

# Deuxième principe de la thermodynamique

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

samedi 14 mai 2022

- ▶ « O.K. With My Decay » de Grandaddy
- ▶ « Perpetual Motion Machine » de Modest Mouse
- ▶ « Futurism vs Passeism Pt.2 » de Blonde Redhead
- ▶ « Arc of Time » de Bright Eyes

- ▶ le premier principe relie les modifications de l'état d'un système au cours d'une transformation : fonte partielle d'un glaçon qui s'écrase après une chute

- ▶ le premier principe relie les modifications de l'état d'un système au cours d'une transformation : fonte partielle d'un glaçon qui s'écrase après une chute
- ▶ on peut l'appliquer pour des transformations inobservables car statistiquement très improbables : glaçon qui se resolidifie et remonte à sa position initiale

- ▶ le premier principe relie les modifications de l'état d'un système au cours d'une transformation : fonte partielle d'un glaçon qui s'écrase après une chute
- ▶ on peut l'appliquer pour des transformations inobservables car statistiquement très improbables : glaçon qui se resolidifie et remonte à sa position initiale
- ▶ le deuxième principe va permettre de :

- ▶ le premier principe relie les modifications de l'état d'un système au cours d'une transformation : fonte partielle d'un glaçon qui s'écrase après une chute
- ▶ on peut l'appliquer pour des transformations inobservables car statistiquement très improbables : glaçon qui se resolidifie et remonte à sa position initiale
- ▶ le deuxième principe va permettre de :
  - ▶ qualitativement déterminer quelles transformations sont possibles,

- ▶ le premier principe relie les modifications de l'état d'un système au cours d'une transformation : fonte partielle d'un glaçon qui s'écrase après une chute
- ▶ on peut l'appliquer pour des transformations inobservables car statistiquement très improbables : glaçon qui se resolidifie et remonte à sa position initiale
- ▶ le deuxième principe va permettre de :
  - ▶ qualitativement déterminer quelles transformations sont possibles,
  - ▶ quantitativement déterminer le rendement maximal d'un moteur thermique (cours suivant), la position du palier de changement d'état liquide/vapeur (l'année prochaine), déterminer les équilibres chimiques (l'année prochaine)...

- ▶ le premier principe relie les modifications de l'état d'un système au cours d'une transformation : fonte partielle d'un glaçon qui s'écrase après une chute
- ▶ on peut l'appliquer pour des transformations inobservables car statistiquement très improbables : glaçon qui se resolidifie et remonte à sa position initiale
- ▶ le deuxième principe va permettre de :
  - ▶ qualitativement déterminer quelles transformations sont possibles,
  - ▶ quantitativement déterminer le rendement maximal d'un moteur thermique (cours suivant), la position du palier de changement d'état liquide/vapeur (l'année prochaine), déterminer les équilibres chimiques (l'année prochaine)...
- ▶ il a historiquement été découvert en étudiant les machines thermiques (Sadi Carnot au XIX<sup>e</sup>)

- ▶ le premier principe relie les modifications de l'état d'un système au cours d'une transformation : fonte partielle d'un glaçon qui s'écrase après une chute
- ▶ on peut l'appliquer pour des transformations inobservables car statistiquement très improbables : glaçon qui se resolidifie et remonte à sa position initiale
- ▶ le deuxième principe va permettre de :
  - ▶ qualitativement déterminer quelles transformations sont possibles,
  - ▶ quantitativement déterminer le rendement maximal d'un moteur thermique (cours suivant), la position du palier de changement d'état liquide/vapeur (l'année prochaine), déterminer les équilibres chimiques (l'année prochaine)...
- ▶ il a historiquement été découvert en étudiant les machines thermiques (Sadi Carnot au XIX<sup>e</sup>)
- ▶ on l'énonce désormais à l'aide d'une nouvelle fonction d'état : l'entropie (Clausius)

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

## 4. Bilans entropiques

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

### 1.1 Évolution spontanée au relâchement d'une contrainte

### 1.2 Transformations réversibles et irréversibles

### 1.3 Travail maximal récupérable

## 2. Fonction d'état entropie

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

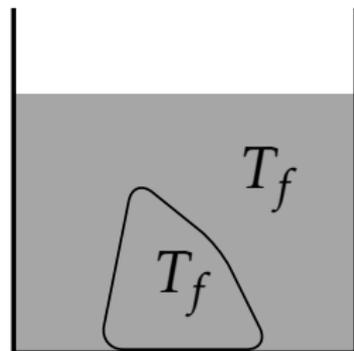
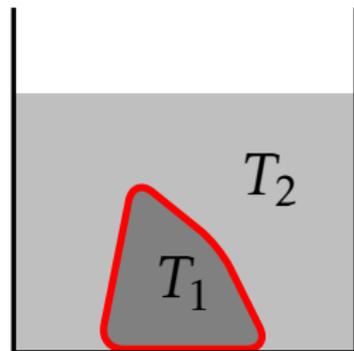
## 4. Bilans entropiques

# Détente de Joule et Gay-Lussac

- ▶ deux enceintes calorifugées ( $Q = 0$ ) et indéformables ( $W = 0$ ) séparées par un robinet : transformation **isoénergétique**
- ▶ gaz initialement contenu dans l'une
- ▶ on ouvre le robinet : le gaz se répartit dans les deux
- ▶ la transformation inverse (film à l'envers) n'est **jamais observée** bien qu'elle ne viole pas le premier principe

# Contact thermique

- ▶ une paroi athermane **empêche** le transfert thermique entre le liquide ( $T_2$ ) et le solide ( $T_1 \geq T_2$ )
- ▶ quand on l'enlève, la température s'uniformise :  $T_2 \leq T_f \leq T_1$
- ▶ la transformation inverse (film à l'envers) n'est **jamais observée** bien qu'elle ne viole pas le premier principe



## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

### 1.1 Évolution spontanée au relâchement d'une contrainte

### 1.2 Transformations réversibles et irréversibles

### 1.3 Travail maximal récupérable

## 2. Fonction d'état entropie

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

## 4. Bilans entropiques

## Définition (Réversibilité)

L'évolution observée d'un système  $\mathcal{S}$  **isolé** d'un état 1 à un état 2 est réversible si l'évolution dite **inverse**, de 2 à 1 en suivant le **même chemin**, est également observable.

## Définition (Réversibilité)

L'évolution observée d'un système  $\mathcal{S}$  **isolé** d'un état 1 à un état 2 est réversible si l'évolution dite **inverse**, de 2 à 1 en suivant le **même chemin**, est également observable.

- ▶ à l'issue de la transformation inverse, tous les paramètres d'état reprennent leurs valeurs initiales

## Définition (Réversibilité)

L'évolution observée d'un système  $\mathcal{S}$  **isolé** d'un état 1 à un état 2 est réversible si l'évolution dite **inverse**, de 2 à 1 en suivant le **même chemin**, est également observable.

- ▶ à l'issue de la transformation inverse, tous les paramètres d'état reprennent leurs valeurs initiales
- ▶ lors de la transformation inverse les vitesses macroscopiques sont opposées, les transferts d'énergie doivent également être inversés

## Définition (Réversibilité)

L'évolution observée d'un système  $\mathcal{S}$  **isolé** d'un état 1 à un état 2 est réversible si l'évolution dite **inverse**, de 2 à 1 en suivant le **même chemin**, est également observable.

- ▶ à l'issue de la transformation inverse, tous les paramètres d'état reprennent leurs valeurs initiales
- ▶ lors de la transformation inverse les vitesses macroscopiques sont opposées, les transferts d'énergie doivent également être inversés
- ▶ une transformation est réversible ssi le « film passé à l'envers » de la transformation aurait pu être filmé

## Définition (Réversibilité)

L'évolution observée d'un système  $\mathcal{S}$  **isolé** d'un état 1 à un état 2 est réversible si l'évolution dite **inverse**, de 2 à 1 en suivant le **même chemin**, est également observable.

