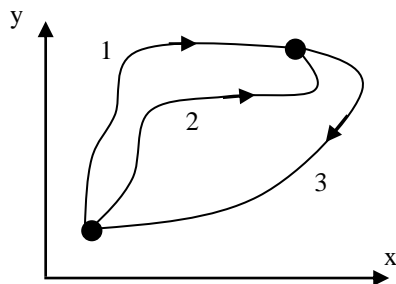


Chap. 3 : premier principe et second principe appliqués aux systèmes fermés

I. L'énergie interne et le premier principe

1) Enoncé du premier principe

Considérons un système thermodynamique fermé, caractérisé par deux variables d'état indépendantes x et y . Considérons un ensemble de transformations qui fait passer ce système d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final. Les transformations peuvent être réversibles ou irréversibles (les états intermédiaires ne sont pas nécessairement des états d'équilibre).



Supposons qu'il existe plusieurs chemins différents pour amener le système de son état initial à son état final (chemin 1 et chemin 2).

Supposons qu'il existe également un chemin qui permette au système de revenir à son état initial (chemin 3).

L'un quelconque des deux chemins 1 ou 2 combiné avec le chemin 3 forme ainsi un cycle. Nous pouvons donc écrire, selon le principe d'équivalence :

$$(W_1 + W_3) + (Q_1 + Q_3) = 0 \quad \text{soit} \quad W_1 + Q_1 = -(W_3 + Q_3)$$

$$(W_2 + W_3) + (Q_2 + Q_3) = 0 \quad \text{soit} \quad W_2 + Q_2 = -(W_3 + Q_3)$$

etc.

Nous en déduisons la relation : $W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$.

Ainsi, lorsqu'il existe plusieurs modes de transformation pour passer un système fermé d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final, la quantité $W + Q$ est indépendante du chemin suivi.

Rq : en général le travail échangé entre le système et le milieu extérieur dépend du chemin suivi. De même pour la quantité de chaleur échangée. Mais la somme des deux quantités ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Pour un système fermé, la somme $W + Q$ correspond ainsi à la **variation d'une fonction d'état du système : l'énergie totale, E_{totale} .**

Enoncé du 1^{er} principe : la variation de l'énergie totale d'un système fermé est égale à l'énergie échangée avec le milieu extérieur sous forme de chaleur et de travail :

$$\Delta E_{totale} = W + Q$$

L'énergie totale, E_{totale} ainsi définie, est une fonction d'état.

Pour une transformation élémentaire, le premier principe s'écrit :

$$dE_{totale} = \delta W + \delta Q$$

L'énergie totale, E_{totale} , correspond à la somme de l'énergie mécanique, E_m , et de l'énergie interne U du système :

$$\begin{aligned} E_{totale} &= E_m + U \\ &= E_c + E_p + U \end{aligned}$$

- E_m est l'énergie stockée dans le système au niveau macroscopique sous forme d'énergie cinétique, E_c , et d'énergie potentielle, E_p . E_m est une fonction d'état.
- U est l'énergie stockée dans le système sous forme *microscopique* correspondant à l'énergie de translation, de rotation et de vibration des atomes et/ou molécules contenues dans le système. C'est donc une énergie directement *reliée à la température*. U est une fonction d'état définie à une constante additive près (comme E_p).

$$\boxed{\Delta E_m + \Delta U = W + Q}$$

Pour une transformation élémentaire :

$$\boxed{dE_m + dU = \delta W + \delta Q}$$

Pour un système fermé isolé ($W = 0$ et $Q = 0$), on aura $\Delta E_{totale} = 0$. L'énergie totale du système reste constante.

Si le système est au repos ($E_c = 0$ et $\Delta E_p = 0$) ou si le système se déplace à vitesse constante et ne change pas d'altitude ($\Delta E_c = 0$ et $\Delta E_p = 0$) le premier principe s'écrit:

$$\boxed{\Delta U = W + Q}$$

Pour une transformation élémentaire :

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q}$$

L'énergie interne U est une fonction d'état.

Cette forme simplifiée est applicable aux systèmes thermodynamiques simples fermés définis au chapitre 1. C'est celle que nous utiliserons dans la suite de ce cours.

2) Energie interne d'un système thermodynamique simple

Considérons un système thermodynamique fluide simple fermé, caractérisé par ses trois variables d'état (V, T, p). U est une fonction d'état qui dépend de ces trois variables d'état, dont deux seulement sont indépendantes. U étant directement liée à la température, il sera judicieux de l'exprimer en fonction des variables d'état (T, p) ou (T, V). L'énergie interne U étant une fonction d'état, la différentielle dU associée à U est une différentielle totale exacte.

a) en variables (T, V) :

On peut donner l'expression suivante de dU :

$$U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Au cours d'une transformation élémentaire réversible, la variation d'énergie interne est donnée par :

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$$

En reprenant l'expression du travail élémentaire et de la quantité de chaleur échangée échangés avec le milieu extérieur au cours d'une transformation élémentaire réversible (voir chapitre 2), on peut écrire $dU = (C_v dT + l_v dV) - p dV$

$$\text{d'où } \boxed{dU = C_v dT + (l_v - p) dV}$$

Variation d'énergie interne ou d'enthalpie entre 2 états quelconques :

L'énergie interne U est une fonction d'état. Sa variation entre 2 états quelconques ne dépend pas du chemin suivi :

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

D'autre part, par identification entre les diverses expressions de dU on obtient :

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v} \quad \text{et} \quad \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = l_v - p}$$

Par ailleurs, on a également vu au chapitre 2 que : $l_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - C_v$

$$\Leftrightarrow \boxed{C_p - C_v = \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

b) en variables (T, p) :

On peut donner l'expression suivante de dU :

$$U(T, p) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

Au cours d'une transformation élémentaire réversible, la variation d'énergie interne est donnée par :

