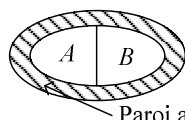


# Chapitre 9 : 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique

## I Nécessité d'un 2<sup>nd</sup> principe

### A) Transfert thermique

On considère deux solides  $A, B$  indilatables en contact thermique, tels que  $A \cup B$  soit isolé.



$T_A, T_B$  : températures initiales  
 $T'_A, T'_B$  : températures finales

Paroi athermane

1<sup>er</sup> principe appliqué à  $A \cup B$  : (on suppose  $C_v$  constant)

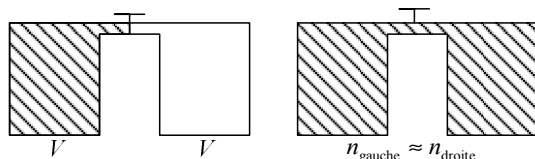
$$\Delta U_{A \cup B} = 0 = \Delta U_A + \Delta U_B = C_{V,A} \times (T'_A - T_A) + C_{V,B} \times (T'_B - T_B)$$

On obtient donc une équation avec 2 inconnues  $T'_A, T'_B$ . Le premier principe seul ne permet pas de montrer que  $T'_A = T'_B = \dots$

De plus, si  $T_A < T_B$ , la relation  $T'_A < T_A < T_B < T'_B$  n'est pas contradictoire avec le premier principe seul.

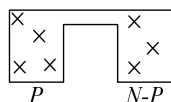
### B) Transfert de particules

Détente de Joule Gay-Lussac



Le premier principe impose que  $U_f = U_i$  ( $T_f = T_i$  pour un gaz parfait) mais aucune condition sur les densités volumiques à gauche et à droite. En particulier, le 1<sup>er</sup> principe n'explique pas le caractère irréversible de la détente.

### C) Origine microscopique de l'irréversibilité de la détente

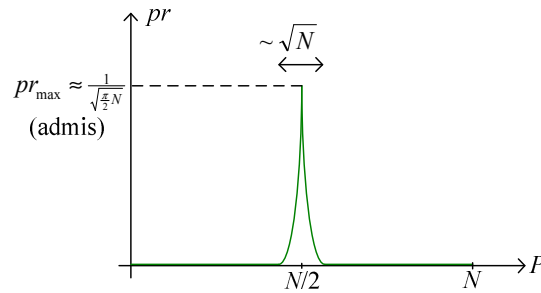


particules    particules

Nombre de configurations microscopiques avec  $P$  particules à gauche et  $N-P$  à

droite :  $C_N^P$ . Probabilité d'avoir  $P$  particules à gauche :  $pr = \frac{C_N^P}{2^N} \cdot (2^N = \sum_{k=0}^N C_N^k)$

Si  $N \sim N_a (6,022 \cdot 10^{23})$  :  $P = 0$  ou  $N \Rightarrow pr = \frac{1}{2^{N_a}} \approx 1 \cdot 10^{-2 \cdot 10^{23}}$



Si on observe le système,  $P = \frac{N}{2} \pm \sqrt{N}$ . Fluctuations  $\approx \frac{\sqrt{N}}{N/2} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \approx 10^{-11}$

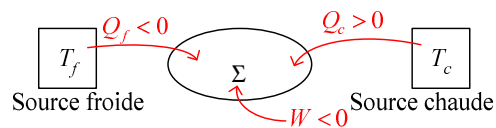
## II Enoncés historiques du 2<sup>nd</sup> principe

### A) Définitions

Cycle monotherme : transformation cyclique au cours de laquelle le système est en contact avec une seule source de chaleur.

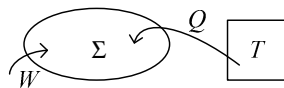
Cycle polytherme : transformation cyclique au cours de laquelle le système est en contact avec plusieurs sources de chaleur

Exemple : cycle de Carnot (ditherme)



### B) Enoncé de Kelvin

Il est impossible d'obtenir du travail au cours d'un cycle monotherme.