- ▶ à l'issue de la transformation inverse, tous les paramètres d'état reprennent leurs valeurs initiales
- ▶ lors de la transformation inverse les vitesses macroscopiques sont opposées, les transferts d'énergie doivent également être inversés
- ▶ une transformation est réversible ssi le « film passé à l'envers » de la transformation aurait pu être filmé
- ▶ la réversibilité traduit l'« invariance par renversement du temps »

## Définition (Réversibilité)

L'évolution observée d'un système  $\mathcal{S}$  **isolé** d'un état 1 à un état 2 est réversible si l'évolution dite **inverse**, de 2 à 1 en suivant le **même chemin**, est également observable.

## Cas d'un système non isolé

Pour un système  $\mathcal{S}$  **non isolé**, on étudiera la réversibilité des transformations de l'**univers**, formé de la réunion de  $\mathcal{S}$  et de l'extérieur, qui est toujours **isolé**.

# Exemples et conséquences

**Réversible** : Point matériel dans un puits de potentiel en l'absence de frottement

# Exemples et conséquences

**Réversible** : Point matériel dans un puits de potentiel en l'absence de frottement

- ▶ les oscillations de 1 à 2 et de 2 à 1, toutes les deux observées, sont inverses l'une de l'autre

# Exemples et conséquences

**Réversible** : Point matériel dans un puits de potentiel en l'absence de frottement

- ▶ les oscillations de 1 à 2 et de 2 à 1, toutes les deux observées, sont inverses l'une de l'autre
- ▶ l'évolution devient **irréversible** en présence de frottements

# Exemples et conséquences

**Irréversible** : compression brutale adiabatique d'un gaz

# Exemples et conséquences

**Irréversible** : compression brutale adiabatique d'un gaz

- ▶ on rajoute une masse  $m_0$  sur une un piston

# Exemples et conséquences

**Irréversible** : compression brutale adiabatique d'un gaz

- ▶ on rajoute une masse  $m_0$  sur une un piston
- ▶ le piston descend, oscille un peu puis s'arrête

# Exemples et conséquences

**Irréversible** : compression brutale adiabatique d'un gaz

- ▶ on rajoute une masse  $m_0$  sur une un piston
- ▶ le piston descend, oscille un peu puis s'arrête
- ▶ on n'observe jamais la remontée **spontanée** de la masse jusqu'à la main

# Exemples et conséquences

**Réversible** : compression quasistatique adiabatique d'un gaz

# Exemples et conséquences

**Réversible** : compression quasistatique adiabatique d'un gaz

- ▶ on dépose la même masse  $m_0$  en ajoutant une infinité de masses infinitésimales  $dm$

# Exemples et conséquences

**Réversible** : compression quasistatique adiabatique d'un gaz

- ▶ on dépose la même masse  $m_0$  en ajoutant une infinité de masses infinitésimales  $dm$
- ▶ à chaque étape, une fluctuation infinitésimale peut faire remonter la masse  $dm$  jusqu'à la main

# Exemples et conséquences

## Condition nécessaire

Une transformation **réversible** est nécessairement **infiniment lente**.

# Exemples et conséquences

## Condition nécessaire

Une transformation **réversible** est nécessairement **infiniment lente**.

cette condition n'est pas suffisante :

# Exemples et conséquences

## Condition nécessaire

Une transformation **réversible** est nécessairement **infiniment lente**.

cette condition n'est pas suffisante :

- ▶ la détente de Joule et Gay Lussac peut être rendue infiniment lente en ouvrant et refermant le robinet une infinité de fois

# Exemples et conséquences

## Condition nécessaire

Une transformation **réversible** est nécessairement **infiniment lente**.

cette condition n'est pas suffisante :

- ▶ la détente de Joule et Gay Lussac peut être rendue infiniment lente en ouvrant et refermant le robinet une infinité de fois
- ▶ la transformation inverse n'est cependant jamais observée

# Exemples et conséquences

## Condition nécessaire

Une transformation **réversible** est nécessairement **infiniment lente**.

cette condition n'est pas suffisante :

- ▶ la détente de Joule et Gay Lussac peut être rendue infiniment lente en ouvrant et refermant le robinet une infinité de fois
- ▶ la transformation inverse n'est cependant jamais observée
- ▶ en effet, le système de l'ensemble du gaz n'est jamais à l'équilibre thermodynamique au cours de la transformation

# Exemples et conséquences

## Condition nécessaire

Une transformation **réversible** est nécessairement **infiniment lente**.

cette condition n'est pas suffisante :

- ▶ la détente de Joule et Gay Lussac peut être rendue infiniment lente en ouvrant et refermant le robinet une infinité de fois
- ▶ la transformation inverse n'est cependant jamais observée
- ▶ en effet, le système de l'ensemble du gaz n'est jamais à l'équilibre thermodynamique au cours de la transformation
- ▶ un chewing-gum étiré lentement ne reviendra pas à sa forme initiale

# Sources d'irréversibilité

# Sources d'irréversibilité

Uniformisation d'une grandeur intensive  
transfert thermique

▶ température par

# Sources d'irréversibilité

- Uniformisation d'une grandeur intensive ▶ température par transfert thermique
- ▶ densité particulaire par diffusion (exp. de Joule et Gay Lussac, diffusion d'une goutte d'encre dans un liquide)

# Sources d'irréversibilité

- Uniformisation d'une grandeur intensive ▶ température par transfert thermique
- ▶ densité particulaire par diffusion (exp. de Joule et Gay Lussac, diffusion d'une goutte d'encre dans un liquide)
- Réaction chimique l'avancement évolue spontanément vers sa valeur à l'équilibre et ne revient jamais à 0

# Sources d'irréversibilité

- Uniformisation d'une grandeur intensive ▶ température par transfert thermique
- ▶ densité particulaire par diffusion (exp. de Joule et Gay Lussac, diffusion d'une goutte d'encre dans un liquide)
- Réaction chimique l'avancement évolue spontanément vers sa valeur à l'équilibre et ne revient jamais à 0
- Forces dissipatives Une évolution en présence de forces dissipatives est toujours irréversible.

# Sources d'irréversibilité

- Uniformisation d'une grandeur intensive ▶ température par transfert thermique
- ▶ densité particulaire par diffusion (exp. de Joule et Gay Lussac, diffusion d'une goutte d'encre dans un liquide)
- Réaction chimique l'avancement évolue spontanément vers sa valeur à l'équilibre et ne revient jamais à 0
- Forces dissipatives Une évolution en présence de forces dissipatives est toujours irréversible.
- ▶ les paramètres d'état associés à l'énergie mécanique ne peuvent pas reprendre leur valeur initiale puisqu'elle diminue

# Sources d'irréversibilité

- Uniformisation d'une grandeur intensive ▶ température par transfert thermique
- ▶ densité particulaire par diffusion (exp. de Joule et Gay Lussac, diffusion d'une goutte d'encre dans un liquide)
- Réaction chimique l'avancement évolue spontanément vers sa valeur à l'équilibre et ne revient jamais à 0
- Forces dissipatives Une évolution en présence de forces dissipatives est toujours irréversible.
- ▶ les paramètres d'état associés à l'énergie mécanique ne peuvent pas reprendre leur valeur initiale puisqu'elle diminue
  - ▶ on peut les rendre négligeables en ralentissant le mouvement pour les frottements fluides (mécaniques, effet Joule)

# Sources d'irréversibilité

Uniformisation d'une grandeur intensive ▶ température par transfert thermique

- ▶ densité particulaire par diffusion (exp. de Joule et Gay Lussac, diffusion d'une goutte d'encre dans un liquide)

Réaction chimique l'avancement évolue spontanément vers sa valeur à l'équilibre et ne revient jamais à 0

Forces dissipatives Une évolution en présence de forces dissipatives est toujours irréversible.

