

---

## Second principe de la thermodynamique

---

### Table des matières

<b>1</b>	<b>Second principe - Entropie</b>	<b>2</b>
1.1	Enoncé du second principe . . . . .	2
1.2	Première expression de l'entropie . . . . .	3
1.2.1	Première identité thermodynamique . . . . .	3
1.2.2	Seconde identité thermodynamique . . . . .	4
1.3	Diverses formes dérivées du 2 <sup>d</sup> principe . . . . .	4
1.3.1	Cas d'une transformation réversible . . . . .	4
1.3.2	Cas d'une transformation quelconque . . . . .	4
1.3.3	Cas d'une transformation polytherme . . . . .	6
1.3.4	Cas d'une transformation cyclique . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Applications du 2<sup>d</sup> principe</b>	<b>7</b>
2.1	Etat condensé . . . . .	7
2.1.1	Entropie d'une phase condensée . . . . .	7
2.1.2	Contact thermique entre deux solides . . . . .	7
2.2	Gaz parfait . . . . .	8
2.2.1	Entropie du gaz parfait . . . . .	8
2.2.2	Evolution isentropique du gaz parfait . . . . .	9
2.2.3	Evolution isotherme réversible du gaz parfait . . . . .	10
2.2.4	Evolution monotherme monobare irréversible du gaz parfait . . . . .	10
2.3	Détente dans les gaz . . . . .	12
2.3.1	Détente de Joule-Gay-Lussac . . . . .	12
2.3.2	Détente de Joule-Kelvin . . . . .	12
2.4	Troisième principe de la thermodynamique . . . . .	13

## Introduction

Le premier principe :

- ▶ ne permet pas de prévoir le sens d'évolution d'un système thermodynamique
- ▶ ne distingue pas entre le travail (transfert d'énergie macroscopique ordonnée) et la chaleur (transfert d'énergie microscopique désordonnée) .

## 1 Second principe - Entropie

### 1.1 Enoncé du second principe

**Enoncé** : Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive, non conservative, appelée **entropie** ( $S$ ), telle que sa variation entre deux dates successives  $t_1$  et  $t_2$  telle que  $t_2 > t_1$  s'écrive

$$\Delta S = S^e + S^c \text{ avec } S^c \geq 0$$

$S^e$  : entropie d'échange

$S^c$  : entropie de création

- L'entropie  $S$  est une fonction d'état :  $\Delta S = S_f - S_i$
- L'entropie d'un système isolé est une fonction croissante :  $\Delta S = S^c = S_f - S_i \geq 0$
- Le 2<sup>ème</sup> principe ne permet pas de conclure pour un système en contact avec l'extérieur
- L'entropie est une fonction extensive
- L'entropie de création a le même signe que le temps, il détermine physiquement la flèche du temps
- Pour un **système fermé thermiquement isolé** (pas de transfert thermique  $Q = 0$ )

$$\Delta S = S^c$$

- Pour un **système fermé thermiquement isolé** évoluant **réversiblement** de  $EI$  à  $EF$  :
  - ▶ sur le chemin  $EI \Rightarrow EF$  :  $\Delta S = S_f - S_i \geq 0$
  - ▶ sur le chemin  $EF \Rightarrow EI$  :  $\Delta S = S_i - S_f \geq 0$   
donc  $\Delta S = 0$  càd  $S_i = S_f$  donc  $\Delta S_{rev} = 0$

**Conclusion 1** : Pour une transformation réversible, l'entropie de création est nulle

$$S^c = 0 \text{ pour une transf réversible}$$

- **Remarque** : Les causes de production d'entropie sont les causes d'irréversibilité
  - ▶ Frottements
  - ▶ Diffusion : transfert de la matière
  - ▶ Inhomogénéité du système

**Conclusion 2 :** Pour un système fermé thermiquement isolé

- $\Delta S = S^c > 0$  pour une transformation irréversible
- $\Delta S = 0$  pour une transformation réversible

## 1.2 Première expression de l'entropie

### 1.2.1 Première identité thermodynamique

On choisit  $S$  et  $V$  comme paramètres d'état pour l'énergie interne  $U(S, V)$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

On définit :

- Température thermodynamique  $T_{th} = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$
- Pression thermodynamique  $P_{th} = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$