Le 2<sup>nd</sup> principe s'énonce :

$$\begin{cases} W \geq 0 & (\text{Le système reçoit du travail}) \\ Q \leq 0 & (\text{Le système cède de la chaleur à } T) \end{cases}$$

Exemple : impossible de créer un bateau qui fabrique du travail à partir de la chaleur extraite de l'océan (même si celui-ci était chaud). Ce type de moteur correspond à un "moteur perpétuel de 2<sup>ème</sup> espèce".

Pour un cycle monotherme réversible :

$$\tau : \begin{cases} W \geq 0 \\ Q \leq 0 \end{cases} \Rightarrow \tau^{-1} : \begin{cases} W_{\tau^{-1}} \geq 0 \\ Q_{\tau^{-1}} \leq 0 \\ W_{\tau^{-1}} = -W \\ Q_{\tau^{-1}} = -Q \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} W = 0 \\ Q = 0 \end{cases}$$

Une condition nécessaire pour qu'un cycle monotherme soit réversible est donc que  $W = Q = 0$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Donc } W > 0 \\ Q < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Cycle irréversible}$$

Le travail reçu par le système est dégradé en chaleur.

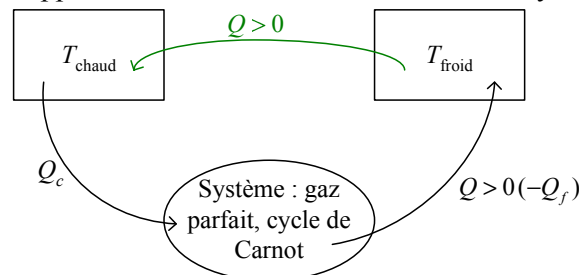
### C) Enoncé de Clausius

La chaleur ne peut pas passer spontanément d'un corps froid vers un corps chaud.

### D) Equivalence entre les énoncés de Clausius et de Kelvin

- On montre que Kelvin  $\Rightarrow$  Clausius.

Supposons Clausius faux. On considère le cycle de Carnot suivant :



$$Q_c + W - Q = 0. \text{ Donc } Q_c = Q - W > Q \text{ (} W < 0 \text{) soit } Q_c - Q > 0$$

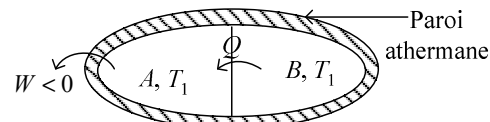
La source froide a un fonctionnement stationnaire, car elle reçoit la même quantité de chaleur que ce qu'elle cède (pour rester à la même température, maintenue constante). On considère  $\Sigma' = T_{\text{froid}} + \Sigma$

Bilan énergétique :  $\Sigma'$  suit un cycle monotherme (à  $T_c$ ), reçoit un travail  $W < 0$ , reçoit de la chaleur  $Q_c - Q > 0$ . Donc l'énoncé de Kelvin est faux.

Donc non(Clausius)  $\Rightarrow$  non(Kelvin). Donc Kelvin  $\Rightarrow$  Clausius

- Montrons que Clausius  $\Rightarrow$  Kelvin

Supposons Kelvin faux. On considère le système  $\Sigma = A \cup B$  suivant :



Où  $A$  est un gaz parfait. On considère une transformation monotherme du système  $\Sigma' = A$  au cours de laquelle  $A$  fournit un travail moteur au milieu extérieur. Comme  $A$  est un gaz parfait, il vérifie la 1<sup>ère</sup> loi de Joule. Donc  $T_i = T_f \Rightarrow U_i = U_f \Rightarrow \Delta U = 0$ . Donc  $W + Q = 0$ . Donc  $Q = -W > 0$ .  $\Sigma'$  ne peut recevoir de chaleur que de  $B$  (le système  $\Sigma$  est entouré d'une paroi athermane). Donc  $B$  fournit de la chaleur à  $\Sigma'$ . Donc la température de  $B$  diminue. Donc un corps ( $B$ ) peut fournir de la chaleur à un corps plus chaud ( $A$ ). Donc l'énoncé de Clausius est faux. Donc non(Kelvin)  $\Rightarrow$  non(Clausius).