- ▶ les paramètres d'état associés à l'énergie mécanique ne peuvent pas reprendre leur valeur initiale puisqu'elle diminue
- ▶ on peut les rendre négligeables en ralentissant le mouvement pour les frottements fluides (mécaniques, effet Joule)
- ▶ c'est impossible pour le frottement solide (indépendant de la vitesse)

## Limite idéale

Une transformation réversible ne peut être que la **limite idéale** d'une transformation réelle.

Quand elle est physiquement réalisable, elle est nécessairement **infiniment lente**, s'effectue **sans frottement solide**, **sans déséquilibre thermique** et dans un système **uniforme à chaque instant**.

Il n'est pas nécessaire de pouvoir réaliser **expérimentalement** une transformation réversible pour pouvoir calculer les variations de fonctions d'états sur un chemin réversible entre deux états plutôt que sur le véritable chemin entre ces deux états.

# Flèche du temps

## Flèche du temps

Les phénomènes irréversibles permettent de **distinguer l'avant de l'après**. On dit qu'ils « orientent la flèche du temps ».

# Flèche du temps

## Flèche du temps

Les phénomènes irréversibles permettent de **distinguer l'avant de l'après**. On dit qu'ils « orientent la flèche du temps ».

- ▶ à l'échelle microscopique, les phénomènes sont réversibles

# Flèche du temps

## Flèche du temps

Les phénomènes irréversibles permettent de **distinguer l'avant de l'après**. On dit qu'ils « orientent la flèche du temps ».

- ▶ à l'échelle microscopique, les phénomènes sont réversibles
- ▶ on n'observe à l'échelle macroscopique que les évolutions les plus probables

# Flèche du temps

## Flèche du temps

Les phénomènes irréversibles permettent de **distinguer l'avant de l'après**. On dit qu'ils « orientent la flèche du temps ».

- ▶ à l'échelle microscopique, les phénomènes sont réversibles
- ▶ on n'observe à l'échelle macroscopique que les évolutions les plus probables
- ▶ elles partagent des caractéristiques communes (uniformisation) : on distingue ainsi le passé du futur

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

1.1 Évolution spontanée au relâchement d'une contrainte

1.2 Transformations réversibles et irréversibles

1.3 Travail maximal récupérable

2. Fonction d'état entropie

3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

4. Bilans entropiques

# Exemple d'une détente monotherme

- ▶ on a une bouteille d'air comprimé à  $P_i > P_0, T_0, V_i$
- ▶ on récupère le travail  $-W > 0$  lors de la détente monotherme jusqu'à  $P_0, T_0$
- ▶ on a toujours  $-\delta W = P_{ext} dV$
- ▶ quelles que soient les conditions, on finit (pour un gaz parfait) à  $P_0, T_0, V_f = P_i V_i / P_0 > V_i$

# Exemple d'une détente monotherme

# Exemple d'une détente monotherme

détente brutale

$$P_{ext} = P_0$$

# Exemple d'une détente monotherme

détente brutale

$$P_{ext} = P_0$$

détente quasistatique isotherme réversible un opérateur retient le piston pour qu'il se déplace infiniment lentement : à chaque instant

$$P_{ext} = P \geq P_0$$

# Exemple d'une détente monotherme

détente brutale

$$P_{ext} = P_0$$

détente quasistatique isotherme réversible un opérateur retient le piston pour qu'il se déplace infiniment lentement : à chaque instant

$$P_{ext} = P \geq P_0$$

Le travail récupéré sera donc **maximal** quand la transformation est **réversible**.

1. L'irréversibilité et ses conséquences

**2. Fonction d'état entropie**

3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

4. Bilans entropiques

- ▶ le premier principe ne distingue pas les transformations qui s'effectuent spontanément de celles qu'on n'observe jamais
- ▶ le deuxième principe permettra de prédire le sens des **évolutions spontanées** (chaud- $\rightarrow$  froid, uniformisation)
- ▶ il donnera directement le **travail maximal récupérable** dans toute situation sans effectuer de calcul, sans connaître l'équation d'état
- ▶ appliqué à des systèmes plus compliqués (machines thermiques) il précisera lesquelles sont possibles, l'efficacité maximale quel que soit la réalisation technique

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

### 2.1 Deuxième principe de la thermodynamique

### 2.2 Identité thermodynamique

### 2.3 Deuxième principe et sens d'évolution spontanée

### 2.4 Entropie et désordre

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

## 4. Bilans entropiques

# Énoncé

## Deuxième principe de la thermodynamique (énoncé de Clausius)

On peut définir pour tout système  $\mathcal{S}$  **fermé** une **fonction d'état additive non conservative**, nommée **entropie** et notée  $S$  dont la variation **élémentaire**  $dS$ , au cours de toute transformation au cours de laquelle  $\mathcal{S}$  reçoit le transfert thermique élémentaire  $\delta Q$  d'un thermostat à la température  $T_{\text{th}}$ , est :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{th}}}$$

d'où l'on déduit, pour une transformation finie :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{th}}}.$$

l'**égalité** étant réalisée si la transformation est **réversible**.

- ▶  $S$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

- ▶  $S$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
- ▶ une transformation **adiabatique et réversible** est isentropique ( $S = \text{cste}$ ) : ☠ la réciproque n'est pas vraie puisqu'en particulier toute transformation **cyclique** est isentropique

- ▶  $S$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
- ▶ une transformation **adiabatique et réversible** est isentropique ( $S = \text{cste}$ ) : ☠ la réciproque n'est pas vraie puisqu'en particulier toute transformation **cyclique** est isentropique
- ▶  $S$  dépendra de  $P, T, U \dots$  mais pas des paramètres du **mouvement macroscopique** puisque c'est le **travail** et pas le transfert thermique qui les fait varier

- ▶  $S$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
- ▶ une transformation **adiabatique et réversible** est **isentropique** ( $S = \text{cste}$ ) : ☠ la réciproque n'est pas vraie puisqu'en particulier toute transformation **cyclique** est isentropique
- ▶  $S$  dépendra de  $P, T, U \dots$  mais pas des paramètres du **mouvement macroscopique** puisque c'est le **travail** et pas le transfert thermique qui les fait varier
- ▶ on peut aussi écrire une **égalité**

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (1)$$

en considérant un chemin **réversible** conduisant du même état initial au même état final, sur lequel nécessairement  $T = T_{\text{th}}$

# Entropie d'échange et entropie créée

structure différente des lois habituelles : une **inégalité** au lieu d'une **égalité**

# Entropie d'échange et entropie créée

## Définition (Entropie d'échange et entropie créée)

On définit l'**entropie d'échange**  $S_e \equiv \frac{Q}{T_{th}}$  et l'**entropie créée**  $S_c = \Delta S - S_e$ .

On a ainsi :

$$\begin{cases} \Delta S = S_e + S_c & \text{transformation finie} \\ dS = \delta S_e + \delta S_c & \text{transformation élémentaire} \end{cases}$$

# Entropie d'échange et entropie créée

## Définition (Entropie d'échange et entropie créée)

On définit l'**entropie d'échange**  $S_e \equiv \frac{Q}{T_{th}}$  et l'**entropie créée**  $S_c = \Delta S - S_e$ .  
On a ainsi :

$$\begin{cases} \Delta S = S_e + S_c & \text{transformation finie} \\ dS = \delta S_e + \delta S_c & \text{transformation élémentaire} \end{cases}$$

## Critère de réversibilité

L'**entropie créée** est toujours **positive ou nulle**. Elle est **nulle** si la transformation est **réversible**.

