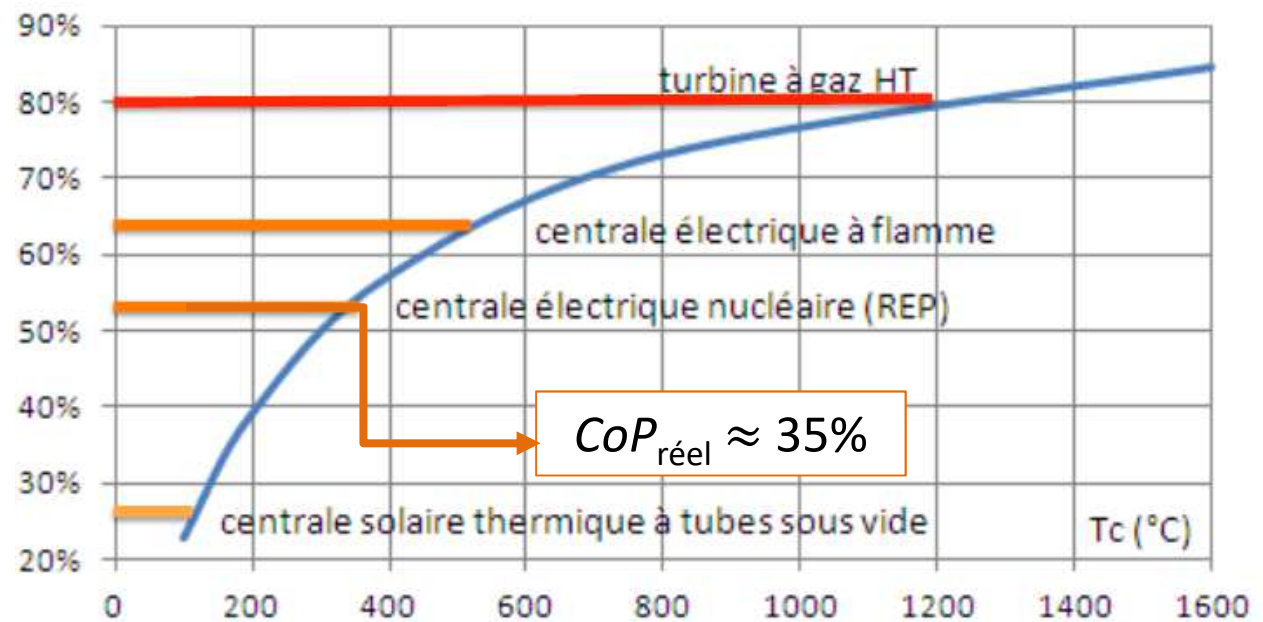


Le cycle de Carnot : coefficient de performance « cas idéal »

$$CoP_{idéal} = \frac{-W}{Q_F} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Ne dépend ni de la nature de la machine, ni des fluides utilisés pour la faire fonctionner, mais uniquement de T_C et T_F

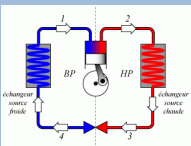
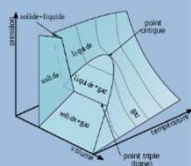
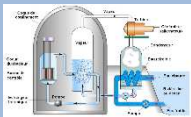
Evolution du **coefficient de performance (idéal) de Carnot** lorsque la température de la source chaude passe de 50 à 1600 °C, la température de la source froide étant égale à 15 °C :



