

# Cours de thermodynamique

Julien FAUCHER

27 octobre 2014



# Sommaire

|          |   |          |
|----------|---|----------|
| <b>1</b> | <b>Le second principe de la thermodynamique</b>           | <b>1</b> |
| 1.1      | Définitions . . . . .                                     | 1        |
| 1.2      | Définition de l'entropie . . . . .                        | 1        |
| 1.3      | Énoncé du second principe de la thermodynamique . . . . . | 1        |
| 1.4      | Causes possibles de l'irréversibilité . . . . .           | 2        |
| 1.4.1    | Forces de frottement . . . . .                            | 2        |
| 1.4.2    | Échanges thermiques . . . . .                             | 2        |
| 1.4.3    | Mélange de deux gaz . . . . .                             | 2        |
| 1.5      | Exemple : détente de Joule-Gay-Lussac . . . . .           | 2        |



# Chapitre 1

## Le second principe de la thermodynamique

### 1.1 Définitions

**Source de chaleur** Une source de chaleur est un système fermé n'échangeant de l'énergie que par transfert thermique.

**Thermostat** Un thermostat est une source de chaleur dont la température est constante ( $Q \longrightarrow +\infty$ )

### 1.2 Définition de l'entropie

On rappelle que le premier principe de la thermodynamique donne

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Dans le cas d'une transformation réversible (Avec  $-PdV = \delta W$ ). Si on considère une transformation réversible on peut définir le transfert thermique par :

$$\delta Q = TdS$$

Où  $S$  est une fonction d'état, extensive et non additive, nommée entropie. L'entropie est donnée en  $J.K^{-1}$ .

### 1.3 Énoncé du second principe de la thermodynamique

Pour tout système fermé en contact avec une ou plusieurs sources de chaleur, on peut définir une fonction d'état extensive et non additive  $S$  telle que

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

où  $\delta S_e$  est l'entropie échangée avec la ou les sources de chaleur avec lesquelles le système est en contact. On pourra la définir par

$$\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T_e}$$

Où

- $\delta Q_e$  est le transfert thermique reçu par le système.
- $T_e$  est la température de la source de chaleur.

Et où  $\delta S_c$  est l'entropie créée avec

$$\delta S_c \geq 0$$

telle que  $\delta S_c = 0$  pour une transformation réversible et  $\delta S_c > 0$  si la transformation est irréversible.

On peut donner une formule intégrée du second principe :

$$\Delta S = S_e - S_c = S_f - S_i$$

Avec

$$S_e = \int_A^B \delta S_e = \int_A^B \frac{\delta Q}{T_e}$$

## 1.4 Causes possibles de l'irréversibilité

### 1.4.1 Forces de frottement

loi de fourrier Lors d'un frottement, l'énergie mécanique du système n'est pas conservée. Il y a donc irréversibilité.

### 1.4.2 Échanges thermiques

Lors du processus de diffusion thermique, le courant de diffusion thermique est irréversible (loi de Fourier)

### 1.4.3 Mélange de deux gaz

Lors du mélange de deux gaz, il y a diffusion selon la loi de Fick. Ce qui induit, de la même façon que pour la loi de Fourier, une irréversibilité.

## 1.5 Exemple : détente de Joule-Gay-Lussac

On travaille avec des parois adiabatiques et rigides. On a donc  $W = 0$  et  $Q = 0$  donc  $\Delta U = 0$ .

Pour ce qui est de l'entropie, on a  $\Delta S = S_e + S_c$  or, les parois sont adiabatiques<sup>1</sup> donc  $S_e = 0$ . Par ailleurs,  $S_c > 0$  car on travaille sur une réaction irréversible.

On va pouvoir calculer  $\Delta S$  indépendamment en considérant que c'est une fonction d'état, donc en considérant qu'il existe un chemin réversible amenant au même état final.

Dans ce cas, on a  $dS = \frac{\delta Q_{reversible}}{T}$  or, on a aussi  $\delta Q_{rev} = -\delta W = PdV$  car  $\Delta U = 0$ . Or on travaille sur un gaz parfait, donc  $P = \frac{nRT}{V}$  et  $PdV = nRt \frac{dV}{V}$  donc  $dS = nR \frac{dV}{V}$  et on a :

$$\Delta S = \int dS = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

**Remarque :** Dans le cas d'une détente, on a toujours  $V_f > V_i$  donc  $\ln \frac{V_f}{V_i} > 0$  et donc  $\Delta S > 0$

---

1. Les parois ou le système ?

# Table des figures