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$$

$$\text{D'où } dU = (C_p dT + l_p dp) - p dV$$

Introduisons une **nouvelle fonction d'état, H** , appelée **enthalpie**, telle que :

$$\boxed{H = U + pV}$$

$$\text{on aura : } dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp = C_p dT + l_p dp - p dV + p dV + V dp$$

$$\Leftrightarrow \boxed{dH = C_p dT + (l_p + V) dp}$$

Variation d'enthalpie entre 2 états quelconques :

L'enthalpie H d'un système est une fonction d'état. Ainsi sa variation entre 2 états quelconques ne dépend pas du chemin suivi :

$$\Delta H = \int_1^2 dH = H_2 - H_1$$

II. Application du 1^{er} principe au gaz parfait

1) Loi de Joule

a) Enoncé de la loi

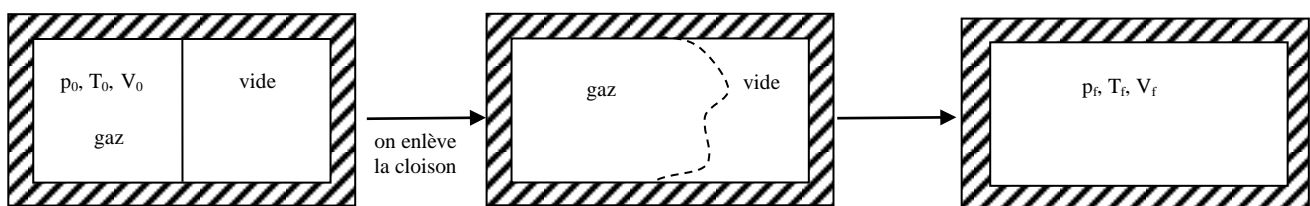
Un gaz suit la loi de Joule lorsque son énergie interne (ou son enthalpie) ne dépend que de la température : $U = U(T)$ (ou $H = H(T)$)

Le gaz parfait suit la loi de Joule.

Comment reconnaître si un gaz suit la loi de Joule (et donc si c'est un gaz parfait) ?

b) Expérience de Joule

Principe de l'expérience : détente d'un gaz dans le vide.



On considère un réservoir scindé en deux compartiments par une cloison étanche. Le réservoir est isolé thermiquement de l'extérieur. Initialement, l'un des compartiments contient un gaz comprimé, l'autre compartiment est vide. Des thermomètres sensibles permettent de contrôler la température de chacun des compartiments. On enlève brutalement la cloison de séparation. Le gaz comprimé se détend et après quelques remous se répartit uniformément dans les deux parties. Au cours d'une telle détente, l'échange de chaleur avec l'extérieur est nul et le travail échangé est également nul. En effet, au tout début de la transformation, le gaz se détend dans le vide ($p = 0$, température non définie) et les parois du réservoir sont indéformables et adiabatiques. Dans la seconde étape où le gaz occupe tout le réservoir l'échange avec l'extérieur est également nul car et les parois du réservoir sont indéformables et adiabatiques.

L'application du premier principe à un système simple s'écrit donc ici : $\Delta U = W + Q = 0$

$$U(T_f, p_f) = U(T_0, p_0) \quad \text{ou} \quad U(T_f, V_f) = U(T_0, V_0)$$

Au cours de la détente, la pression et le volume du gaz ont varié : $p_f \neq p_0$ et $V_f \neq V_0$.

Si la température du gaz ne varie pas entre l'état initial et l'état final ($T_f = T_0$) alors cela impliquera que U ne dépend ni de p , ni de V donc $U = U(T)$ et le gaz suivra la loi de Joule.

Pour vérifier si un gaz suit la loi de Joule, il suffit de mesurer sa température à l'état initial et à l'état final.

2) Conséquences de la loi de Joule pour le gaz parfait

Rappel : $dU = C_v dT + (l_v - p) dV$ et $dH = C_p dT + (l_p + V) dp$

Un gaz parfait suit la loi de Joule : $U = U(T)$.

$$U = U(T) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = l_v - p = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{l_v = p}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{dU = C_v dT}$$

$$H = U + pV \quad \text{avec} \quad U=U(T) \text{ et } pV = NRT \text{ fonction de } T \quad \Rightarrow H = H(T)$$

$$H = H(T) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = l_p + V = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{l_p = -V}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{dH = C_p dT}$$

Et donc pour un gaz parfait : $\delta Q_{rev} = C_v dT + l_v dV = C_v dT + p dV$

ou $\delta Q_{rev} = C_p dT + l_p dp = C_p dT - V dp$

➤ Relations de Mayer

On a les relations :

$$dU = C_v dT = C_p dT - V dp - p dV$$

Or (chap. 1), on a $dV = \alpha V dT - \chi V dp$ d'après la définition des coefficients thermoélastiques et dans le cas du gaz parfait :

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad \chi = \frac{1}{p}$$

D'où :

$$dV = \frac{V}{T} dT - \frac{V}{p} dp$$

$$C_v dT = C_p dT - V dp - \frac{pV}{T} dT + V dp = C_p dT - \frac{pV}{T} dT$$

Et donc $C_p - C_v = p \frac{V}{T}$

sachant que pour un gaz parfait : $pV = NRT = m r T \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_p - C_v = N R = m r}$

si on considère les quantités molaires : $\Rightarrow \quad \boxed{\bar{C}_p - \bar{C}_v = R}$

si on considère les quantités massiques : $\Rightarrow \quad \boxed{c_p - c_v = r}$

La thermodynamique classique ne permet pas d'aller plus loin. En revanche, la théorie cinétique des gaz permet de déterminer les valeurs de \bar{C}_v et \bar{C}_p pour un gaz parfait. Ces grandeurs sont indépendantes de la température et de la pression :

	\bar{C}_v	\bar{C}_p	$\gamma = \bar{C}_p / \bar{C}_v$
Gaz monoatomique	3/2 R	5/2 R	5/3 = 1.67
Gaz diatomique	5/2 R	7/2 R	7/5 = 1.4

$$C_v = \frac{NR}{\gamma - 1} = \frac{m r}{\gamma - 1}$$

ou

$$\bar{C}_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

ou

$$c_v = \frac{r}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} NR = \frac{\gamma}{\gamma - 1} m r$$

ou

$$\bar{C}_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R$$

ou

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} r$$

Rq : pour un gaz parfait, C_p et C_v sont des constantes.

