

Thermodynamique

Chapitre 4 : Second principe de la Thermodynamique

1. Irréversibilité :

Une transformation irréversible n'est réalisable que dans un seul sens. Les phénomènes dissipatifs tels que les frottements mécaniques et l'effet Joule sont à l'origine d'une irréversibilité.

- Loi de conservation

Pour un système isolé : $U_f = U_i$

- Loi d'évolution

Il faut privilégier un sens de transformation, trouver une relation non-symétrique (inégalité).

- Entropie S
 - Si $S_i < S_f$, il s'agit d'une transformation irréversible (on parle de création d'entropie).
 - Si $S_i = S_f$, il s'agit d'une transformation réversible.

Remarque : on note $\Delta S = S_f - S_i = S_{cr}$ dans un système isolé. Alors, c'est une transformation irréversible quand S_{cr} est supérieur à 0 et réversible si S_{cr} est égale à 0.

2. Principe d'évolution pour un système fermé

Un système fermé peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de W et de Q à travers la frontière Σ du système.

La variation d'entropie s'écrit alors :

$$S_{ech} = \frac{Q}{T_\Sigma}$$

Attention, si la température n'est pas homogène sur la frontière :

$$S_{ech} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

3. Second principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_f - S_i = S_{ech} + S_{cr}$$

Si T_Σ n'est pas constante, on écrit alors :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_\Sigma} + \delta S_{cr}$$

4. Phase condensée

Les volumes sont constants : $H=H(T)$ et $S=S(T)$

1^{er} principe (accroissement élémentaire isobare entre T et T + dT) : $\delta Q = dH = C dT$

Dans un chemin réversible entre T et T + dT le long duquel T est uniforme et égale à T_Σ :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr} = \frac{\delta Q}{T_S} + 0 = C_p \frac{dT}{T}$$

La variation d'entropie totale est donc :

$$\Delta S = S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} dS = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

En généralisant :

$$\Delta S = S(T) - S(T_0) = C \ln \frac{T}{T_0}$$

- Intégration entre deux températures (GP)
 - Transformation réversible et isobare

$$S(T, P) - S(T_0, P) = C_p \ln \frac{T}{T_0} = nC_{P,m} \ln \frac{T}{T_0}$$

- Transformation réversible et isotherme

$$S(T, P) - S(T_0, P) = -nR \ln \frac{P}{P_0}$$

- Coordonnées T et P

$$(T_0, P_0) \rightarrow (T, P) \Leftrightarrow (T_0, P_0) \rightarrow (T, P_0) \rightarrow (T, P)$$

Alors :

$$S(T, P) - S(T_0, P_0) = nC_{P,m} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

- Coordonnées T et V

$$\Delta S = S(T, V) - S(T_0, V_0) = nC_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{P_0}$$

5. Thermostat :

Il s'agit d'un système fermé qui n'échange pas de travail et qui peut échanger de l'énergie thermique sans que sa température ne varie.

$$\Delta S = \frac{Q}{T_S}$$

6. Transformation isentropique :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{cr} = \frac{Q}{T_S} + 0 = 0$$

Dans le cas d'un GP, on a donc :

$$\Delta S = S(T_f, P_f) - S(T_i, P_i) = nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} = 0$$

- Rapport γ avec $C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

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

7. Loi de Laplace :

- Première forme

$$P_f^{1-\gamma} \cdot T_f^\gamma = P_i^{1-\gamma} \cdot T_i^\gamma$$

- Deuxième forme

$$V_f^{1-\gamma} \cdot T_f^\gamma = V_i^{1-\gamma} \cdot T_i^\gamma$$

- Troisième forme

$$P_f \cdot V_f^\gamma = P_i \cdot V_i^\gamma$$