$CoP_{réel} < CoP_{idéal}$

car irréversibilités

<https://www.fun-mooc.fr/courses/ENSMP/76001S02/session02/about>

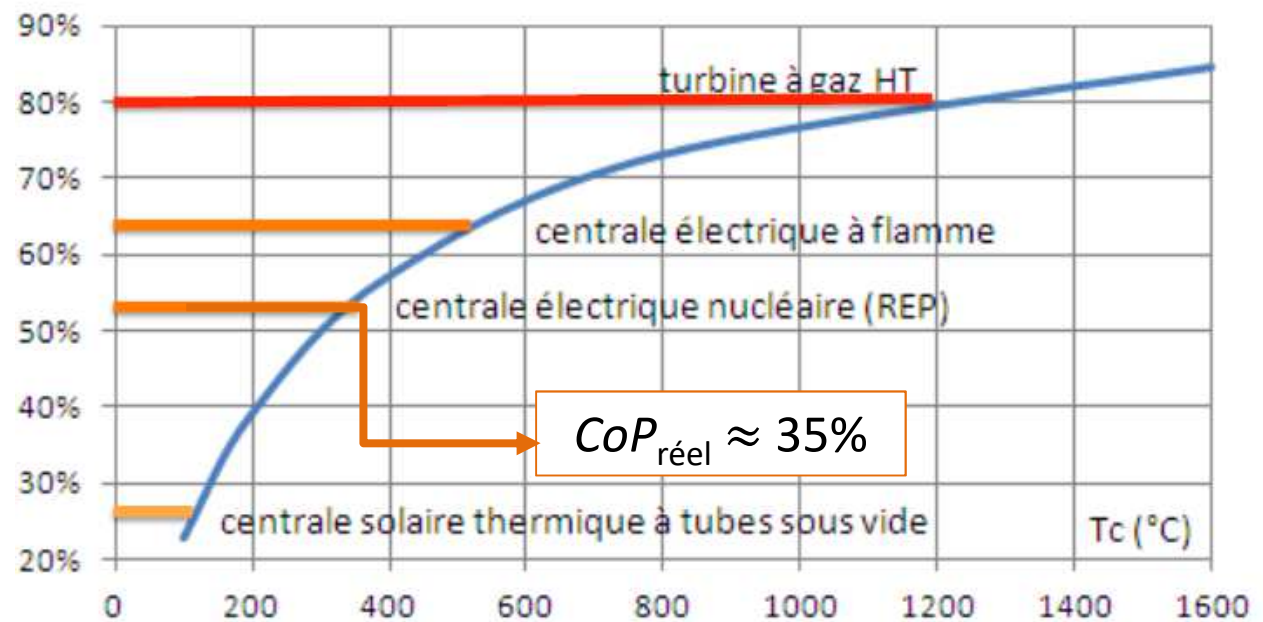


Le cycle de Carnot : coefficient de performance « cas idéal »

$$CoP_{idéal} = \frac{-W}{Q_F} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Ne dépend pas des fluides utilisés mais uniquement de T_C et T_F

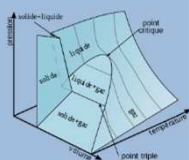
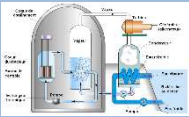
Evolution du **coefficient de performance (idéal) de Carnot** lorsque la température de la source chaude passe de 50 à 1600 °C, la température de la source froide étant égale à 15 °C :



$CoP_{réel} < CoP_{idéal}$

car irréversibilités

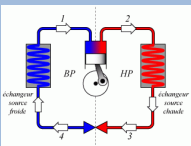
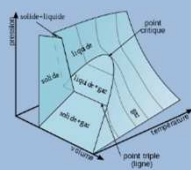
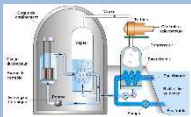
<https://www.fun-mooc.fr/courses/ENSMP/76001S02/session02/about>



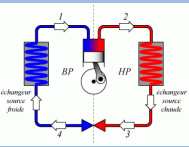
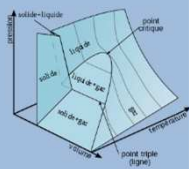
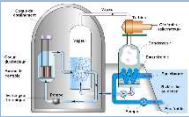
Irréversibilités

- ❖ Dans les convertisseurs d'énergie, la notion d'irréversibilité est directement associée à celle de pertes dues aux dissipations « parasites » d'énergie impossible à supprimer. On peut définir l'**irréversibilité** comme **l'impossibilité pour un système de revenir à un état antérieur** : les transformations qu'il a subies ne peuvent pas être inversées.
- ❖ Deux sources d'irréversibilité :
 - Transferts de chaleur entre deux corps de températures différentes
 - Existence de **pertes**, généralement dues à **des chocs**, à la **viscosité** ou des **frottements**, que l'on n'arrive jamais à complètement supprimer malgré tous les efforts que l'on peut faire. On dit qu'une partie de l'énergie initiale est « dégradée » ou « dissipée » sous forme de chaleur.
- ❖ Pour tenir compte des irréversibilités, on **distingue** généralement les **machines dites parfaites** (ex. la machine idéale de Carnot) des machines **dites réelles**. Les machines parfaites sont celles dans lesquelles il n'y aurait aucun frottement ou choc (irréalisable en pratique), tandis que les machines réelles sont celles que l'on est capable de fabriquer et dans lesquelles on ne peut éviter ce type de pertes.

$$\text{Rendement thermodynamique} = \frac{CoP_{réel}}{CoP_{idéal}} < 1$$

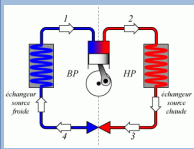
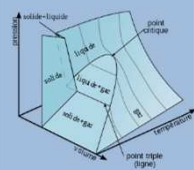
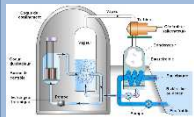