3) Étude de quelques transformations élémentaires d'un gaz parfait

a) Calcul de la quantité de chaleur échangée lors d'une transformation réversible

$$\delta Q_{rev} = C_v dT + p dV = C_v dT + NRT \frac{dV}{V}$$

ou

$$\delta Q_{rev} = C_p dT - V dp = C_p dT - NRT \frac{dp}{p}$$

$$Q_{rev} = \int_{T_0}^{T_f} C_v dT + \int_{V_0}^{V_f} NRT \frac{dV}{V} = C_v (T_f - T_0) + \int_{V_0}^{V_f} NRT \frac{dV}{V}$$

ou

$$Q_{rev} = \int_{T_0}^{T_f} C_p dT - \int_{p_0}^{p_f} NRT \frac{dp}{p} = C_p (T_f - T_0) - \int_{p_0}^{p_f} NRT \frac{dp}{p}$$

Rq : pour un solide rigide ou un fluide incompressible ($V_0 = V_f$) et ($p_0 = p_f$) : $Q_{rev} = C_v (T_f - T_0) = C_p (T_f - T_0)$ donc $C_v = C_p = C$.

b) Calcul de la quantité de chaleur échangée lors d'une transformation isotherme (et donc réversible)

$$T = T_0 \text{ à chaque instant } (dT = 0) \Rightarrow \delta Q_{rev} = NRT_0 \frac{dV}{V} = -NRT_0 \frac{dp}{p}$$

$$Q_{rev} = NRT_0 \ln \frac{V_f}{V_0} = -NRT_0 \ln \frac{p_f}{p_0}$$

c) Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

$$\bullet \text{ adiabatique : } \boxed{\delta Q_{rev} = 0} \Rightarrow \boxed{Q_{rev} = 0}$$

$$\delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow \text{ou} \quad C_p dT - NRT \frac{dp}{p} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{NR}{C_v} \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dT}{T} - \frac{NR}{C_p} \frac{dp}{p} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dT}{T} + \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{dp}{p} = 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{T V^{\gamma-1} = Cste} \quad \text{ou} \quad \boxed{T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cste}$$

$$\bullet \text{ gaz parfait : } p V = NRT \Leftrightarrow T = \frac{p V}{NR} \Leftrightarrow \frac{p V}{NR} V^{\gamma-1} = Cste$$

$$\Leftrightarrow \boxed{p V^{\gamma} = Cste}$$

d) Transformation polytropique d'un gaz parfait

Les transformations isothermes et adiabatiques représentent des cas idéaux de transformation du point de vue des échanges de chaleur :

- transformation isotherme (réversible) : les frontières qui délimitent le système sont infiniment perméables à la chaleur (conduisent parfaitement la chaleur).

$$\boxed{p V = NRT_0 = Cste}$$

- transformation adiabatique réversible : les frontières qui délimitent le système sont totalement imperméables à la chaleur.

$$\boxed{p V^{\gamma} = Cste}$$

Une transformation **polytropique** réversible se situera entre ces deux cas extrêmes. On écrira :

$$\boxed{p V^k = Cste} \quad \text{avec} \quad \boxed{1 \leq k \leq \gamma}$$

Pour une transformation polytropique réversible d'un gaz parfait on posera $\delta Q_{rev} \propto dT$ tel que :

$$\boxed{\delta Q_{rev} = C_k dT}$$

C_k = capacité calorifique associée à la transformation polytropique (pour le gaz parfait, à l'instar de C_v et C_p , $C_k = Cste$).

$$\Rightarrow dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = C_k dT - p dV = C_v dT \Rightarrow (C_v - C_k) dT + p dV = 0$$

De manière analogue à la méthode employée pour les transformations adiabatiques réversibles, on peut montrer que $T V^{k-1} = Cste$ avec :

$$\boxed{k = \frac{C_p - C_k}{C_v - C_k}}$$

- $C_k = 0 \Rightarrow$ adiabatique, $k = \gamma$
- $C_k \rightarrow \infty \Rightarrow$ isotherme, $k = 1$

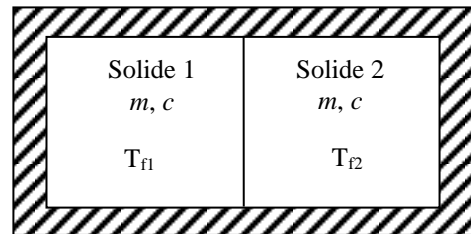
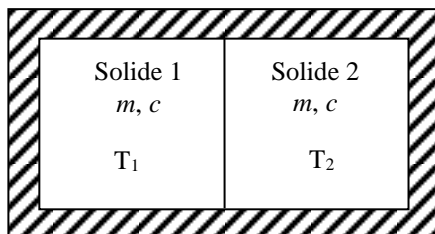
III. L'entropie et le second principe

1) Enoncé du second principe

Le premier principe traduit un principe de conservation de l'énergie, qui nous indique que l'énergie ne peut être ni créée, ni détruite, mais seulement transformée.

Il existe dans la nature des transformations qui se font toujours dans le même sens (la chaleur se propage spontanément du chaud vers le froid par exemple). Le premier principe ne nous donne aucune information ni sur le sens des évolutions spontanées ni sur leur caractère plus ou moins irréversible. Il a donc été nécessaire d'introduire un principe qui puisse nous permettre d'accéder à ces caractéristiques : c'est le second principe. Ce principe, encore appelé **principe d'évolution**, va nous informer sur le sens spontané d'une évolution ainsi que sur le degré d'irréversibilité de la transformation.