On obtient la première identité thermodynamique

$$dU = T_{th} dS - P_{th} dV$$

Considérons une transformation élémentaire réversible du système thermodynamique

1<sup>er</sup> principe :  $dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta Q_{rev} - P dV$  ( $P_{ext} = P$ )

supposons que la transformation soit adiabatique réversible :

$\delta Q_{rev} = 0$  (transf adiabatique)

$dS = 0$  (transf thermiquement isolé en évolution réversible)

$dU = -P_{th} dV = -P dV$  donc  $P_{th} = P$

- la température thermodynamique et cinétique s'identifie à la température en Kelvin  $T(K)$
- la pression thermodynamique s'identifie à la pression mécanique  $P_{th} = P$

La première identité thermodynamique s'écrit sous la forme

$$dU = T dS - P dV$$

#### • Transformation isochore réversible

$dU_V = \delta Q_{rev} = T dS$

$$dS = \delta S^e = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

donc l'entropie est lié au transfert thermique et non transfert mécanique

- On peut écrire aussi

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

- $S(U, V)$  donc

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V ; \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

### 1.2.2 Seconde identité thermodynamique

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

## 1.3 Diverses formes dérivées du 2<sup>d</sup> principe

### 1.3.1 Cas d'une transformation réversible

- 1<sup>er</sup> principe :  $dU = \delta Q_{rev} - PdV$
- identité thermodynamique :  $dU = TdS - PdV$   
donc

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = S^e = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

- Le 2<sup>d</sup> principe distingue entre travail et énergie thermique (Q) : un transfert thermique réversible provoque une variation d'entropie, tandis qu'un travail réversible laisse l'entropie invariante .
- Pour une transformation **adiabatique réversible**  
 $\delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \Rightarrow S = cte \Rightarrow S_f = S_i$

**Conclusion** : Une évolution adiabatique réversible est une évolution **isentropique**

$$S = cte; S_i = S_f$$

- **Remarque** : Pour une transformation adiabatique irréversible

$$\Delta S = S_f - S_i = S^c > 0$$

### 1.3.2 Cas d'une transformation quelconque

- Source de chaleur idéale

**Définition** : une source de chaleur idéale est un système indéformable (pas d'échange de travail) qui maintient sa température constante .

- **Thermostat** : est un système ou sa capacité calorifique est infini et sa température reste constante, il joue le rôle d'une source de chaleur idéale .
- **Idéale** : pas de dissipation de l'énergie à l'intérieur du système son évolution est totalement réversible  $S^c = 0$  .
- Pour une source de chaleur idéale :

$$dS = \delta S^e = \frac{\delta Q^e}{T_e}$$

$\delta Q^e$  : énergie thermique reçu de l'extérieur

$T_e$  : la température de la source

La température  $T_e$  reste constante au cours du temps . La variation d'entropie pour un thermostat est

$$\Delta S = \frac{Q_e}{T_e} = S^e$$

- Source de travail idéale

**Définition** : Une source de travail idéale est un système isolé thermiquement ou il n'y a aucune dissipation de l'énergie par frottement à l'intérieur du système . Son évolution est totalement réversible  $S^c = 0$  .

$$\Delta S = S^c = 0$$

- **Bilan entropique pour un système couplé avec l'extérieur**

Considérons une source (S) couplé avec une source de travail idéal et une source de chaleur idéale

La source (S) reçoit  $\delta Q$  de la source de chaleur et  $\delta W$  de la source de travail .

Considérons un système isolé  $\Sigma$  avec

$$\Sigma = S_1 \cup S_2 \cup S$$

L'entropie est une fonction extensive :

$$dS_{\Sigma} = dS_{S_1} + dS_{S_2} + dS_S$$

$$dS_{S_2} = 0 \text{ source de travail}$$

$$dS_{S_1} = \frac{\delta Q_e}{T_e}$$

$\delta Q_e$  : l'énergie thermique reçue par la source

$T_e$  : température de la source

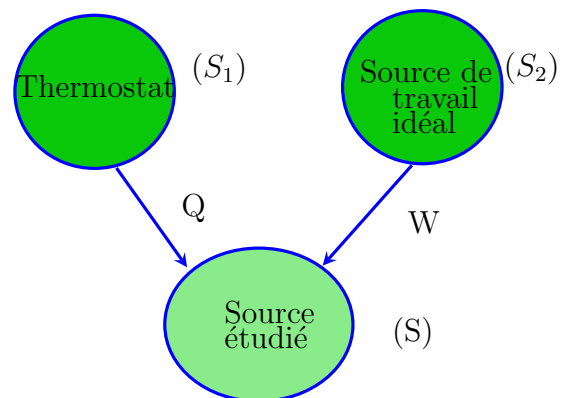
$\delta Q_e = -\delta Q$  (avec  $\delta Q$  l'énergie cédée à la source S) donc