L'entropie



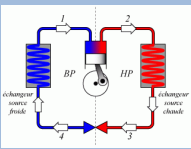
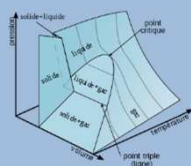
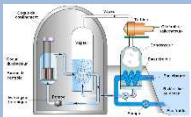
Intérêt de l'entropie

- ❖ La **quantification de l'énergie échangée** au cours d'une transformation (c'est-à-dire l'application du premier principe) **n'est pas suffisante** pour déterminer ce qu'il est possible de réaliser ou non.
- ❖ L'**entropie** a été pensée pour **prédire de façon absolue et quantitative le sens dans lequel l'énergie peut ou ne peut pas être transformée**.
- ❖ C'est un **outil mathématique** permettant de **calculer le sens d'une évolution** c'est-à-dire de prédire laquelle de deux situations séparées dans le temps doit avoir lieu avant l'autre.



Définition de l'entropie

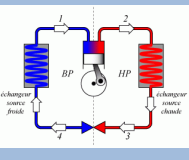
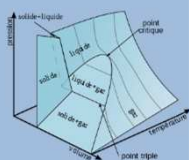
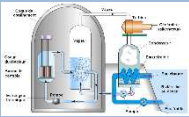
- ❖ L'entropie ($\epsilon\nu\tau\rho\omega\pi\eta$ = changer de direction) est une **propriété** physique qui **caractérise l'état du système** (au même titre que le volume, la température ou la pression, à la différence près qu'il n'existe pas d'appareil pouvant la mesurer). Elle se calcule. C'est une **grandeur extensive**.
- ❖ On la note **S**



Définition de l'entropie

- ❖ L'entropie (εντροπη = changer de direction) est une **propriété** physique qui **caractérise l'état du système** (au même titre que le volume, la température ou la pression, à la différence près qu'il n'existe pas d'appareil pouvant la mesurer). Elle se calcule. C'est une **grandeur extensive**.
- ❖ On la note **S**, son unité est J/K
- ❖ Lorsqu'un système subit une **transformation réversible (idéale)** qui l'amène d'un état A à un état B, son entropie varie selon :

$$\Delta S_{\text{rév}} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév}}$$



Définition de l'entropie

- ❖ L'entropie (εντροπη = changer de direction) est une **propriété** physique qui **caractérise l'état du système** (au même titre que le volume, la température ou la pression, à la différence près qu'il n'existe pas d'appareil pouvant la mesurer). Elle se calcule. C'est une **grandeur extensive**. C'est une fonction d'état.
- ❖ On la note **S**, son unité est J/K
- ❖ Lorsqu'un système subit une **transformation réversible (idéale)** qui l'amène d'un état A à un état B, son entropie varie selon :

$$\Delta S_{\text{rév}} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév}}$$

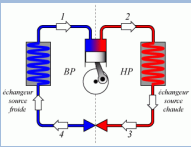
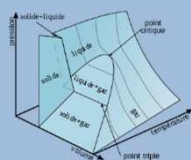
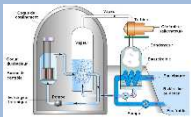
- ❖ Pour une évolution infinitésimale :

Poly – Fiche O13

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév}}$$

ou

$$\delta Q_{\text{rév}} = T dS$$



Comment calculer la variation d'entropie pour une transformation **réelle** d'un système?

- ❖ Lorsqu'un système subit une transformation réelle (irréversible) entre deux états A et B, on peut toujours **imaginer une transformation idéale (réversible)** qui fait évoluer le système **entre les deux mêmes états A et B** (il suffit que le travail soit échangé de façon infiniment lente et que la chaleur soit échangée avec une différence de température infinitésimale). Les deux états A et B étant identiques dans les deux cas et l'énergie interne et l'enthalpie étant des fonctions d'état, on peut écrire :

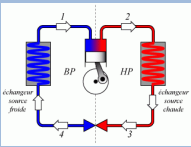
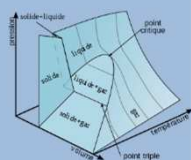
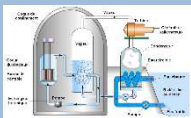
$$dU_{\text{rév}}^{A-B} = dU_{\text{irrév}}^{A-B} = \delta Q_{\text{irrév}} + \delta W_{\text{irrév}} = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} = TdS - PdV$$

! $\delta Q_{\text{irrév}} \neq \delta Q_{\text{rév}}$ et $\delta W_{\text{irrév}} \neq \delta W_{\text{rév}}$

$$\begin{aligned} dH_{\text{rév}}^{A-B} &= dH_{\text{irrév}}^{A-B} = \delta Q_{\text{irrév}} + \delta W_{\text{irrév}} + d(PV) \\ &= \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP \end{aligned}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{dH - VdP}{T}$$



Comment calculer la variation d'entropie pour une transformation **réelle** d'un système?