Exemple de ce que ne nous dit pas le premier principe : mettons en contact deux solides identiques (de chaleur spécifique c) et de même masse m initialement à des températures différentes T_1 et T_2 . On néglige les variations de volume au cours de la transformation et on suppose que les solides en contact n'échangent pas de chaleur avec l'extérieur. Quelles sont les températures finales des deux parties ?



Si initialement l'une des parties est à 15°C et l'autre à 25°C , l'expérience (et l'intuition) nous montre que le système évolue spontanément vers un état d'équilibre où la température finale des deux parties en contact sera toujours égale à 20°C . Mais que nous dit le premier principe ?

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = W + Q = 0$$

$$mc(T_{f1} - T_1) + mc(T_{f2} - T_2) = 0$$

$$T_{f1} + T_{f2} = T_1 + T_2 = 15^\circ\text{C} + 25^\circ\text{C} = 40^\circ\text{C}$$

Une infinité de couples (T_{f1}, T_{f2}) sont solutions de cette équation. Ainsi, un état final pour lequel on aurait par exemple une partie à 5°C et l'autre partie à 35°C n'est pas interdit par le premier principe (mais cela n'est pas un état d'équilibre). Le premier principe ne nous dit pas que la transformation évolue spontanément vers un état d'équilibre où la température va s'uniformiser dans les différentes parties du système.

Enoncé du 2nd principe : pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée **entropie** et notée S , telle que sa variation au cours d'une transformation élémentaire s'écrit :

$$dS = \delta S_{tr} + \delta S_{pr}$$

avec :

$$\delta S_{tr} = \frac{\delta Q}{T_e}$$

et

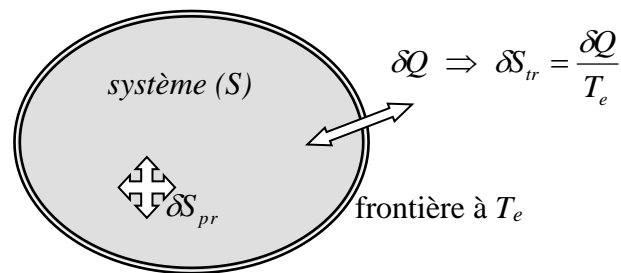
$$\delta S_{pr} \geq 0$$

** $\delta S_{pr} > 0$ transformation irréversible

** $\delta S_{pr} = 0$ transformation réversible

axiome : un système isolé atteint son équilibre lorsque son entropie est maximale

milieu extérieur



- dS : variation élémentaire d'entropie du système. S est en J/K . dS peut être positive ou négative.
- $\delta S_{tr} = \frac{\delta Q}{T_e}$: variation élémentaire d'entropie due aux échanges de chaleur avec l'extérieur, l'échange se produisant à travers la frontière à la température T_e .
 - T_e représentera la température de la frontière (supposée uniforme) entre le système et l'extérieur (T_e sera égale à la température du milieu extérieur si celui-ci a une température uniforme).
 - Dans le cas d'une transformation réversible, on a équilibre thermodynamique à chaque instant entre le système et l'extérieur : T_e sera égale à la température du système, T .
 - δS_{tr} peut être attachée à un échange réversible ou irréversible, et peut être positive ou négative.
- δS_{pr} : **production élémentaire d'entropie** (variation élémentaire d'entropie due à la création interne d'entropie).

La variation d'entropie au cours d'une transformation qui amène le système d'un état initial à un état final sera donnée par :

$$\Delta S = S_{fin} - S_{ini} = \int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q}{T_e} + S_{pr} = S_{tr} + S_{pr}$$

D'après le 2nd principe, une transformation qui aboutirait à un terme de production d'entropie négative est impossible spontanément.

Ainsi, pour prévoir si une transformation est réalisable spontanément (sans intervention extérieure) ou non, et si elle est réalisable, si elle est réversible ou non, il suffit de calculer la production d'entropie à partir du bilan entropique :

$$S_{pr} = \Delta S - S_{tr}$$

Si on trouve :

- $S_{pr} > 0$, la transformation est possible spontanément et irréversible.
- $S_{pr} = 0$ la transformation est possible spontanément et réversible.
- $S_{pr} < 0$, la transformation n'est pas possible.

Cas d'un système isolé :

$$S_{tr} = 0$$

$$\Delta S = S_{pr} \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter (ou rester constante). L'entropie d'un système isolé à l'équilibre est maximale.

Cas d'une transformation réversible

$$\delta S_{pr} = 0 \text{ (réversible) et } \delta S_{tr} = \frac{\delta Q_{rev}}{T_e} = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Cas d'une transformation adiabatique réversible

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \text{ avec } \delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow dS = 0 \text{ à chaque instant de l'évolution}$$

\Rightarrow l'entropie reste constante ***tout au long de l'évolution***. On dit alors que la transformation est **isentropique**.

Remarque : on peut avoir $\Delta S = S_{fin} - S_{ini} = 0$ c.a.d. $S_{fin} = S_{ini}$ sans pour autant être en présence d'une évolution isentropique. L'entropie peut en effet avoir varié au cours de l'évolution entre l'état initial et l'état final.

2) Stratégie pour réaliser un bilan d'entropie

On s'appuie sur le fait que l'entropie est une fonction d'état. Ainsi sa variation entre un état d'équilibre initial et un état d'équilibre final ne dépend pas du chemin suivi :

$$\Delta S_{irrev} = \Delta S_{rev} = \Delta S$$

L'astuce est donc, lorsque la transformation est irréversible, de choisir un chemin réversible imaginaire pour aller de l'état initial à l'état final.