# Entropie d'échange et entropie créée

- ▶ le système peut aussi recevoir un travail qui, lui, ne contribue pas  $S_e$  : différence fondamentale entre  $W$  et  $Q$
- ▶  $S_e$  peut en revanche être positive ou négative
- ▶ on définit  $S_c$  car il est plus facile de manipuler des égalités
- ▶ il peut y avoir création de  $S$  : ce n'est pas une grandeur conservative

# Sources idéales et situations réelles

## Sources idéales

Aucune entropie n'est **créée** dans une source idéale de température ou de travail.

# Sources idéales et situations réelles

## Sources idéales

Aucune entropie n'est **créée** dans une source idéale de température ou de travail.

- ▶ l'énoncé suppose que  $\mathcal{S}$  est en contact avec des sources **idéales** de transfert thermique (thermostats) et de travail dans lesquelles aucune entropie n'est créée

# Sources idéales et situations réelles

## Sources idéales

Aucune entropie n'est **créée** dans une source idéale de température ou de travail.

- ▶ l'énoncé suppose que  $\mathcal{S}$  est en contact avec des sources **idéales** de transfert thermique (thermostats) et de travail dans lesquelles aucune entropie n'est créée
- ▶ en fait de l'entropie est créée dans chaque élément de l'univers, réunion de  $\mathcal{S}$  et des sources

# Sources idéales et situations réelles

## Sources idéales

Aucune entropie n'est **créée** dans une source idéale de température ou de travail.

- ▶ l'énoncé suppose que  $\mathcal{S}$  est en contact avec des sources **idéales** de transfert thermique (thermostats) et de travail dans lesquelles aucune entropie n'est créée
- ▶ en fait de l'entropie est créée dans chaque élément de l'univers, réunion de  $\mathcal{S}$  et des sources
- ▶ si les sources de  $W$  et  $Q$  sont moins perturbées par  $\mathcal{S}$  qu'il ne l'est par elles, il est légitime de considérer qu'il n'y a création d'entropie **que dans  $\mathcal{S}$**

# Sources idéales et situations réelles

## Sources idéales

Aucune entropie n'est **créée** dans une source idéale de température ou de travail.

- ▶ l'énoncé suppose que  $\mathcal{S}$  est en contact avec des sources **idéales** de transfert thermique (thermostats) et de travail dans lesquelles aucune entropie n'est créée
- ▶ en fait de l'entropie est créée dans chaque élément de l'univers, réunion de  $\mathcal{S}$  et des sources
- ▶ si les sources de  $W$  et  $Q$  sont moins perturbées par  $\mathcal{S}$  qu'il ne l'est par elles, il est légitime de considérer qu'il n'y a création d'entropie **que dans  $\mathcal{S}$**
- ▶ il faudrait en fait prendre la **température de contact** entre  $\mathcal{S}$  et le thermostat, légèrement différente de celle au sein du thermostat

# Sources idéales et situations réelles

## Sources idéales

Aucune entropie n'est **créée** dans une source idéale de température ou de travail.

- ▶ si  $\mathcal{S}$  est en contact avec plusieurs thermostats (iceberg en contact avec l'eau et l'atmosphère)

$$\Delta S \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots$$

- ▶ si la température d'un thermostat varie lentement (piscine de refroidissement qui se réchauffe au fur et à mesure du fonctionnement d'un moteur)

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{th}} \rightarrow S_e = \int_{\mathcal{E}_i(T_{th,i}) \rightarrow \mathcal{E}_f(T_{th,f})} \frac{\delta Q}{T_{th}}$$

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

### 2.1 Deuxième principe de la thermodynamique

### 2.2 Identité thermodynamique

### 2.3 Deuxième principe et sens d'évolution spontanée

### 2.4 Entropie et désordre

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

## 4. Bilans entropiques

# Établissement

on peut établir une relation **fonctionnelle** entre les paramètres/fonctions d'état, **indépendamment du caractère réversible ou non** de la transformation

# Établissement

on peut établir une relation **fonctionnelle** entre les paramètres/fonctions d'état, **indépendamment du caractère réversible ou non** de la transformation

## Identité thermodynamique

Pour un système thermoélastique, on a :

$$dU = T dS - P dV.$$

# Établissement

## Identité thermodynamique

Pour un système thermoélastique, on a :

$$dU = T dS - P dV.$$

# Établissement

## Identité thermodynamique

Pour un système thermoélastique, on a :

$$dU = T dS - P dV.$$

- ▶ on pourra éventuellement rajouter d'autres travaux :  $F dx$ ,  $U dq$

# Établissement

## Identité thermodynamique

Pour un système thermoélastique, on a :

$$dU = T dS - P dV.$$

- ▶ on pourra éventuellement rajouter d'autres travaux :  $F dx$ ,  $U dq$
- ▶ ☠ on n'a pas toujours  $T dS = \delta Q$  et  $-P dV = \delta W$

# Établissement

## Identité thermodynamique

Pour un système thermoélastique, on a :

$$dU = T dS - P dV.$$

- ▶ on pourra éventuellement rajouter d'autres travaux :  $F dx$ ,  $U dq$
- ▶ ☠ on n'a pas toujours  $T dS = \delta Q$  et  $-P dV = \delta W$
- ▶ on peut aussi poser cette identité en principe et définir :

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

# Transformations mécaniquement réversibles

l'équilibre mécanique peut être plus rapidement réalisé que l'équilibre thermique

# Transformations mécaniquement réversibles

l'équilibre mécanique peut être plus rapidement réalisé que l'équilibre thermique

## Transformation mécaniquement réversible

Un système  $\mathcal{S}$  subit une transformation **mécaniquement réversible** si  $\mathcal{S}$  est à chaque instant en **équilibre mécanique** avec l'extérieur.  
Pour une telle transformation, on a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

# Transformations mécaniquement réversibles

## Transformation mécaniquement réversible

Un système  $\mathcal{S}$  subit une transformation **mécaniquement réversible** si  $\mathcal{S}$  est à chaque instant en **équilibre mécanique** avec l'extérieur.

Pour une telle transformation, on a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

- ▶  c'est la température **du système** qui importe ici, pas du thermostat extérieur
- ▶ une transformation quasistatique est nécessairement mécaniquement réversible
- ▶ **égalité valable même s'il y a déséquilibre thermique**
- ▶ **pression définie et égale à la pression extérieure à chaque instant pour un thermoélastique**
- ▶  $q/C$  égale à la tension imposée de l'extérieur dans un condensateur

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

2.1 Deuxième principe de la thermodynamique

2.2 Identité thermodynamique

**2.3 Deuxième principe et sens d'évolution spontanée**

2.4 Entropie et désordre

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

## 4. Bilans entropiques

# Évolution d'un système isolé

En raisonnant sur l'univers, réunion de  $S_{\mathcal{J}}$  et d'un thermostat à  $S_{\text{th}}$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\mathcal{J}} + \Delta S_{\text{th}} = \Delta S_{\mathcal{J}} - \frac{Q}{T_{\text{th}}}$$

# Évolution d'un système isolé

En raisonnant sur l'univers, réunion de  $S_{\mathcal{J}}$  et d'un thermostat à  $S_{\text{th}}$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\mathcal{J}} + \Delta S_{\text{th}} = \Delta S_{\mathcal{J}} - \frac{Q}{T_{\text{th}}}$$

## Croissance de l'entropie d'un système isolé

L'entropie d'un système **isolé** est **croissante**. Elle est :

- ▶ strictement croissante si l'évolution est irréversible
- ▶ constante si l'évolution est réversible

Un système **isolé** évolue spontanément, au relâchement d'une contrainte, vers l'état d'**entropie maximale** compatible avec les contraintes extérieures.

# Évolution d'un système isolé

## Croissance de l'entropie d'un système isolé

L'entropie d'un système **isolé** est **croissante**. Elle est :

- ▶ strictement croissante si l'évolution est irréversible
- ▶ constante si l'évolution est réversible

Un système **isolé** évolue spontanément, au relâchement d'une contrainte, vers l'état d'**entropie maximale** compatible avec les contraintes extérieures.