- ❖ Lorsqu'un système subit une transformation réelle (irréversible) entre deux états A et B, on peut toujours **imaginer une transformation idéale (réversible)** qui fait évoluer le système **entre les deux mêmes états A et B** (il suffit que le travail soit échangé de façon infiniment lente et que la chaleur soit échangée avec une différence de température infinitésimale). Les deux états A et B étant identiques dans les deux cas et l'énergie interne et l'enthalpie étant des fonctions d'état, on peut écrire :

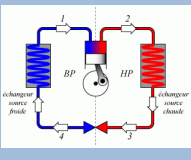
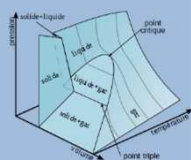
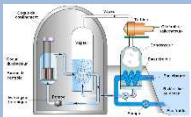
$$dU_{\text{rév}}^{A-B} = dU_{\text{irrév}}^{A-B} = \delta Q_{\text{irrév}} + \delta W_{\text{irrév}} = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} = TdS - PdV$$

! $\delta Q_{\text{irrév}} \neq \delta Q_{\text{rév}}$ et $\delta W_{\text{irrév}} \neq \delta W_{\text{rév}}$

$$\begin{aligned} dH_{\text{rév}}^{A-B} &= dH_{\text{irrév}}^{A-B} = \delta Q_{\text{irrév}} + \delta W_{\text{irrév}} + d(PV) \\ &= \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP \end{aligned}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{dH - VdP}{T}$$



Calcul de la variation d'entropie pour une transformation **réelle** d'un système

- ❖ **Exemple 1** : variation d'entropie de n moles de **gaz parfait** détendu **brutalement** (donc irréversible) de l'état A vers l'état B contre la pression extérieure constante P_{ext}

Gaz parfait : $dU = n\bar{C}_V dT$ et $dH = n\bar{C}_P dT$

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} = n\bar{C}_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \Delta S = n\bar{C}_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$dS = \frac{dH - VdP}{T} = n\bar{C}_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad \Delta S = n\bar{C}_P \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{P_B}{P_A}$$

La variation d'entropie ne dépend finalement que des états initial et final et pas du chemin suivi (**irréversible** dans ce cas).

$$\text{Mais : } W_{irr\acute{e}v} = -P_{ext}(V_B - V_A)$$

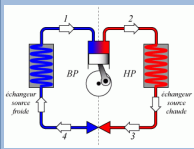
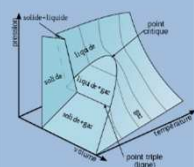
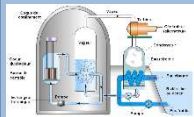
$$\text{Et : } Q_{irr\acute{e}v} = \Delta U - W_{irr\acute{e}v} = n\bar{C}_V(T_B - T_A) + P_{ext}(V_B - V_A)$$

Si la transformation de l'état A vers l'état B était réalisée de façon réversible?

$$\Delta U_{r\acute{e}v} = \Delta U_{irr\acute{e}v}$$

$$W_{r\acute{e}v} = \int_A^B -PdV \neq W_{irr\acute{e}v}$$

$$Q_{r\acute{e}v} = \int_A^B TdS = \Delta U - W_{r\acute{e}v} \neq Q_{irr\acute{e}v}$$



Calcul de la variation d'entropie pour une transformation réelle d'un système

Exemple 2 : variation d'entropie lors de la **compression adiabatique brutale** (donc irréversible) de n moles de gaz parfait d'un état A à un état B

Gaz parfait : $dU = n\bar{C}_V dT$ et $dH = n\bar{C}_P dT$

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} = n\bar{C}_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \Delta S = n\bar{C}_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$dS = \frac{dH - VdP}{T} = n\bar{C}_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad \Delta S = n\bar{C}_P \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{P_B}{P_A}$$

$$W_{irr\acute{e}v} = -P_B(V_B - V_A) \neq \left(\int_A^B -PdV = W_{r\acute{e}v} \right)$$

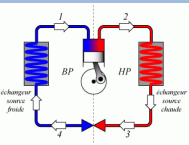
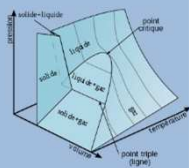
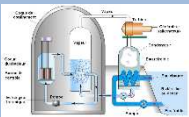
$$Q_{irr\acute{e}v} = 0 \text{ car adiabatique} \neq \left(\int_A^B TdS = Q_{r\acute{e}v} \right)$$

Si la transformation de l'état A vers l'état B était réalisée de façon réversible?

$$\Delta U_{r\acute{e}v} = \Delta U_{irr\acute{e}v} \quad W_{r\acute{e}v} = \int_A^B -PdV \neq W_{irr\acute{e}v}$$

$$Q_{r\acute{e}v} = \int_A^B TdS = \Delta U - W_{r\acute{e}v} \neq Q_{irr\acute{e}v}$$