On aura ainsi, pour une transformation élémentaire :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \text{ et } \delta S_{tr} = \frac{\delta Q}{T_e}$$

Au cours d'une transformation qui amène le système d'un état initial à un état final, on calculera :

$$\boxed{\Delta S = \int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q_{rev}}{T}} \quad \text{et} \quad \boxed{S_{tr} = \int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q}{T_e}}$$

Puis on en déduira :

$$\boxed{S_{pr} = \Delta S - S_{tr} = \int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q_{rev}}{T} - \int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q}{T_e}}$$

3) Variation d'entropie d'un système thermodynamique simple

Considérons un système thermodynamique fluide simple fermé, caractérisé par ses trois variables d'état (V, T, p) . S est une fonction d'état qui dépend de ces trois variables d'état, dont deux seulement sont indépendantes. S étant une grandeur directement liée à la température, il sera judicieux de l'exprimer en fonction des variables d'état (T, p) ou (T, V) . Soit dS la différentielle totale exacte associée à S :

$$S(T, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$S(T, p) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

Transformation élémentaire réversible

Au cours d'une transformation élémentaire réversible, la variation d'entropie est donnée par :

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

En reprenant l'expression de la quantité de chaleur échangée (voir chapitre 2), on peut écrire :

$$\text{en variables } (T, V) : \quad T dS = C_v dT + l_v dV \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{l_v}{T} dV}$$

par identification avec les formes différentielles ci-dessus :

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T}} \quad \text{et} \quad \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{l_v}{T}}$$

$$\text{en variables } (T, p) : \quad T dS = C_p dT + l_p dp \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{l_p}{T} dp}$$

$$\text{d'où} \quad \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}} \quad \text{et} \quad \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{l_p}{T}}$$

a) Application au gaz parfait

Pour un gaz parfait, on a vu que : $l_v = p$ et $l_p = -V$ et $pV = NRT = mrT$

en variables (T, V) : $dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = C_v \frac{dT}{T} + NR \frac{dV}{V}$ avec $C_v = C^{ste}$

$$\Delta S = \int_{ini}^{fin} dS = C_v \ln \frac{T_f}{T_0} + NR \ln \frac{V_f}{V_0}$$

en variables (T, p) : $dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp = C_p \frac{dT}{T} - NR \frac{dp}{p}$ avec $C_p = C^{ste}$

$$\Delta S = \int_{ini}^{fin} dS = C_p \ln \frac{T_f}{T_0} - NR \ln \frac{p_f}{p_0}$$

b) Application au liquide incompressible ou au solide rigide

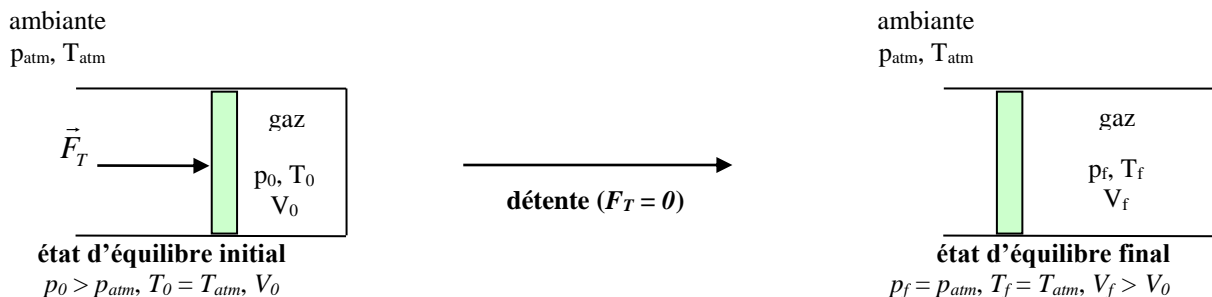
Pour un fluide incompressible ou un solide rigide, $dV \approx 0$ et $dp \approx 0$ au cours d'une transformation quelconque. On a : $\delta Q_{rev} = C_v dT = C_p dT = C dT$ et $dU = \delta Q + \delta W = C dT - p dV = C dT$

$$dS = C \frac{dT}{T}$$

4). Exemples de bilans entropiques

a) détente irréversible d'un gaz parfait.

On considère N moles d'un gaz parfait contenu dans un cylindre muni d'un piston de masse négligeable qui peut coulisser sans frottement et dont les parois au contact avec un milieu extérieur à la pression atmosphérique, p_{atm} sont diathermes. A l'état initial, le gaz est à l'équilibre, comprimé à la pression $p_0 > p_{atm}$, à la température T_0 et occupe un volume V_0 . On libère le piston qui évolue alors librement (donc vers un état d'équilibre final).



➤ **calcul de la variation d'entropie ΔS du gaz au cours de la détente :** on choisit un chemin réversible pour amener le gaz du même état initial au même état final que la transformation réelle. Au cours de cette transformation réversible fictive, la variation d'entropie est :

$$\Delta S = \int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{avec :} \quad \delta Q_{rev} = C_v dT + l_v dV$$

et $l_v = p$ pour un gaz parfait.

$$\Rightarrow \frac{\delta Q_{rev}}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = C_v \frac{dT}{T} + NR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \underbrace{\int_{T_0}^{T_f} C_v \frac{dT}{T}}_{0 \text{ car } T_0 = T_f} + \int_{V_0}^{V_f} NR \frac{dV}{V} = NR \ln \frac{V_f}{V_0} \quad \text{avec} \quad p_0 V_0 = NRT_{atm} = p_f V_f = p_{atm} V_f$$

$$\Rightarrow \Delta S = NR \ln \frac{p_0}{p_{atm}} \Rightarrow \Delta S > 0 \quad (p_0 > p_{atm})$$

➤ **calcul de la production d'entropie S_{pr} du gaz au cours de la détente :** $S_{pr} = \Delta S - S_{tr}^{irrev}$

- calcul de $S_{tr}^{irrev} = \int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_e}$