$$dS_{S_1} = -\frac{\delta Q}{T_e}$$

$$dS_{\Sigma} = \delta S^c = dS - \frac{\delta Q}{T_e} \text{ avec } dS = dS_S$$

$$dS = \delta S^c + \frac{\delta Q}{T_e}$$

$$2^{\text{d}} \text{ principe } dS = \delta S^c + \frac{\delta Q}{T_e} \text{ donc}$$



$$\delta S^e = \frac{\delta Q}{T_e}$$

$\delta Q_e$  : énergie thermique reçue de l'extérieur

$T_e$  : température extérieure

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T_e}$$

**Conclusion** : la variation d'entropie vérifie

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T_e}$$

- Pour une transformation réversible

$$\Delta S = S^e = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T_e}, S^c = 0$$

- Pour une transformation irréversible

$$\Delta S = S^e + S^c$$

avec

$$S^e = \int_i^f \frac{\delta Q_{irrev}}{T_e} \text{ et } S^c > 0$$

### 1.3.3 Cas d'une transformation polytherme

Considérons un nombre fini de source 1, 2, 3...k, ...N aux températures  $T_{e1}, T_{e2}, \dots, T_{eN}$

$$\Delta S \geq \sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_{e_k}}$$

### 1.3.4 Cas d'une transformation cyclique

L'entropie est une fonction d'état :  $\Delta S_{cycle} = 0 = \Delta S_i^i$

- Pour un cycle monotherme :  $\Delta S_{cycle} = S^e + S^c = \frac{Q}{T_e} + S^c = 0$  avec  $S^c \geq 0$  donc

$$Q \leq 0$$

**Conclusion** : **Enoncé de Kelvin Thomson**

Un système fonctionnant de manière cyclique monotherme ,ne peut que recevoir du travail ( $W \geq 0$ ) et fournir de l'énergie thermique ( $Q \leq 0$ ).

**Autrement** : Un moteur monotherme n'existe pas .

## 2 Applications du 2<sup>d</sup> principe

### 2.1 Etat condensé

#### 2.1.1 Entropie d'une phase condensée

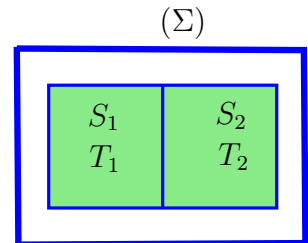
Pour un état condensé le volume  $V = cte$  donc  $dU = TdS \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} = C \frac{dT}{T}$   
 Entre deux états d'équilibre où  $C = cte$

$$S(T) = C \ln T + S_0$$

$$\Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I}$$

#### 2.1.2 Contact thermique entre deux solides

Considérons deux solides  $S_1$  et  $S_2$  de même capacité thermique  $C$ , de températures différentes  $T_1$  et  $T_2$  sont mis en contact. Le système global  $\Sigma$  constitué de  $S_1$  et  $S_2$  est isolé de l'extérieur par une paroi rigide athermane



- Température  $T_f$  d'équilibre thermique du système global  $(\Sigma)$ 
  - 1<sup>er</sup> principe :  $(\Sigma)$  isolé ( $W = 0, Q = 0$ ) donc  $\Delta U = W + Q = 0$
  - $U$  est une grandeur extensive  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$  avec
    - $\Delta U_1$  : variation de l'énergie interne de  $S_1$
    - $\Delta U_2$  : variation de l'énergie interne de  $S_2$
  - La capacité  $C$  reste pratiquement constante

$$\begin{aligned} \blacktriangleright \Delta U_1 &= \int_{T_1}^{T_f} C dT = C(T_f - T_1) \\ \blacktriangleright \Delta U_2 &= \int_{T_2}^{T_f} C dT = C(T_f - T_2) \end{aligned}$$