Ceci veut dire que si on allait du même point A au même point B mais de façon réversible, alors la chaleur échangée ne serait pas nulle

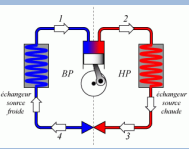
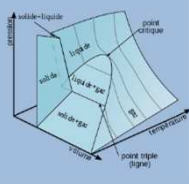
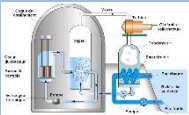


Calcul de la variation d'entropie pour une transformation réelle d'un système

❖ Exemple 3 : compression adiabatique **réversible** de n moles de gaz parfait

$$\delta Q_{\text{rév}} = 0 = TdS \quad \text{donc} \quad dS = 0 \quad \text{isentropique}$$

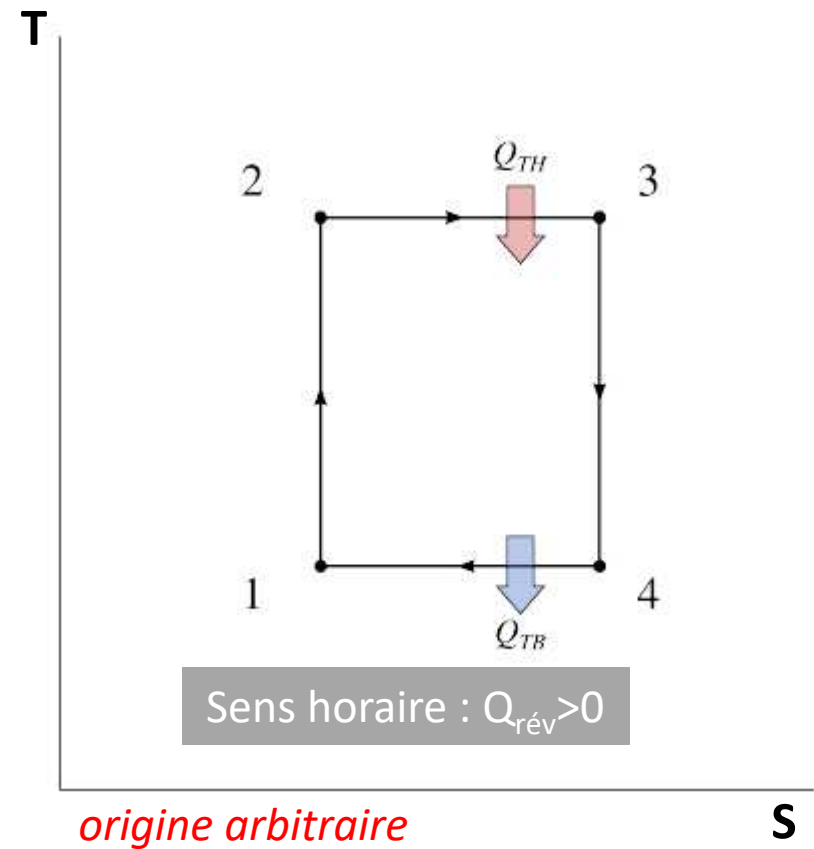
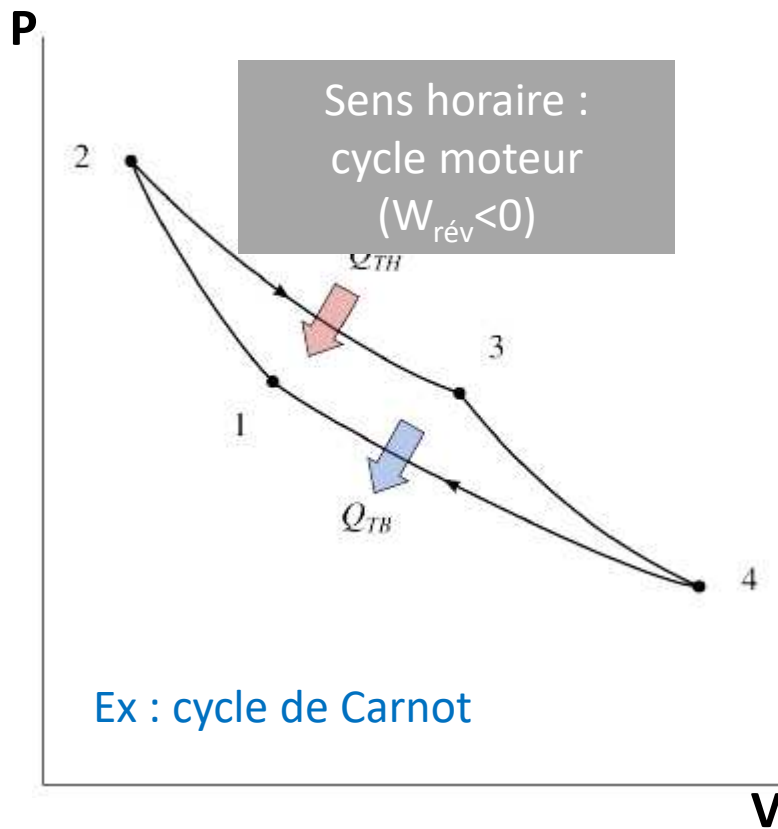
$$\Delta S = 0$$