Ici, la température des frontières du système (parois du cylindre + piston) à travers laquelle se produisent les échanges de chaleur entre le gaz et l'extérieur est égale à la température du milieu extérieur, T_{atm} . On a ainsi :

$$S_{tr}^{irrev} = \int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{atm}} = \frac{\int_{ini}^{fin} \delta Q_{irrev}}{T_{atm}} = \frac{Q_{irrev}}{T_{atm}}$$

Comment calculer Q_{irrev} ? On ne peut plus utiliser la relation $\delta Q_{rev} = C_v dT + l_v dV$ qui n'est valable que si la transformation est réversible. Utilisons donc le premier principe et le fait que l'énergie interne soit une fonction d'état et donc que sa variation ne dépend pas du chemin suivi :

$$\Delta U = \int_{ini}^{fin} dU = U_{fin} - U_{ini} = \Delta U_{rev} = \Delta U_{irrev}$$

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = Q_{irrev} + W_{irrev} \Rightarrow \boxed{Q_{irrev} = \Delta U - W_{irrev}}$$

Calculons ΔU sur un chemin réversible. On a vu que pour un gaz parfait subissant une transformation réversible, $dU = C_v dT$, donc :

$$\Delta U = \int_{ini}^{fin} dU = \int_{T_0}^{T_f} C_v dT = C_v (T_f - T_0) = 0 \quad \text{car ici } T_f = T_0 = T_{atm}$$

$$\Rightarrow Q_{irrev} = -W_{irrev}$$

Calcul de W_{irrev} : $\delta W_{irrev} = -p_{ext} dV = -p_{atm} dV$ avec ici $p_{ext} = p_{atm}$ à chaque instant.

$$\Rightarrow W_{irrev} = \int_{ini}^{fin} \delta W_{irrev} = \int_{V_0}^{V_f} -p_{atm} dV = -p_{atm} (V_f - V_0)$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_{irrev} = -W_{irrev} = p_{atm} (V_f - V_0)}$$

On peut ainsi calculer : $S_{tr}^{irrev} = \frac{Q_{irrev}}{T_{atm}} = \frac{p_{atm}}{T_{atm}} (V_f - V_0) = \frac{NR}{V_f} (V_f - V_0) = NR \left(1 - \frac{V_0}{V_f} \right)$

$$\Rightarrow S_{tr}^{irrev} = NR \left(1 - \frac{p_f}{p_0} \right) = NR \left(1 - \frac{p_{atm}}{p_0} \right)$$

$$\Rightarrow S_{tr}^{irrev} = NR \left(1 - \frac{p_{atm}}{p_0} \right) \Rightarrow S_{tr}^{irrev} > 0 \quad (p_0 > p_{atm})$$

- calcul de $S_{pr} = \Delta S - S_{tr}^{irrev} = NR \ln \frac{p_0}{p_{atm}} - NR \left(1 - \frac{p_{atm}}{p_0} \right) = NR \left(\ln \frac{p_0}{p_{atm}} - 1 + \frac{p_{atm}}{p_0} \right)$

question : la production d'entropie, S_{pr} , est elle positive ou négative ?

On pose $x = \frac{p_0}{p_{atm}} > 1$ et on étudie le signe de la fonction $f(x) = \ln x - 1 + \frac{1}{x}$.

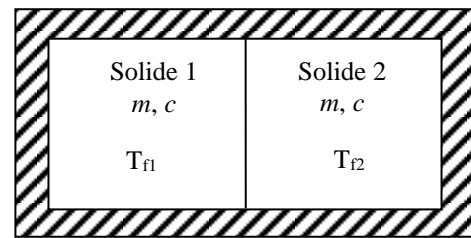
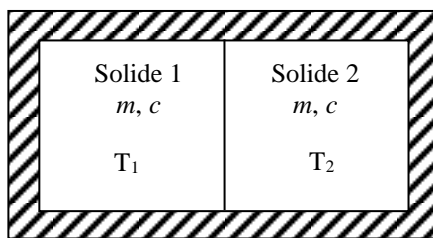
$$f'(x) = \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} > 0 \quad \text{et} \quad f(1) = 0 \quad \Rightarrow \quad f(x) > 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{S_{pr} > 0}$$

Ainsi, la transformation telle que définie dans l'énoncé est possible et est irréversible.

Application numérique : 1 mole de gaz initialement à une pression de 5 bar $\Rightarrow S_{pr} = 6.7 \text{ J/K}$.

1 mole de gaz initialement à une pression de 1.5 bar $\Rightarrow S_{pr} = 0.6 \text{ J/K}$.

b) deux solides à températures différentes mis en contact.



Le système est composé des deux parties solides 1 et 2 initialement à T_1 et T_2 , isolé thermiquement de l'extérieur.

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S_{tr} + S_{pr}$ avec $S_{tr} = 0$ car l'échange de chaleur avec l'extérieur est nul.

$$\Rightarrow \Delta S = m c \ln \frac{T_{f1}}{T_1} + m c \ln \frac{T_{f2}}{T_2} = S_{pr} \Rightarrow \boxed{S_{pr} = m c \ln \frac{T_{f1} T_{f2}}{T_1 T_2}}$$

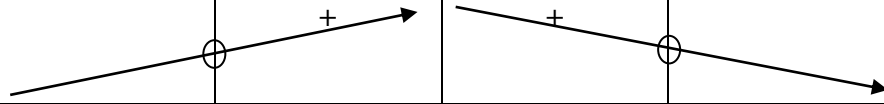
1^{er} principe : $T_{f1} + T_{f2} = T_1 + T_2 \Leftrightarrow T_{f2} = T_1 + T_2 - T_{f1}$

2nd principe : $S_{pr} \geq 0 \Leftrightarrow \ln \left(\frac{T_{f1} T_{f2}}{T_1 T_2} \right) = \ln \left(\frac{(T_1 + T_2) T_{f1} - T_{f1}^2}{T_1 T_2} \right) \geq 0$