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

- Bilan entropique du système global  $\Sigma$

- Pour un état condensé :  $dS = C \frac{dT}{T}$ 
  - $\blacktriangleright \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} dS = \int_{T_1}^{T_f} C \frac{dT}{T} = C \ln \left( \frac{T_f}{T_1} \right)$
  - $\blacktriangleright \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} dS = \int_{T_2}^{T_f} C \frac{dT}{T} = C \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right)$
  - $\blacktriangleright \Delta S_\Sigma = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \left( \frac{T_f}{T_1} \right) + C \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right) = C \ln \left( \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right)$
  - $(\Sigma)$  est isolé :  $\delta Q_\Sigma = 0 \Rightarrow S_\Sigma^e = 0 \Rightarrow \Delta S_\Sigma = S_\Sigma^e$

$$\Delta S_\Sigma = S_\Sigma^e = C \ln \left( \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right)$$

- Pour une transformation réversible, la température  $T_2$  reste très voisine de  $T_1$  :

$$T_2 = T_1(1 + \varepsilon); \varepsilon \ll 1$$

$$S^c = C \ln \left( 1 + \frac{(T_2 - T_1)^2}{4T_1 T_2} \right) > 0$$

$$S^c = C \ln \left( 1 + \frac{T_1}{4T_2} \varepsilon^2 \right) \approx C \frac{T_1}{4T_2} \varepsilon^2$$

$$S^c \approx \frac{C}{4} \varepsilon^2$$

$S^c$  est infiniment petit du 2<sup>d</sup> ordre qui peut être négligé :  $S^c \approx 0 \Rightarrow$  évolution réversible du ( $\Sigma$ ) lorsque  $T_2 \approx T_1$

## 2.2 Gaz parfait

### 2.2.1 Entropie du gaz parfait

- Expression de  $S(V, T)$

► Identité thermodynamique :  $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$

► Equation du gaz parfait :  $PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$

► 1<sup>er</sup> Loi du Joule :  $dU = C_V dT = nC_{V,m} dT$

$$dS = n \left( C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$$

avec  $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$ . On suppose que  $\gamma$  est indépendant de  $T$  donc

$$dS = nR \left( \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$$

$$S(V, T) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(V_0, T_0)$$

$$S(V, T) = nC_{V,m} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(V_0, T_0)$$

- Expression de  $S(P, T)$

► 2<sup>d</sup> Identité thermodynamique :  $dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP$

► 2<sup>eme</sup> Loi de Joule :  $dH = C_p dT = nC_{p,m} dT$  avec  $C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

► Equation du gaz parfait :  $\frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$

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



$$dS = n \left( C_{p,m} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right)$$

$$S(P, T) = nR \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \right) + S(P_0, T_0)$$

$$S(P, T) = n \left( C_{p,m} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \right) + S(P_0, T_0)$$

• Expression de S(P,V)

►  $dS = nR \left( \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$

►  $PV = nRT \Rightarrow \ln P + \ln V = \ln(nR) + \ln T$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$$

►  $dS = nR \left( \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dP}{P} + \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dV}{V} + \frac{dV}{V} \right)$

$$dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \left( \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right)$$

$$dS = n \left( C_{V,m} \frac{dP}{P} + C_{P,m} \frac{dV}{V} \right)$$

$$S(P, T) = \frac{nR}{\gamma - 1} \left( \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) + \gamma \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \right) + S(P_0, V_0)$$

$$S(P, V) = nC_{V,m} \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) + nC_{P,m} \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(P_0, V_0)$$

### 2.2.2 Evolution isentropique du gaz parfait

Considérons  $n$  moles de gaz parfait de capacité calorifique molaire supposée constante subissant une transformation isentropique entre deux états  $(P_1, V_1, T_1)$  et  $(P_2, V_2, T_2)$ .