- ▶ on peut savoir si une transformation est observable ou non en étudiant le signe de la variation d'entropie **de l'univers** (toujours isolé)
- ▶  l'entropie d'un système **non isolé** peut décroître même pour une transformation **irréversible** (de l'eau qui gèle dans un congélateur)
- ▶

# Exemple : contact thermique

- ▶ deux corps de températures  $T_{1i}$  et  $T_{2i} > T_{1i}$  initialement isolés

## Exemple : contact thermique

- ▶ deux corps de températures  $T_{1i}$  et  $T_{2i} > T_{1i}$  initialement isolés
- ▶ aucun travail entre les deux  $dU_1 = -dU_2$  assure  $\delta Q_1 = -\delta Q_2$

## Exemple : contact thermique

- ▶ deux corps de températures  $T_{1i}$  et  $T_{2i} > T_{1i}$  initialement isolés
- ▶ aucun travail entre les deux  $dU_1 = -dU_2$  assure  $\delta Q_1 = -\delta Q_2$
- ▶ réversibilité mécanique :  $dS = \delta Q/T$  pour chacun

## Exemple : contact thermique

- ▶ deux corps de températures  $T_{1i}$  et  $T_{2i} > T_{1i}$  initialement isolés
- ▶ aucun travail entre les deux  $dU_1 = -dU_2$  assure  $\delta Q_1 = -\delta Q_2$
- ▶ réversibilité mécanique :  $dS = \delta Q/T$  pour chacun
- ▶ on relâche la contrainte en permettant le contact thermique :  $T_1$  et  $T_2$  évoluent

## Exemple : contact thermique

- ▶ deux corps de températures  $T_{1i}$  et  $T_{2i} > T_{1i}$  initialement isolés
- ▶ aucun travail entre les deux  $dU_1 = -dU_2$  assure  $\delta Q_1 = -\delta Q_2$
- ▶ réversibilité mécanique :  $dS = \delta Q/T$  pour chacun
- ▶ on relâche la contrainte en permettant le contact thermique :  $T_1$  et  $T_2$  évoluent
- ▶ pour l'univers :

$$dS_{\text{univers}} = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

# Exemple : contact thermique

- ▶ deux corps de températures  $T_{1i}$  et  $T_{2i} > T_{1i}$  initialement isolés
- ▶ aucun travail entre les deux  $dU_1 = -dU_2$  assure  $\delta Q_1 = -\delta Q_2$
- ▶ réversibilité mécanique :  $dS = \delta Q/T$  pour chacun
- ▶ on relâche la contrainte en permettant le contact thermique :  $T_1$  et  $T_2$  évoluent
- ▶ pour l'univers :

$$dS_{\text{univers}} = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

- ▶ on a bien  $\delta Q_1 > 0$  (le chaud réchauffe le froid) et à l'équilibre  $T_1 = T_2$ .

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

2.1 Deuxième principe de la thermodynamique

2.2 Identité thermodynamique

2.3 Deuxième principe et sens d'évolution spontanée

**2.4 Entropie et désordre**

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

## 4. Bilans entropiques

# Description qualitative

tous les phénomènes irréversibles traduisent une augmentation du « désordre » du système : l'entropie mesure le désordre du système. *Il y a* la très grande méconnaissance qu'on a de l'état **microscopique** du système.

- ▶ la diffusion d'une goutte d'encre correspond à une dispersion maximale : probabilité de présence uniforme dans tout le volume accessible

# Description qualitative

tous les phénomènes irréversibles traduisent une augmentation du « désordre » du système : l'entropie mesure le désordre du système. Elle reflète la très grande méconnaissance qu'on a de l'état microscopique du système.

- ▶ la diffusion d'une goutte d'encre correspond à une dispersion maximale : probabilité de présence uniforme dans tout le volume accessible
- ▶ l'équilibre d'un gaz à l'équilibre thermique correspond à une dispersion maximale en positions et vitesses de ses particules (à énergie totale donnée)

# Description qualitative

tous les phénomènes irréversibles traduisent une augmentation du « désordre » du système : l'entropie mesure le désordre du système. On a la très grande méconnaissance qu'on a de l'état microscopique du système.

- ▶ la diffusion d'une goutte d'encre correspond à une dispersion maximale : probabilité de présence uniforme dans tout le volume accessible
- ▶ l'équilibre d'un gaz à l'équilibre thermique correspond à une dispersion maximale en positions et vitesses de ses particules (à énergie totale donnée)
- ▶  $S_e = Q/T_{th}$  : un transfert thermique donné fait d'autant plus croître l'entropie qu'il provient d'une source de  $T_{th}$  faible, c'est-à-dire très ordonnée car il fait alors intervenir beaucoup de collisions microscopiques avec le thermostat

# Formule de Boltzmann

## Formule de Boltzmann

Pour un système fermé dont l'énergie  $\mathcal{E}$  et le volume  $\mathcal{V}$  sont fixés, on définit, en **physique statistique** l'**entropie statistique** par la formule :

$$S = k_B \ln \Omega,$$

avec  $\Omega$  le nombre d'états **microscopiques** conduisant à l'énergie  $\mathcal{E}$ .  
On admet que cette définition permet de retrouver celle de l'entropie thermodynamique.

# Formule de Boltzmann

## Formule de Boltzmann

Pour un système fermé dont l'énergie  $\mathcal{E}$  et le volume  $\mathcal{V}$  sont fixés, on définit, en **physique statistique** l'**entropie statistique** par la formule :

$$S = k_B \ln \Omega,$$

avec  $\Omega$  le nombre d'états **microscopiques** conduisant à l'énergie  $\mathcal{E}$ .  
On admet que cette définition permet de retrouver celle de l'entropie thermodynamique.

# Formule de Boltzmann

## Formule de Boltzmann

Pour un système fermé dont l'énergie  $\mathcal{E}$  et le volume  $\mathcal{V}$  sont fixés, on définit, en **physique statistique** l'**entropie statistique** par la formule :

$$S = k_B \ln \Omega,$$

avec  $\Omega$  le nombre d'états **microscopiques** conduisant à l'énergie  $\mathcal{E}$ .  
On admet que cette définition permet de retrouver celle de l'entropie thermodynamique.

- ▶  $k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  la constante de Boltzmann

# Formule de Boltzmann

## Formule de Boltzmann

Pour un système fermé dont l'énergie  $\mathcal{E}$  et le volume  $\mathcal{V}$  sont fixés, on définit, en **physique statistique** l'**entropie statistique** par la formule :

$$S = k_B \ln \Omega,$$

avec  $\Omega$  le nombre d'états **microscopiques** conduisant à l'énergie  $\mathcal{E}$ .  
On admet que cette définition permet de retrouver celle de l'entropie thermodynamique.

- ▶  $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  la constante de Boltzmann
- ▶ le nombre  $\Omega$  est bien défini car **en mécanique quantique** la description des états microscopiques est **discrète**.

# Exemple

On considère un système de 5 éléments discernables pouvant chacun posséder une énergie nulle ou égale à  $E_0$ .

- 1 Déterminer les différentes valeurs possibles de l'énergie.
  - 2 En déduire les nombres d'états microscopiques distincts pour chacune de ces valeurs d'énergie.
  - 3 En déduire l'entropie de chacun de ces états d'énergie. Quels sont les états d'entropie minimale, maximale ? Interpréter en termes de désordre.
- ▶ on peut adapter cette définition à une description **continue** des paramètres microscopiques (énergie cinétique, énergie potentielle de pesanteur...)
  - ▶ pour un système en contact avec un thermostat de température  $T$ , cette définition conduit au **facteur de Boltzmann** : la probabilité pour un élément d'avoir l'énergie  $\mathcal{E}$  est proportionnelle à  $e^{(-\mathcal{E}/(BT))}$

# Exemple

- 1  $E_0, 2E_0, 3E_0, 4E_0, 5E_0$
- 2 nombre de combinaisons de  $k$  éléments parmi  $n$  1; 5; 10; 10; 5; 1
- 3  $S/k_B = 0; \ln(5); \ln(10); \ln(10); \ln(5); 0$ . Le désordre est maximal pour  $3E_0$  et  $4E_0$  où l'entropie est maximale.