On pose $x = T_{f1} = T_1 + T_2 - T_{f2} < T_1 + T_2$ et on étudie la fonction : $f(x) = \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)x - x^2}{T_1 T_2} \right)$

$f(x) = 0$ pour $x = T_1$ et $x = T_2$

$$f'(x) = \frac{1}{x} + \frac{1}{x - (T_1 + T_2)} = \frac{(T_1 + T_2) - 2x}{x((T_1 + T_2) - x)} \Rightarrow f'(x) > 0 \quad \text{si} \quad x < \frac{T_1 + T_2}{2}$$

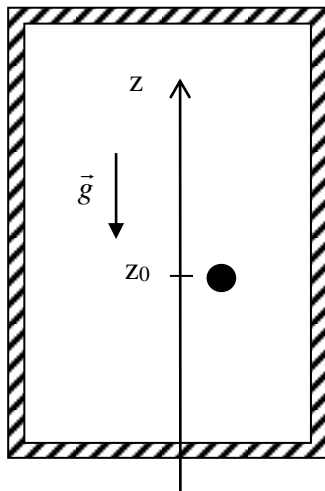
X	$T_1 \quad \frac{T_1+T_2}{2} \quad T_2$			
$f'(x)$	+	+	○	-
$f(x)$				

Ainsi les transformations pour lesquelles $x < T_1$ (le solide froid se refroidit) et $x > T_2$ (le solide chaud se réchauffe) sont impossibles spontanément car alors $S_{pr} < 0$. Par ailleurs, S_{pr} sera maximale pour $T_{f1} = \frac{T_1+T_2}{2}$ et on aura alors également $T_{f2} = \frac{T_1+T_2}{2}$ ($T_{f1} + T_{f2} = T_1 + T_2$). Le système sera alors bien à l'état d'équilibre thermique (l'entropie d'un système isolé augmente et son maximum correspond à un état d'équilibre).

c) Chute d'une bille dans un fluide incompressible.

Considérons une bille plongée dans un liquide incompressible au repos dans un réservoir aux parois rigides et adiabatiques. La bille est initialement au repos à une altitude z_0 et l'ensemble est à l'équilibre thermique à T_{ini} . On néglige l'effet de la poussée d'Archimède. La bille peut a priori se mouvoir dans toutes les directions dans le réservoir. L'expérience montre que sans intervention extérieure, la bille chute librement sous l'action de son poids et finit par atteindre le sol.

Que nous dit le premier principe ?



Système = liquide + bille

1^{er} principe : $\Delta E_{totale} = \Delta E_m + \Delta U = W + Q$ avec $W = 0$ et $Q = 0$

$$\Rightarrow \Delta U = -\Delta E_m$$

- état initial : vitesse $v = 0$ $z = z_0 \Rightarrow E_p = mgz_0$
- état final : vitesse $v_f = 0$ $z = z_f \Rightarrow E_p = mgz_f$

$$\Rightarrow \Delta E_m = \Delta E_c + \Delta E_p = 0 + mg(z_f - z_0)$$

$\Rightarrow \Delta U = -\Delta E_m = mg(z_0 - z_f)$. On assiste ici à la conversion d'énergie mécanique en énergie interne.

On suppose qu'à l'état final, la bille et le liquide sont à l'équilibre thermique ($T_{bille} = T_{liquide} = T_{fin}$) :

$$\Delta U = \Delta U_{bille} + \Delta U_{liquide} = C_{bille}(T_{fin} - T_{ini}) + C_{liquide}(T_{fin} - T_{ini}) = (C_{bille} + C_{liquide})\Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{mg(z_0 - z_f)}{C_{bille} + C_{liquide}}$$

- si $z_0 - z_f > 0$ alors $\Delta T > 0$: la bille chute vers le fond du réservoir et le système s'échauffe.
- si $z_0 - z_f < 0$ alors $\Delta T < 0$: la bille s'élève vers le plafond et le système se refroidit.

Seul le premier cas correspond bien sûr à la réalité, mais le premier principe n'interdit pas l'autre possibilité.

Que nous dit le 2nd principe ? $\Delta S = S_{tr} + S_{pr}$ et $S_{pr} \geq 0$.

Ici $S_{tr} = 0$ (pas d'échange de chaleur avec l'extérieur) $\Rightarrow \Delta S = S_{pr}$

Calculons ΔS par un chemin réversible : $\Delta S = \Delta S_{bille} + \Delta S_{liquide} = (C_{bille} + C_{liquide}) \ln \frac{T_{fin}}{T_{ini}}$

- $S_{pr} = \Delta S > 0 \Leftrightarrow \frac{T_{fin}}{T_{ini}} > 1 \Leftrightarrow \Delta T > 0$, qui correspond à la chute de la bille
- $S_{pr} = \Delta S < 0 \Leftrightarrow \frac{T_{fin}}{T_{ini}} < 1 \Leftrightarrow \Delta T < 0$, qui correspond à l'élévation de la bille.

Le cas de l'élévation de la bille conduit à une production d'entropie négative, ce qui est contraire au 2nd principe : cette évolution est donc impossible spontanément. Le cas de la chute de la bille est possible et se produit avec une augmentation de température du système, qui traduit les irréversibilités dues aux frottements.