- Une transformation isentropique :  $S = cte \Rightarrow S_1 = S_2$

$$\frac{nR}{\gamma - 1} \left( \ln \left( \frac{P_1}{P_0} \right) + \gamma \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \right) + S(P_0, V_0) = \frac{nR}{\gamma - 1} \left( \ln \left( \frac{P_2}{P_0} \right) + \gamma \ln \left( \frac{V_2}{V_0} \right) \right) + S(P_0, V_0)$$

$$\ln P_1 + \gamma \ln V_1 = \ln P_2 + \gamma \ln V_2 \Rightarrow \ln(P_1 V_1^\gamma) = \ln(P_2 V_2^\gamma)$$

$$P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma$$

C'est la loi de Laplace

►  $\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} \\ P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} \end{cases}$

$$\begin{cases} P_1 V_1^\gamma = P_1 V_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = nRT_1 \cdot V_1^{\gamma-1} \\ P_2 V_2^\gamma = P_2 V_2 \cdot V_2^{\gamma-1} = nRT_2 \cdot V_2^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1}$$

$$\begin{aligned}
 \blacktriangleright V_1 &= \frac{nRT_1}{P_1} \text{ et } V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} \\
 \begin{cases} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_1 (nR)^{\gamma-1} T_1^{\gamma-1} P_1^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} (nR)^{\gamma-1} \\ T_2 V_2^{\gamma-1} &= T_2 (nR)^{\gamma-1} T_2^{\gamma-1} P_2^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} (nR)^{\gamma-1} \end{cases} \\
 \boxed{T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} &= T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}}
 \end{aligned}$$

**Conclusion :** Au cours d'une évolution isentropique le gaz parfait suit la loi de Laplace

$$\boxed{PV^\gamma = cte; TV^{\gamma-1} = cte; T^\gamma P^{1-\gamma} = cte}$$

### 2.2.3 Evolution isotherme réversible du gaz parfait

Considérons  $n$  moles de gaz parfait subissant une transformation isotherme  $T = cte$  entre l'état initial  $I$  et l'état final  $F$ .

$$\blacktriangleright \Delta S = \int_I^F \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_I^F \frac{dU + PdV}{T} = \int_I^F nR \frac{dV}{V} \quad (\text{gp } dU = 0 \text{ et } T_I = T_F)$$

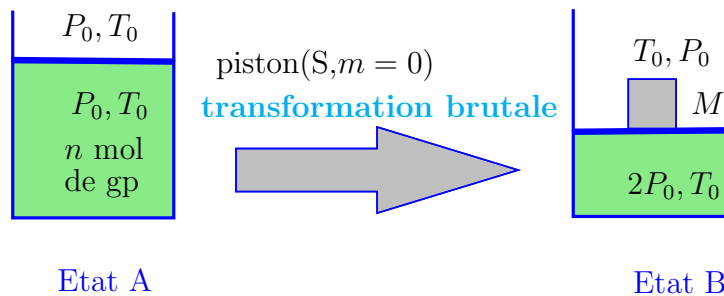
$$\boxed{\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_F}{V_I} \right)}$$

► Bilan entropique

$$\boxed{\Delta S = S^e = nR \ln \left( \frac{V_F}{V_I} \right)}$$

### 2.2.4 Evolution monotherme monobare irréversible du gaz parfait

Considérons  $n$  moles de gaz parfait à l'intérieur d'une enceinte diathermane, fermée par un piston de masse négligeable et de section  $S$  et subissant une transformation brutale de l'état initial  $A$  à l'état final  $B$ .



► Déposons une masse  $M$  sur le piston . On choisit une masse  $M$  telle que

$$\boxed{P_e = P_0 + \frac{Mg}{S} = 2P_0}$$

► Le gaz subit une transformation monotherme monobare irréversible .

$$\blacktriangleright \text{Etat } A \left\{ \begin{array}{ll} P_A = P_0 & \text{équilibre mécanique avec l'atmosphère} \\ T_A = T_0 & \text{équilibre thermique avec l'atmosphère} \\ V_A = \frac{nRT_0}{P_0} & \text{équation d'état du gp} \end{array} \right.$$

$$\text{► Etat } B \left\{ \begin{array}{ll} P_B = P_e = 2P_0 & \text{équilibre mécanique avec l'atmosphère} \\ T_B = T_0 & \text{équilibre thermique avec l'atmosphère} \\ V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = \frac{V_A}{2} & \text{équation d'état du gp} \end{array} \right.$$