# Troisième principe de la thermodynamique

le deuxième principe ne donne que des **variations** d'entropie :  
comment donner une valeur à l'entropie pour un système donné ?

## Principe de Nernst

Quand sa température tend vers 0, l'entropie de tout système à l'équilibre thermodynamique tend vers une constante indépendante des autres paramètres du système. On attribue la valeur 0 à cette limite par convention.

# Troisième principe de la thermodynamique

le deuxième principe ne donne que des **variations** d'entropie :  
comment donner une valeur à l'entropie pour un système donné ?

## Principe de Nernst

Quand sa température tend vers 0, l'entropie de tout système à l'équilibre thermodynamique tend vers une constante indépendante des autres paramètres du système. On attribue la valeur 0 à cette limite par convention.

- ▶ le système sera le plus souvent solide à  $T \rightarrow 0$
- ▶ He sera liquide à  $T = 0$  pour des pressions normales
- ▶ pour des gaz dilués, on aura des BEC (condensats de Bose-Einstein) ou gaz de Fermi

1. L'irréversibilité et ses conséquences
2. Fonction d'état entropie
- 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux**
4. Bilans entropiques

- ▶ on établit l'expression de  $S$  en fonction des paramètres d'état

- ▶ on établit l'expression de  $S$  en fonction des paramètres d'état
- ▶ pour un système thermoélastique

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

- ▶ on établit l'expression de  $S$  en fonction des paramètres d'état
- ▶ pour un système thermoélastique

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

- ▶ on peut donc exprimer  $dS$  pour un gaz parfait, une phase condensée idéale

- ▶ on établit l'expression de  $S$  en fonction des paramètres d'état
- ▶ pour un système thermoélastique

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

- ▶ on peut donc exprimer  $dS$  pour un gaz parfait, une phase condensée idéale
- ▶ pour des systèmes réels, on utilisera des tables des valeurs/des courbes

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

### 3.1 Gaz parfait

### 3.2 Phase condensée indilatable et incompressible

### 3.3 Entropie de changement d'état

## 4. Bilans entropiques

# Expressions

Les variations d'entropie d'un **corps pur** modélisé par un **gaz parfait** de coefficient  $\gamma = C_{Pm}/C_{Vm}$  sont données par :

# Expressions

## Variations de $S$ en coordonnées $T, V$

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

$$\begin{aligned} S(T_f, V_f) &= S(T_i, V_i) + nR \left( \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \ln \frac{V_f}{V_i} \right) \\ &= S(T_i, V_i) + nR \left( \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} + \ln \frac{V_f}{V_i} \right) \end{aligned}$$

Les expressions intégrées en  $T$  sont valables pour  $\gamma = \text{cste}$ , ie gaz monoatomique, ou diatomique aux  $T$  usuelles

# Expressions

## Variations de $S$ en coordonnées $T, P$

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

$$\begin{aligned} S(T_f, P_f) &= S(T_i, P_i) + nR \left( \int_{T_i}^{T_f} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \ln \frac{P_f}{P_i} \right) \\ &= S(T_i, P_i) + nR \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} - \ln \frac{P_f}{P_i} \right) \end{aligned}$$

Les expressions intégrées en  $T$  sont valables pour  $\gamma = \text{cste}$ , ie gaz monoatomique, ou diatomique aux  $T$  usuelles

# Expressions

## Variations de $S$ en coordonnées $P, V$

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

$$\begin{aligned} S(P_f, V_f) &= S(P_i, V_i) + nR \left( \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dP}{P} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dV}{V} \right) \\ &= S(P_i, V_i) + \frac{nR}{\gamma - 1} \left( \ln \frac{P_f}{P_i} + \gamma \ln \frac{V_f}{V_i} \right) \end{aligned}$$

Les expressions intégrées en  $T$  sont valables pour  $\gamma = \text{cste}$ , ie gaz monoatomique, ou diatomique aux  $T$  usuelles

# Expressions

on choisira le couple de coordonnées en fonction des données du problème

# Lois de Laplace

## Définition (Transformation isentropique)

Une transformation d'un système  $\mathcal{S}$  est dite **isentropique** quand la variation de l'entropie de  $\mathcal{S}$  est nulle à l'issue de la transformation :

$$\Delta S = 0.$$

## Lois de Laplace

Lors d'une transformation **isentropique** (par exemple une adiabatique réversible) d'un **gaz parfait** pour lequel  $\gamma = c_{ste}$ , on a :

$$\begin{cases} PV^\gamma & = cste \quad \heartsuit \\ TV^{\gamma-1} & = cste \\ T^\gamma P^{1-\gamma} & = cste \end{cases}$$

# Lois de Laplace

## Définition (Transformation isentropique)

Une transformation d'un système  $\mathcal{S}$  est dite **isentropique** quand la variation de l'entropie de  $\mathcal{S}$  est nulle à l'issue de la transformation :

$$\Delta S = 0.$$

## Lois de Laplace

Lors d'une transformation **isentropique** (par exemple une adiabatique réversible) d'un **gaz parfait** pour lequel  $\gamma = cste$ , on a :

$$\begin{cases} PV^\gamma & = cste \quad \heartsuit \\ TV^{\gamma-1} & = cste \\ T^\gamma P^{1-\gamma} & = cste \end{cases}$$

- ▶ **♥ on apprend  $PV^\gamma$ , on retrouve les autres**
- ▶ on avait  $PV = cste$  pour une **isotherme**, on obtient une expression de **même forme pour les conditions opposées** »

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

### 3.1 Gaz parfait

### 3.2 Phase condensée indilatable et incompressible

### 3.3 Entropie de changement d'état

## 4. Bilans entropiques

# Expression de $S$

## Variations de l'entropie d'une phase condensée idéale

Les variations de l'entropie d'un **corps pur** modélisé par une **phase condensée incompressible et indilatable** sont données par :

$$dS = \frac{C(T) dT}{T} \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T) dT}{T}$$

# Expression de $S$

## Variations de l'entropie d'une phase condensée idéale

Les variations de l'entropie d'un **corps pur** modélisé par une **phase condensée incompressible et indilatable** sont données par :

$$dS = \frac{C(T) dT}{T} \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T) dT}{T}$$

- ▶ le plus souvent, on aura  $C \simeq \text{cste} \equiv C_0$  :

$$S(T_f) = S(T_i) + C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

# Expression de $S$

## Variations de l'entropie d'une phase condensée idéale

Les variations de l'entropie d'un **corps pur** modélisé par une **phase condensée incompressible et indilatable** sont données par :

$$dS = \frac{C(T) dT}{T} \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T) dT}{T}$$

- ▶ le plus souvent, on aura  $C \simeq \text{cste} \equiv C_0$  :

$$S(T_f) = S(T_i) + C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

- ▶ pour un système composite (gaz + phase condensée), on utilisera l'additivité de  $S$

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

### 3.1 Gaz parfait

### 3.2 Phase condensée indilatable et incompressible

### 3.3 Entropie de changement d'état

## 4. Bilans entropiques

# Expression en fonction de la chaleur latente

## Entropie massique de changement d'état

L'entropie massique de changement d'état, notée  $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$ , de la transformation d'un corps pur de l'état 1 à l'état 2, à la température  $T$  et la pression d'équilibre  $P_e(T)$  ne dépend que de  $T$ . Elle vérifie :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{l_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}.$$

les valeurs sont données à la température de changement d'état sous  $P = 1 \text{ bar}$