4) Variation d'entropie au cours d'un cycle – principe de Carnot

Pour une transformation qui décrit un cycle, l'état final est le même que l'état initial ; Ainsi :

$$\Delta U = U_{fin} - U_{ini} = 0 = W + Q \quad \Rightarrow \quad W = -Q$$

$$\Delta S = S_{fin} - S_{ini} = 0 = S_{tr} + S_{pr} \quad \Rightarrow \quad S_{pr} = -S_{tr} = -\int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q}{T_e}$$

Sources de chaleur : systèmes qui échangent de la chaleur sans que leur température varie (thermostat, systèmes à très grande capacité calorifique...).

a) Cycle monotherme

Dans le cas où le système (S) est en contact avec une seule source de chaleur :

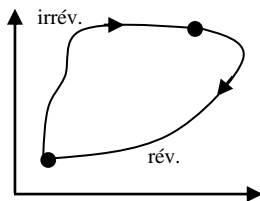
$$S_{pr} = -S_{tr} = -\frac{\int_{ini}^{fin} \delta Q}{T_e} = -\frac{Q}{T_e}$$

Pour assurer $S_{pr} > 0$, il faut $Q < 0 \quad \Rightarrow \quad W = -Q > 0$

Ainsi, à l'aide d'un système qui décrit un cycle et qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur, il est impossible de recueillir du travail : c'est le principe de Carnot, établi dès le XIX^e siècle par Lord Kelvin à l'ère industrielle lors des études sur les machines motrices.

Pour convertir de la chaleur en travail, il faut disposer d'une chute de température, de même que pour actionner une machine hydraulique il faut disposer d'une différence de niveau d'eau.

Remarque : considérons un cycle monotherme constitué d'une transformation irréversible à l'aller et d'une transformation réversible au retour.



$$W = W_{irrev} - W_{rev} \text{ et } Q = Q_{irrev} - Q_{rev}$$

D'après le 2nd principe, on doit avoir :

$$W > 0 \quad \Rightarrow \quad W_{irrev} > W_{rev}$$

$$Q < 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{irrev} < Q_{rev}$$

b) Cycle ditherme

Dans ce cas, le système (S) est en contact avec deux sources de chaleur indépendantes :

- une source froide à la température $T_f \quad \Rightarrow$ quantité de chaleur échangée avec (S) : Q_f

- une source chaude à la température $T_c \Rightarrow$ quantité de chaleur échangée avec (S) : Q_c

Le second principe s'écrit : $\Delta S = S_{ir} + S_{pr} = 0$

$$\Rightarrow S_{pr} = -S_{ir} = -\int_{ini}^{fin} \frac{\delta Q}{T_e} \Rightarrow S_{pr} = -\left(\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c}\right)$$

Pour assurer $S_{pr} > 0$, il faut $\boxed{\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0}$

Le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q = W + Q_f + Q_c = 0 \Rightarrow W = -(Q_f + Q_c)$

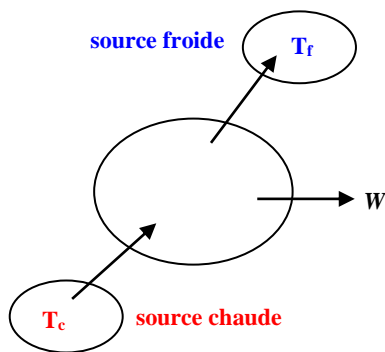
Pour avoir une machine motrice, on doit avoir $W < 0$, soit $\boxed{Q_f + Q_c > 0}$.

Quels sont les cas qui vérifient le premier principe ?

- $Q_f > 0$ et $Q_c > 0$ mais alors le second principe n'est pas vérifié : la transformation est impossible spontanément.
- $Q_f < 0$ et $Q_c > 0$ avec $Q_c > -Q_f$
- $Q_f > 0$ et $Q_c < 0$ avec $Q_f > -Q_c$

Examinons si les cas b) et c) vérifient le second principe : $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0$ (avec $T_c > T_f$).

Cas b : $Q_f < 0$ et $Q_c > 0$ avec $\frac{Q_c}{-Q_f} > 1$ ou $\frac{-Q_f}{Q_c} < 1$ et $\frac{T_c}{T_f} > 1$



$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_c}{T_c} \left(1 - \frac{T_c}{T_f} \frac{-Q_f}{Q_c}\right) < 0 \Leftrightarrow \frac{Q_c}{-Q_f} < \frac{T_c}{T_f}$$

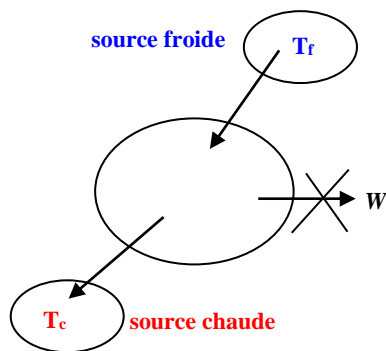
$$\text{Ainsi } S_{pr} > 0 \text{ ssi } \boxed{1 < \frac{Q_c}{-Q_f} < \frac{T_c}{T_f}}$$

Ce cas correspond au cas du moteur thermique. Le système prend de la chaleur à la source chaude et convertit une partie de cette chaleur en travail, l'autre partie étant cédée à la source froide.

Rq : le cas d'une machine réceptrice, pour laquelle $W > 0$ et donc $\frac{Q_c}{-Q_f} < 1$, est également possible

si $\frac{Q_c}{-Q_f} < 1 < \frac{T_c}{T_f}$. Mais ces machines ne sont pas très intéressantes dans le sens où elles peuvent se produire même si $W = 0$.

Cas c : $Q_f > 0$ et $Q_c < 0$ avec $\frac{Q_f}{-Q_c} > 1$ ou $\frac{-Q_c}{Q_f} < 1$ et $\frac{T_c}{T_f} > 1$



$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_f}{T_f} \left(1 - \frac{T_f - Q_c}{T_c - Q_f} \right) < 0$$

Cette inégalité n'est pas réalisable si on veut $W < 0$. Le second principe n'est pas vérifié : la transformation est impossible spontanément.

En revanche, le cas d'une machine réceptrice, pour laquelle $W > 0$, ($\frac{Q_f}{-Q_c} < \frac{T_f}{T_c} < 1$) est possible. Le système prend de la chaleur à la source froide et cède de la chaleur à la source chaude si on lui fournit du travail. Ce cas correspond au cas d'une machine frigorifique (but : refroidir la source froide) ou du cas d'une pompe à chaleur (but : réchauffer la source chaude).