- Donc Clausius  $\Leftrightarrow$  Kelvin

### III Enoncé moderne du 2<sup>nd</sup> principe

Pour tout système en équilibre interne, on peut définir une fonction d'état notée  $S$ , appelée entropie, telle que :

- $S$  est une fonction extensive des variables extensives du système :  $S(U, V, n, x)$  ( $x$  : paramètre extensif non précisé)
- Pour une transformation dans un système isolé :  
 $S$  augmente si la transformation est irréversible  
 $S$  est constante si la transformation est réversible  
 $S$  est maximale à l'équilibre thermodynamique (interne + milieu extérieur)

Propriétés :

$S$  est une fonction d'état du système



-  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1$  (indépendant de la transformation)

- Si la transformation est un cycle,  $\Delta S = 0$

- L'entropie n'est pas conservative :

Pour un système isolé,  $U = \text{cte}$  donc  $\Delta U = 0$ , Mais  $S$  est croissante donc  $\Delta S \geq 0$

- L'univers est isolé. Donc  $S_{\text{univers}}$  est croissante.

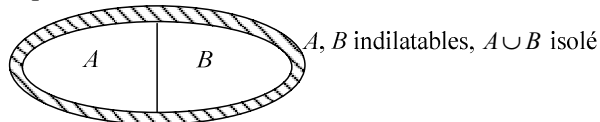
### IV Entropie et variables d'état

#### A) Définition de la température thermodynamique

Système en équilibre interne. On définit la température thermodynamique  $\Theta$

(thêta) telle que :  $\frac{1}{\Theta} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, n, x}$  (En général,  $S(U)$  est croissante. donc  $\Theta > 0$ )

Equivalence entre  $T$  et  $\Theta$  :



On considère  $A$  déterminé par  $U_A, V_A = \text{cte}, n_A = \text{cte}, x_A = \text{cte}$  et  $B$  déterminé par  $U_B, V_B = \text{cte}, n_B = \text{cte}, x_B = \text{cte}$ .

D'après le 1<sup>er</sup> principe appliqué à  $A \cup B$  :

$$\Delta U_{A \cup B} = \Delta U_A + \Delta U_B = 0$$

$$\text{ou } dU_A + dU_B = 0$$

D'après le 2<sup>nd</sup> principe appliqué à  $A \cup B$  isolé,  $dS_{A \cup B} \geq 0 \Leftrightarrow dS_A + dS_B \geq 0$

$$\text{Et } dS_A = \left. \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right|_{V_A, n_A, x} dU_A + \underbrace{\left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{U_A, n_A, x} dV_A + \dots}_{=0} = \frac{1}{\Theta_A} dU_A$$

$$\text{De même, } dS_B = \frac{dU_B}{\Theta_B} = \frac{-dU_A}{\Theta_B}$$

$$\text{Donc } dS_{A \cup B} = dU_A \times \left( \frac{1}{\Theta_A} - \frac{1}{\Theta_B} \right) \geq 0$$

- A l'équilibre thermodynamique,  $S_{A \cup B}$  est maximum. Donc  $dS_{A \cup B} = 0$

Donc  $\frac{1}{\Theta_A} - \frac{1}{\Theta_B} = 0$  soit  $\Theta_B = \Theta_A$  égalité des températures thermodynamiques de  $A$  et  $B$  à l'équilibre thermodynamique.

- Si  $\Theta_B < \Theta_A$  :  $dS_{A \cup B} \geq 0 \Leftrightarrow dU_A \times \left( \frac{1}{\Theta_A} - \frac{1}{\Theta_B} \right) \geq 0 \Leftrightarrow dU_A \leq 0$

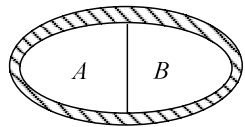
$dU_A = \delta W + \delta Q_A = \delta Q_A$  (Indilatable). Donc  $\delta Q_A \leq 0$  la chaleur passe donc de  $A$  vers  $B$  (de celui pour lequel  $\Theta$  est le plus élevé vers celui pour lequel  $\Theta$  est le plus faible)

Donc  $\Theta$  a le même comportement que  $T$ .