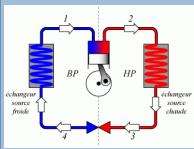
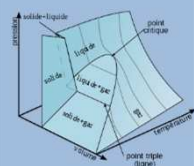
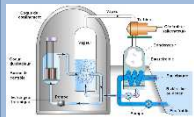


Analogie entropie-volume

$$W_{\text{rév}}^{A-B} = - \int_A^B P dV$$

$$Q_{\text{rév}}^{A-B} = \int_A^B T dS$$





Prédiction du sens des transformations

Poly – Fiche O8

❖ Irréversibilités lors des transferts de chaleur :

Postulats : δQ défini par rapport à B

: pas d'échange avec extérieur de {A et B} : système isolé

δQ infiniment petit donc T_A homogène et la perte de chaleur se fait réversiblement :

$$dS_A = \frac{\delta Q_A}{T_A} = -\frac{\delta Q}{T_A}$$

De même, δQ infiniment petit donc T_B homogène et le gain de chaleur se fait réversiblement :

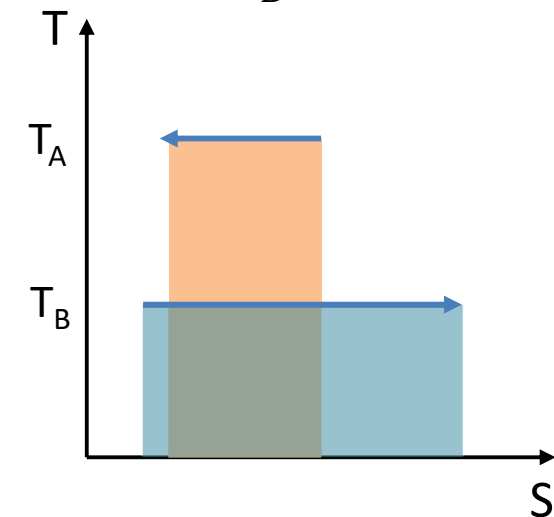
$$dS_B = \frac{\delta Q}{T_B}$$

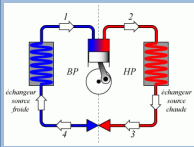
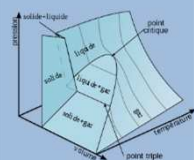
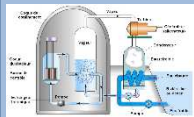
En revanche, la température du système entier [A+B] n'est pas du tout homogène et son évolution interne est **irréversible**. La variation de ce système qui ne reçoit pas d'énergie de l'extérieur (**isolé**) est la somme de celle de ses constituants :

$$dS_{[A+B]} = \frac{\delta Q}{T_B} - \frac{\delta Q}{T_A} > 0 \quad \text{création d'entropie}$$



$$T_A > T_B$$





Le second principe et l'entropie

Lorsqu'un **système isolé énergétiquement** évolue, son entropie S varie de telle façon que $\Delta S_{\text{système isolé}} \geq 0$.

Le système isolé (c'est-à-dire qui n'échange aucune énergie ni matière) s'apparente à ce qu'on a défini comme l'univers

Système σ + milieu extérieur σ_1 = **univers (isolé)**

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{\sigma_1}$$

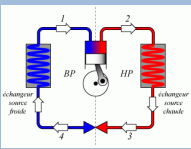
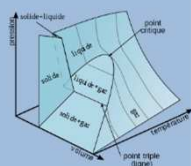
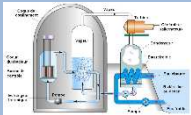
Transformation réversible (idéale) de σ : $\Delta S_{\text{univers}} = 0$

Transformation irréversible (réelle) de σ : $\Delta S_{\text{univers}} > 0$

Si σ_1 est une source de température (T constante)