	H <sub>2</sub> O	Fe
$\Delta s_f$	$1,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^2$
$\Delta s_v$	$6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$

dans tous les cas  $\Delta S_{mf}$  est de l'ordre de  $1 \cdot 10^1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\Delta S_{mv}$  de l'ordre de  $1 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

# Expression en fonction de la chaleur latente

## Entropie massique de changement d'état

L'entropie massique de changement d'état, notée  $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$ , de la transformation d'un corps pur de l'état 1 à l'état 2, à la température  $T$  et la pression d'équilibre  $P_e(T)$  ne dépend que de  $T$ . Elle vérifie :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{l_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}.$$

- ▶ il suffit de connaître la chaleur latente à une température pour y connaître l'entropie massique de changement d'état
- ▶ on a un saut d'entropie massique lors d'une transition de phase vers un état plus désordonné

# Expression en fonction de la chaleur latente

## Entropie massique de changement d'état

L'entropie massique de changement d'état, notée  $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$ , de la transformation d'un corps pur de l'état 1 à l'état 2, à la température  $T$  et la pression d'équilibre  $P_e(T)$  ne dépend que de  $T$ . Elle vérifie :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{l_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}.$$

- ▶ il suffit de connaître la chaleur latente à une température pour y connaître l'entropie massique de changement d'état
- ▶ on a un saut d'entropie massique lors d'une transition de phase vers un état plus désordonné

1. L'irréversibilité et ses conséquences
2. Fonction d'état entropie
3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux
4. Bilans entropiques

Dans tous les cas, on aura  $\Delta S_{\text{univers}} = S_c$  car l'univers est **isolé**

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

## 4. Bilans entropiques

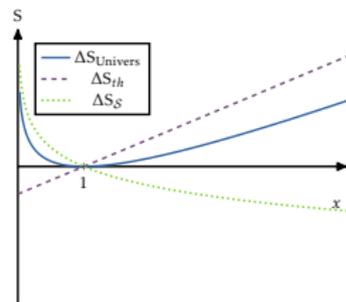
### 4.1 Contact avec un thermostat

### 4.2 Compressions monothermes d'un gaz parfait

### 4.3 Travail maximal récupérable

# $\Delta S$ lors de l'équilibrage

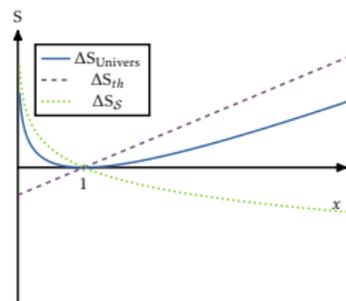
on vérifie le signe de  $\Delta S$  pour une transformation **irréversible** d'un système **isolé** dont sait expliciter  $\Delta S$



# $\Delta S$ lors de l'équilibrage

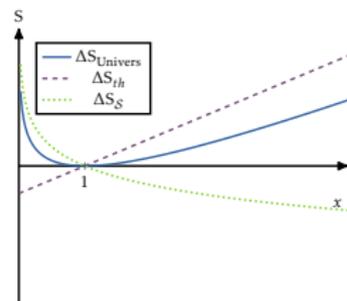
on vérifie le signe de  $\Delta S$  pour une transformation **irréversible** d'un système **isolé** dont sait expliciter  $\Delta S$

- ▶ solide  $\mathcal{S}$  (capacité thermique  $C$ ) à  $T_i$  plongé dans un thermostat à  $(T_{th})$ , avec  $x \equiv T_i/T_{th}$



# $\Delta S$ lors de l'équilibrage

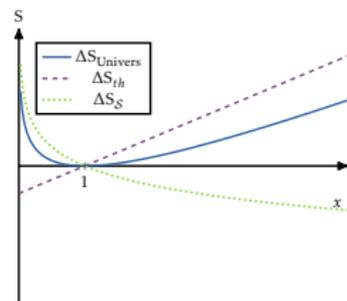
- ▶ solide  $\mathcal{S}$  (capacité thermique  $C$ ) à  $T_i$  plongé dans un thermostat à  $(T_{th})$ , avec  $x \equiv T_i/T_{th}$
- ▶ à l'équilibre, on a  $T = T_{th}$



# $\Delta S$ lors de l'équilibrage

- ▶ solide  $\mathcal{S}$  (capacité thermique  $C$ ) à  $T_i$  plongé dans un thermostat à  $(T_{th})$ , avec  $x \equiv T_i/T_{th}$
- ▶ à l'équilibre, on a  $T = T_{th}$
- ▶ on calcule

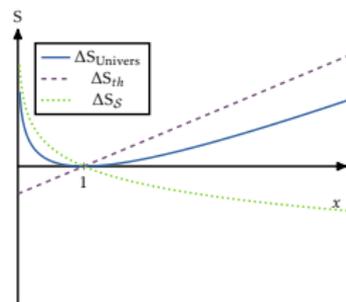
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{Univers}} &= C \left( \frac{T_i}{T_{th}} - 1 + \ln \frac{T_{th}}{T_i} \right) \\ &= C (x - 1 - \ln x)\end{aligned}$$



# $\Delta S$ lors de l'équilibrage

- ▶ solide  $\mathcal{S}$  (capacité thermique  $C$ ) à  $T_i$  plongé dans un thermostat à  $(T_{th})$ , avec  $x \equiv T_i/T_{th}$
- ▶ à l'équilibre, on a  $T = T_{th}$
- ▶ on calcule

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{Univers}} &= C \left( \frac{T_i}{T_{th}} - 1 + \ln \frac{T_{th}}{T_i} \right) \\ &= C (x - 1 - \ln x)\end{aligned}$$



on a bien  $\Delta S_{\text{Univers}} = S_c \geq 0$

qu'il y ait réchauffement ou refroidissement, pour une transformation irréversible d'un système isolé.

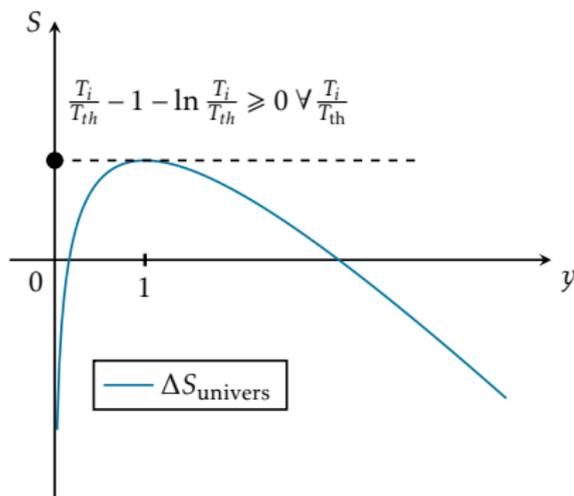
# Détermination de la température d'équilibre

on vérifie que le 2<sup>e</sup> principe assure  $T_f = T_{th}$

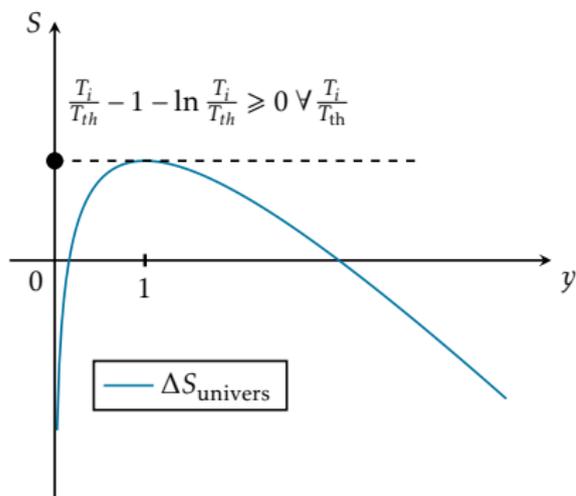
en supposant  $T_f$  quelconque, on a :

$$\Delta S_{\text{univers}} = C \left( \ln y - y + \frac{T_i}{T_{th}} + \ln \frac{T_{th}}{T_i} \right)$$

avec :  $y = T_f / T_{th}$ .