On admet que  $\Theta = T$

$$\text{Donc } [S] = \frac{[U]}{[T]} = J.K^{-1}$$

## B) Pression thermodynamique



$A \cup B$  Bisolé mais la paroi entre  $A$  et  $B$  est mobile

$$\text{Donc } V_A + V_B = V_{A \cup B} \Rightarrow dV_A + dV_B = 0$$

$$U_A + U_B = cte \text{ (1}^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U = 0 \Rightarrow U = cte)$$

$$\text{Donc } dU_A + dU_B = 0$$

D'après le 2<sup>nd</sup> principe appliqué à  $A \cup B$  isolé :  $dS_{A \cup B} \geq 0$

$$dS_A = \left. \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right|_{V_A, n, x} dU_A + \left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{U_A, n, x} dV_A + \underbrace{\left. \frac{\partial S_A}{\partial n} \right|_{U_A, V_A, x} dn + \left. \frac{\partial S_A}{\partial x} \right|_{U_A, V_A, n} dx}_{=0}$$

$$= \frac{dU_A}{T_A} + \left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{U_A, n, x} dV_A$$

$$\text{et } dS_B = \frac{-dU_A}{T_B} + \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{U_B, n, x} (-dV_A)$$

$$\text{Donc } dS_{A \cup B} = dU_A \times \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) + dV_A \times \left( \left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{U_A, n, x} - \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{U_B, n, x} \right) \geq 0$$

### Conséquences :

A l'équilibre thermodynamique,  $S_{A \cup B}$  est maximum.

$$\text{Donc } \left. \frac{\partial S_{A \cup B}}{\partial U_A} \right|_{V_A} = 0 \Leftrightarrow T_A = T_B \text{ et } \left. \frac{\partial S_{A \cup B}}{\partial V_A} \right|_{U_A} = 0 \Leftrightarrow \left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{U_A, n, x} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{U_B, n, x}$$

Cette dernière relation équivaut à l'égalité des pressions ( $dV = 0$ ).

On définit la pression thermodynamique  $\Pi = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U,n,x}$ .  $[\Pi] = \text{Pa}$

A l'équilibre thermodynamique,  $\Pi_A = \Pi_B$ .

Hors équilibre, on suppose que l'on a  $T_A = T_B$  mais  $\Pi_A > \Pi_B$

$$dS_{A \cup B} \geq 0 \Leftrightarrow dV_A \left( \frac{\Pi_A}{T_A} - \frac{\Pi_B}{T_B} \right) \geq 0 \Leftrightarrow dV_A (\Pi_A - \Pi_B) \geq 0$$

Donc  $dV_A \geq 0$

Donc  $\Pi$  a le même comportement que  $P$ .

On admet ici encore que  $\Pi = P$

### C) Généralisation

A tout paramètre extensif  $x$ , on associe un paramètre intensif  $X$  défini par :

$$X = -T \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{U,V,n,\dots}$$

On dit que  $X$  et  $x$  sont variables conjuguées (comme  $-P$  et  $V$  par exemple)

Remarque : pour une transformation réversible où  $x$  varie,  $\delta W_{\text{rév},x} = X dx$

Donc, pour tous les travaux :  $\delta W_{\text{rév}} = \sum X dx$

A l'équilibre thermodynamique de 2 systèmes  $A$  et  $B$  qui peuvent échanger  $x$ , on a  $X_A = X_B$ .

### D) Identité thermodynamique

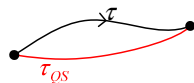
On considère un système, d'entropie  $S(U, V, n, x)$

Pour une étape infinitésimale de transformation quasi-statique :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,n,x,\dots} dU + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U,n,x,\dots} dV + \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_{V,U,x,\dots} dn + \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{V,U,n,\dots} dx + \dots \\ &= \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{X}{T} dx + \dots \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow dU = TdS - PdV + Xdx \quad (\text{Identité thermodynamique})$$

Application :



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\tau_{QS}} \left( \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{X}{T} dx \right)$$

Autre écriture :

$$\begin{aligned} H = U + PV &\Rightarrow dH = dU + VdP + PdV \\ dH &= TdS + VdP + Xdx \end{aligned}$$