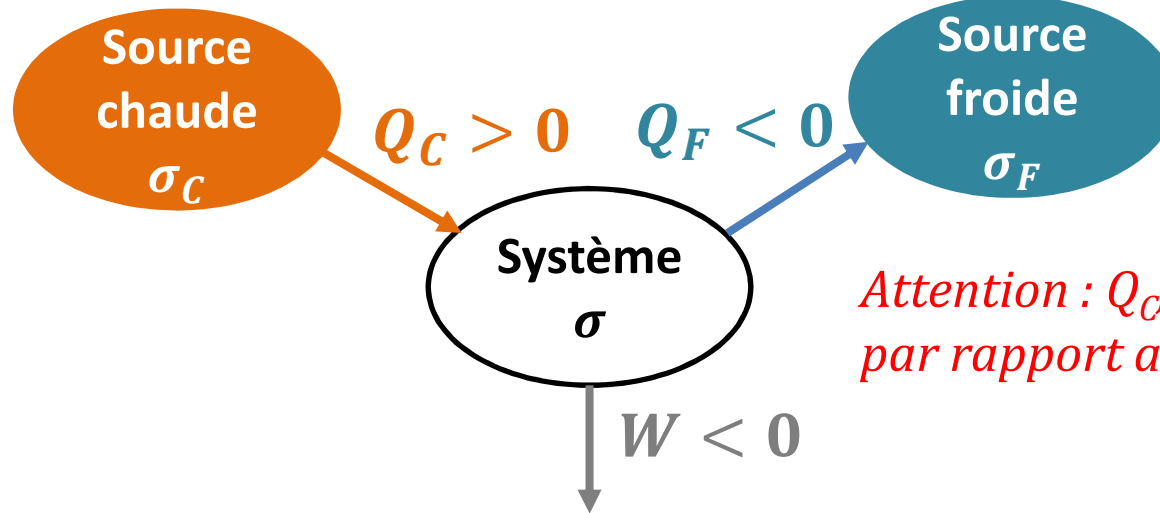
Poly – Fiche O13

$$\Delta S_{\sigma_1} = \frac{Q_{\sigma_1}}{T_{\sigma_1}}$$



Application des deux principes aux machines thermiques

Moteur



Attention : Q_C , Q_F , W sont définis par rapport au système σ

1^{er} principe : $\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0$ (cycle) $CoP = \frac{-W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$

2nd principe : $\Delta S_{univers} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{\sigma_C} + \Delta S_{\sigma_F}$

Cycles : $\Delta U = 0$ et $\Delta S_{\sigma} = 0$

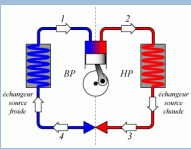
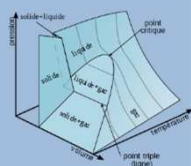
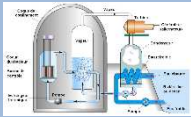
Q_C et Q_F référencées par rapport au système σ ,
donc $\Delta S_{\sigma_C} = \frac{Q_{SC}}{T_C} = -\frac{Q_C}{T_C}$ et $\Delta S_{\sigma_F} = \frac{Q_{SF}}{T_F} = -\frac{Q_F}{T_F}$

Fonctionnement idéal ou réversible :

$\Delta S_{univers} = 0$

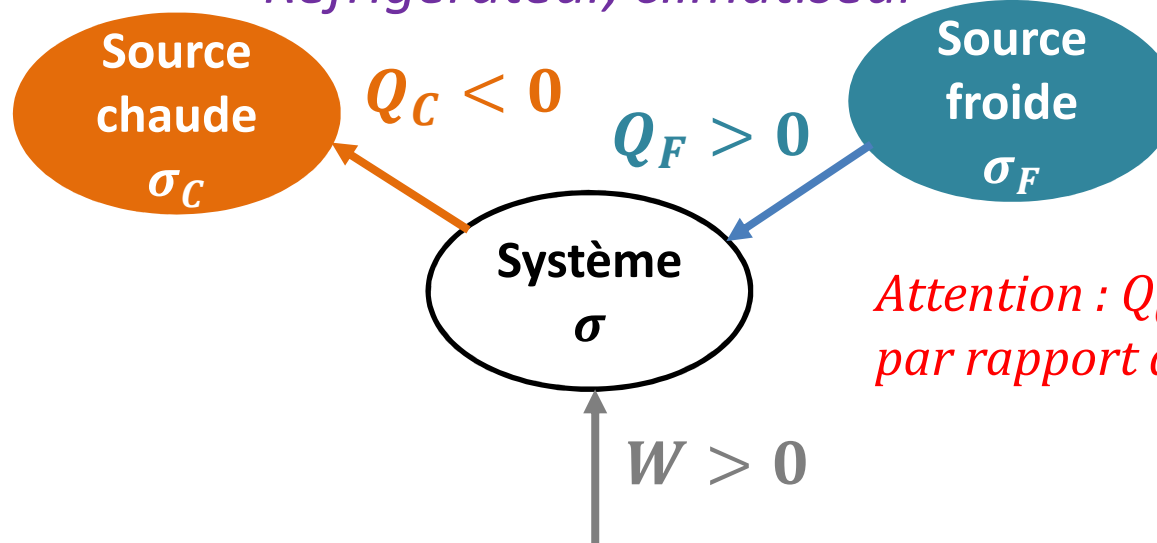
$-\frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_F}{T_F} = 0$