► Variation d'entropie  $\Delta S_A^B$  du système

L'entropie  $S$  est une fonction d'état donc sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Considérons la transformation isotherme réversible associée

$$dU = 0 = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} \Rightarrow \delta Q_{rev} = PdV$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_A^B nR \frac{dV}{V} = nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) = -nR \ln 2$$

$$\boxed{\Delta S_A^B = -nR \ln 2}$$

► L'entropie d'échange  $S^e = \int_A^B \frac{\Delta Q_{irr}}{T_e}$  avec  $T_e = T_0 = cte$

$$\boxed{S^e = \frac{Q_{irr}}{T_0}}$$

► Sur un chemin réel irréversible du gp (monotherme et monobare)

$$\Delta U = 0 = Q_{irr} + W_{irr} \Rightarrow Q_{irr} = -W_{irr} = P_e(V_B - V_A) \text{ avec } P_e = 2P_0$$

$$Q_{irr} = 2P_0(V_B - V_A) = P_B V_B - 2P_A V_A = nRT_0 - 2nRT_0$$

$$\boxed{Q_{irr} = -nRT_0}$$

► L'entropie d'échange  $S^e$

$$\boxed{S^e = \frac{Q_{irr}}{T_0} = -nR}$$

► L'entropie de création

Bilan entropique

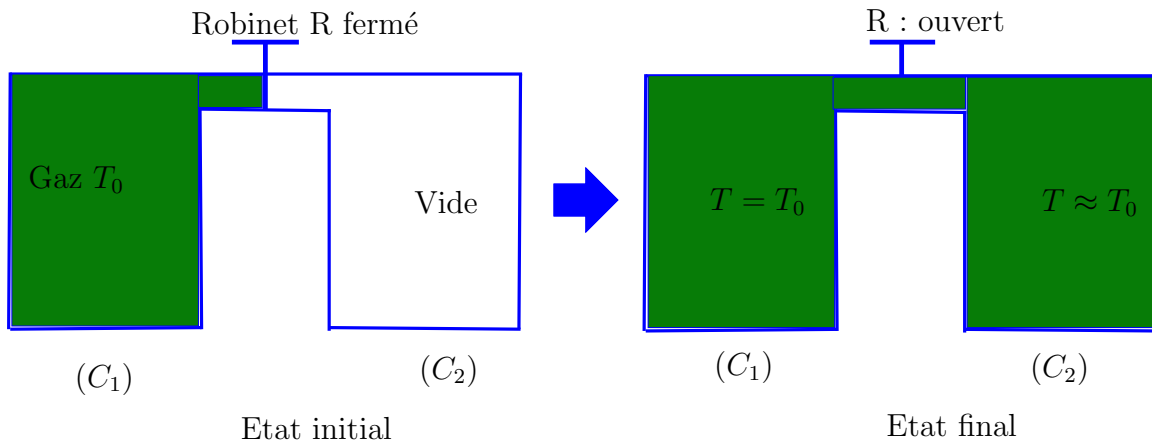
$$\Delta S = S^e + S^c \Rightarrow S^c = \Delta S - S^e = -nR \ln 2 + nR = nR(1 - \ln 2)$$

$$\boxed{S^c = nR(1 - \ln 2) > 0}$$

On retrouve le critère d'irréversibilité

## 2.3 Détente dans les gaz

### 2.3.1 Détente de Joule-Gay-Lussac



- La détente de Joule-Gay-Lussac est isoénergétique
- Le système globale ( $\Sigma$ ) comportant les deux compartiments est isolé donc  $S^e = 0$

$$\Delta S = S^e$$

- Supposons que le gaz des compartiments est un gaz parfait

$$\text{Etat initial : } \begin{cases} T_I = T_0 \\ V_I = V_0 \\ P_I \end{cases} ; \text{Etat final : } \begin{cases} T_F = T_0 \\ V_F = 2V_0 \\ P_F \end{cases}$$