# Détermination de la température d'équilibre

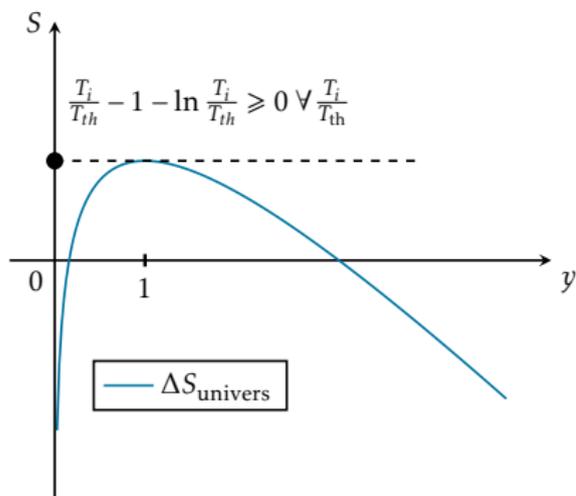


en supposant  $T_f$  quelconque, on a :

$$\Delta S_{\text{univers}} = C \left( \ln y - y + \frac{T_i}{T_{th}} + \ln \frac{T_{th}}{T_i} \right)$$

avec :  $y = T_f/T_{th}$ .

# Détermination de la température d'équilibre



en supposant  $T_f$  quelconque, on a :

$$\Delta S_{\text{univers}} = C \left( \ln y - y + \frac{T_i}{T_{th}} + \ln \frac{T_{th}}{T_i} \right)$$

avec :  $y = T_f/T_{th}$ .

la variation d'entropie de l'univers est bien **maximale pour  $T_f = T_{th}$**  :

**on a prouvé l'évolution spontanée vers l'équilibre thermique entre le corps et le thermostat**

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

## 4. Bilans entropiques

### 4.1 Contact avec un thermostat

### 4.2 Compressions monothermes d'un gaz parfait

### 4.3 Travail maximal récupérable

# Exercice I

Un gaz parfait est contenu dans une enceinte fermée par un piston mobile verticalement et sans frottement. L'ensemble est en contact thermique avec un thermostat à la température  $T_{th}$ . Initialement le gaz est en équilibre thermodynamique, le piston de masse  $m$  et d'aire  $S$  étant soumis à son poids et à la force de pression exercée par l'atmosphère de pression uniforme et stationnaire  $P_0$ . Le volume initial est  $V_i$ .

- 1 On comprime le gaz jusqu'à la pression  $P_f$ . Déterminer l'état du système à l'équilibre thermodynamique.
- 2 La compression est infiniment lente : que peut-on dire de l'entropie créée ?
  - a Quelle est la variation d'énergie interne du gaz ?
  - b Calculer le travail reçu par le gaz, puis le transfert thermique  $Q$  reçu par le gaz et celui  $Q_{th}$  reçu par le thermostat.
  - c En déduire les variations d'entropie du gaz et du thermostat puis celle de l'univers. Commenter les signes de chacune de ces variations.
- 3 La transformation est maintenant brutale.
  - a Comparer les variations d'énergie interne et d'entropie du gaz à celles du cas précédent.

# Exercice II

- b Déterminer le travail et le transfert thermique reçus par le gaz et le transfert thermique reçu par le thermostat.
- c En déduire les variations d'entropie du gaz, du thermostat et de l'univers. Commenter les signes de chacune de ces variations.

# Correction

$$1 \quad V_f = \frac{P_i V_i}{P_f}, \quad T_f = T_{th}$$

2 succession continue d'états d'équilibre avec l'extérieur  $\rightarrow$  réversible.

a  $\Delta U = 0$

b  $Q = \Delta U - W = -W = -P_i V_i \ln P_f / P_i \leq 0$  et  $Q_{th} = -Q$

c  $\Delta S = S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{th}} = \frac{Q}{T_{th}} = -\frac{P_i V_i}{T_{th}} \ln P_f / P_i \leq 0$  : possible car pas isolé.

Pour le thermostat  $\Delta S_{th} = Q_{th} / T_{th} = -\Delta S$ , soit  $\Delta S_{univers} = 0$ .

3 Pas réversible a priori, on va le vérifier.

a Toujours  $\Delta U = 0$ , même  $\Delta S$  car fonction d'état.

b  $Q = -W = P_f (V_f - V_i)$

c  $S_e = Q / T_{th} = \frac{P_f (V_f - V_i)}{T_{th}}$  et  $S_c = \frac{P_i V_i}{T_{th}} \left( \frac{P_f}{P_i} - 1 - \ln \frac{P_f}{P_i} \right) > 0$  sauf si  $P_f = P_i$ .

$\Delta S_u = S_c > 0$

## 1. L'irréversibilité et ses conséquences

## 2. Fonction d'état entropie

## 3. Entropie de systèmes modèles fondamentaux

## 4. Bilans entropiques

### 4.1 Contact avec un thermostat

### 4.2 Compressions monothermes d'un gaz parfait

### 4.3 Travail maximal récupérable

- ▶ on avait une détente de  $P_i > P_0$  jusqu'à  $P_0$ , monotherme à  $T_0$

▶ on avait une détente de  $P_i > P_0$  jusqu'à  $P_0$ , monotherme à  $T_0$

▶ le travail **reçu par l'extérieur** est

$$-W = Q - \Delta U = T_0 S_e - \Delta U = T_0(\Delta S - S_c) - \Delta U$$

- ▶ on avait une détente de  $P_i > P_0$  jusqu'à  $P_0$ , monotherme à  $T_0$
- ▶ le travail **reçu par l'extérieur** est
$$-W = Q - \Delta U = T_0 S_e - \Delta U = T_0 (\Delta S - S_c) - \Delta U$$
- ▶ pour une monotherme, monobare, l'état final est **le même** que la transformation soit ou non réversible :  $\Delta U$   $\Delta S$  sont donc des **constantes**

- ▶ on avait une détente de  $P_i > P_0$  jusqu'à  $P_0$ , monotherme à  $T_0$
- ▶ le travail **reçu par l'extérieur** est  

$$-W = Q - \Delta U = T_0 S_e - \Delta U = T_0 (\Delta S - S_c) - \Delta U$$
- ▶ pour une monotherme, monobare, l'état final est **le même** que la transformation soit ou non réversible :  $\Delta U$   $\Delta S$  sont donc des **constantes**
- ▶  $-W$  est donc maximal pour  $S_c$  minimal, soit pour une transformation **réversible**

- ▶ on avait une détente de  $P_i > P_0$  jusqu'à  $P_0$ , monotherme à  $T_0$
- ▶ le travail **reçu par l'extérieur** est  

$$-W = Q - \Delta U = T_0 S_e - \Delta U = T_0(\Delta S - S_c) - \Delta U$$
- ▶ pour une monotherme, monobare, l'état final est **le même** que la transformation soit ou non réversible :  $\Delta U$   $\Delta S$  sont donc des **constantes**
- ▶  $-W$  est donc maximal pour  $S_c$  minimal, soit pour une transformation **réversible**
- ▶ sa valeur est  $P_i V_i \ln(P_f / P_i) > 0$  pour un gaz parfait

# Indispensable

- ▶ expression du 2<sup>e</sup> principe
- ▶ définitions de  $S_e$  et  $S_c$
- ▶ expressions de  $S$  pour le GP et la phase condensée idéale
- ▶ Lois de Laplace et leur cadre d'application
- ▶ entropie maximale à l'équilibre pour un système isolé