$CoP_{idéal} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$



Application des deux principes aux machines thermiques

Réfrigérateur, climatiseur



Attention : Q_C , Q_F , W sont définis par rapport au système σ

1^{er} principe : $\Delta U = W + Q_C + Q_F$

2nd principe : $\Delta S_{univers} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{\sigma_C} + \Delta S_{\sigma_F}$

Cycles : $\Delta U = 0$ et $\Delta S_{\sigma} = 0$

Q_C et Q_F référencées par rapport au système σ ,
donc $\Delta S_{\sigma_C} = \frac{Q_{SC}}{T_C} = -\frac{Q_C}{T_C}$ et $\Delta S_{\sigma_F} = \frac{Q_{SF}}{T_F} = -\frac{Q_F}{T_F}$

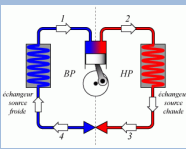
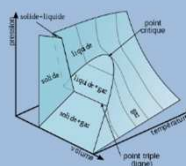
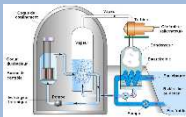
Fonctionnement idéal ou réversible :

$$\Delta S_{univers} = 0$$

$$CoP = \frac{Q_F}{W} = -\frac{Q_F}{Q_C + Q_F}$$

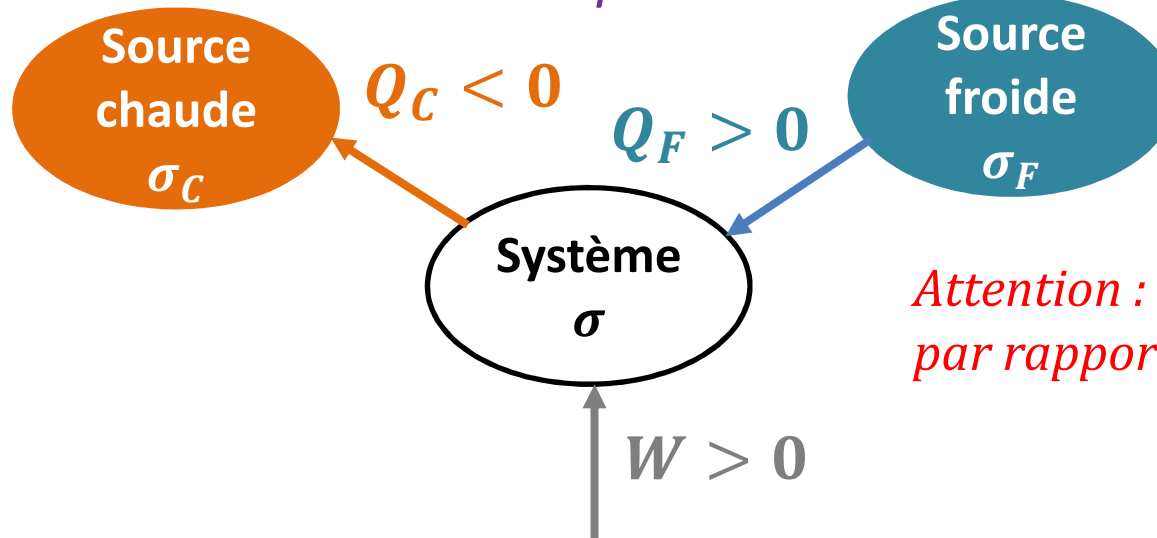
$$-\frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

$$CoP_{idéal} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$



Application des deux principes aux machines thermiques

Pompe à chaleur



Attention : Q_C , Q_F , W sont définis par rapport au système σ

1^{er} principe : $\Delta U = W + Q_C + Q_F$

2nd principe : $\Delta S_{univers} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{\sigma_C} + \Delta S_{\sigma_F}$

Cycles : $\Delta U = 0$ et $\Delta S_{\sigma} = 0$

Q_C et Q_F référencées par rapport au système σ ,
donc $\Delta S_{\sigma_C} = \frac{Q_{SC}}{T_C} = -\frac{Q_C}{T_C}$ et $\Delta S_{\sigma_F} = \frac{Q_{SF}}{T_F} = -\frac{Q_F}{T_F}$

Fonctionnement idéal ou réversible :

$$\Delta S_{univers} = 0$$

$$CoP = \frac{-Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_C + Q_F}$$

$$-\frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

$$CoP_{idéal} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$