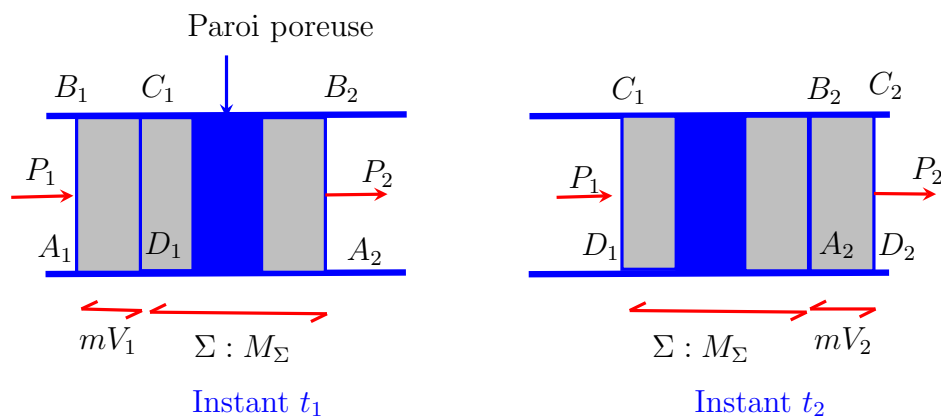
- L'entropie du gaz parfait :  $S(V, T) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(V_0, T_0)$

$$\Delta S = S_F - S_I = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T_I}{T_F} \right) + nR \ln \left( \frac{V_F}{V_I} \right)$$

$$\Delta S = S^e = nR \ln 2$$

- Les causes d'irréversibilité sont dues aux faites que la pression et la température ne sont pas uniforme au cours de l'évolution .

### 2.3.2 Détente de Joule-Kelvin



- le système  $\Sigma = C_1 D_1 A_2 B_2$  est un système ouvert car il reçoit de la matière par  $C_1 D_1$  et en perd par  $A_2 B_2$  .

- la paroi poreuse provoque un ralentissement, et par frottement une diminution de la pression
- les parois sont adiabatiques
- on travaille en régime stationnaire donc

$$M_{\Sigma}(t_1) = M_{\Sigma}(t_2) \text{ et } S_{\Sigma}(t_1) = S_{\Sigma}(t_2)$$

- Considérons un **système fermé**  $\Sigma' = \{\Sigma + m\}$  avec  $m$  la masse du gaz entrante entre les instants  $t_1$  et  $t_2$ .

$m$  occupe en amont le volume  $V_1$  associé à  $A_1B_1C_1D_1$  et en aval occupe le volume  $V_2$  associé à  $A_2B_2C_2D_2$

► à  $t_1$  :  $\Sigma' = A_1B_1B_2A_2$

► à  $t_2$  :  $\Sigma' = C_1C_2D_2D_1$

►  $\Delta S = S(t_2) - S(t_1) = S_{(C_1C_2D_2D_1)} - S_{(A_1B_1B_2A_2)} = S_{(A_2B_2C_2D_2)} + S_{\Sigma} - S_{(A_1B_1C_1D_1)} - S_{\Sigma}$

$$\Delta S = S_{(A_2B_2C_2D_2)} - S_{(A_1B_1C_1D_1)} = S_2 - S_1 \text{ avec :}$$

►  $S_1$  l'entropie de la masse  $m$  dans les conditions  $(T_1, V_1, P_1)$

►  $S_2$  l'entropie de la masse  $m$  dans les conditions  $(T_2, V_2, P_2)$

► La masse  $m$  contient  $n$  moles de gaz parfait

►  $S(P, T) = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0)$

$$\text{Etat initial : } \begin{cases} T_I = T_0 \\ P_I = P_1 \end{cases} ; \text{Etat final : } \begin{cases} T_F = T_0 \\ P_F = P_2 \end{cases}$$

$$\Delta S = S_F - S_I = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{F}{T_I}\right) - nR \ln\left(\frac{P_F}{P_I}\right)$$

$$\Delta S = S_F - S_I = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) > 0$$

- $(\Sigma')$  est isolé donc  $S^e = 0$

$$\Delta S = S^e = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

- Les sources d'irréversibilité de la détente de Joule-Thomson sont les frottements du gaz au niveau du paroi poreuse et les transferts thermiques à l'intérieur de cette paroi.

## 2.4 Troisième principe de la thermodynamique

Dans les paragraphes précédents, on a calculé les variations d'entropie, or les tables thermodynamiques donnent les valeurs d'entropie du corps pur. Ceci suppose l'existence d'une valeur commune de référence pour l'entropie. Cette valeur est fixée par le troisième principe de la thermodynamique ou le principe de Nernst.

**Principe de Nernst** : L'entropie de tout système thermodynamique tend vers zéro quand sa température tend vers zéro.