



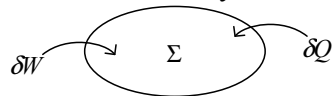
Chapitre 10 : Application du 2nd principe aux systèmes fermés

Dans un système fermé, ΔS dépend de l'irréversibilité ou non de la transformation, des échanges énergétiques W et Q avec le milieu extérieur.

I Variation d'entropie par transfert thermique

A) Transfert thermique élémentaire, réversible interne

On considère un système fermé :



On considère une transformation élémentaire réversible interne (donc par restriction quasi-statique)

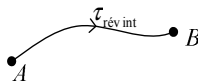
On a donc l'identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV + Xdx$$

D'après le 1^{er} principe, $dU = \delta W + \delta Q = \underbrace{-PdV + Xdx}_{\text{réversible interne}} + \delta Q$. Donc $\delta Q = TdS$

Donc, pour une transformation réversible interne, $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$

Application :



$$S_B - S_A = \int_{\tau_{\text{rév int}}} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

B) Echange thermique avec un thermostat

1) Modèle du thermostat

Un thermostat est un système dont la température reste constante, quels que soient les échanges thermiques avec l'extérieur.

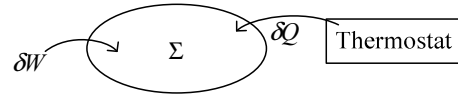
$$\delta Q_{\text{th}} = C_{\text{th}} dT_{\text{th}}. \quad dT_{\text{th}} = 0 \Rightarrow C_{\text{th}} = \frac{\delta Q_{\text{th}}}{dT_{\text{th}}} = \infty$$

(Il suffit que la dimension du thermostat soit très grande devant celle du système en contact)

Propriété : pour un thermostat, tout les transferts thermiques sont réversibles interne (admis). Donc, pour une transformation infinitésimale, $dS_{\text{th}} = \frac{\delta Q_{\text{th}}}{T_{\text{th}}}$

2) Bilan entropique du système

Pour une transformation infinitésimale :



On pose Univers = Σ + Thermostat, isolé (emplacement de δW douteux, faire attention ! idem dans les schémas suivants)

$$\text{Donc } dS_{\text{Univers}} = dS_{\Sigma} + dS_{\text{Thermostat}} \geq 0 \text{ (2}^{\text{nd}} \text{ principe)}$$

$$dS_{\text{th}} = \frac{\delta Q_{\text{th}}}{T_{\text{th}}} = \frac{-\delta Q}{T_{\text{th}}}$$

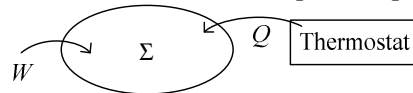
$$\text{Donc } dS_{\Sigma} = dS_{\text{Univers}} - dS_{\text{th}} = dS_{\text{Univers}} + \frac{\delta Q}{T_{\text{th}}}$$

On pose : - $\delta S_{\text{création}} = dS_{\text{Univers}} \geq 0$; traduit la variation d'entropie liée à l'éventuelle irréversibilité du transfert thermique.

$$\text{- } \delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{th}}} ; \text{ Entropie d'échange, traduit la variation}$$

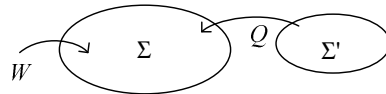
d'entropie liée au transfert thermique.

Pour une transformation quelconque :



$$\Delta S_{\Sigma} = \int_{\tau} dS_{\Sigma} = \int_{\tau} \frac{\delta Q}{T_{\text{th}}} + \int_{\tau} \delta S_{\text{création}} = \underbrace{\frac{Q}{T_{\text{th}}}}_{S_{\text{échange}}} + S_{\text{création}}$$

C) Echange thermique entre deux systèmes



On suppose Σ et Σ' en contact thermique, et une transformation infinitésimale réversible interne pour Σ'. Univers = Σ + Σ' isolé

$$dS_{\text{Univers}} = dS_{\Sigma} + dS_{\Sigma'} \geq 0$$

$$dS_{\Sigma'} = \frac{\delta Q_{\Sigma'}}{T_{\Sigma'}} \text{ (transformation infinitésimale réversible interne)}$$

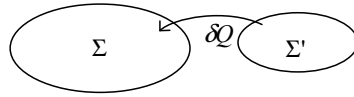
$$dS_{\Sigma} = -dS_{\Sigma'} + dS_{\text{Univers}} = \frac{-\delta Q_{\Sigma'}}{T_{\Sigma'}} + dS_{\text{Univers}} = \frac{\delta Q_{\Sigma}}{T_{\Sigma'}} + dS_{\text{Univers}}$$

$$dS_{\Sigma} = \underbrace{\frac{\delta Q_{\Sigma}}{T_{\Sigma'}}}_{\delta S_{\text{échange}}} + \underbrace{dS_{\text{Univers}}}_{\delta S_{\text{création}}}$$

$$\text{Pour une transformation quelconque : } \Delta S_{\Sigma} = \int_{\tau} \frac{\delta Q}{T_{\Sigma'}} + \int_{\tau} \delta S_{\text{création}} = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$$

D) Application aux transformations réversibles

1) Echange thermique réversible



Pour une transformation infinitésimale réversible :

$$dS_{\Sigma} = \delta S_{\text{échange}} + \underbrace{\delta S_{\text{création}}}_{=0} = \frac{\delta Q}{T_{\Sigma'}}$$

car réversible

$$\text{or } dS_{\Sigma} = \frac{\delta Q}{T_{\Sigma}} \quad (\text{transformation réversible pour } \Sigma)$$

$$\text{donc } \frac{\delta Q}{T_{\Sigma}} = \frac{\delta Q}{T_{\Sigma'}} \quad \text{donc } T_{\Sigma} = T_{\Sigma'}$$

Donc il faut et il suffit que Σ et Σ' aient la même température à chaque étape de la transformation.

Cas particulier : $\Sigma' = \text{Thermostat}$, une transformation monotherme réversible est isotherme.

2) Transformation adiabatique réversible (interne)

Pour une étape infinitésimale de transformation adiabatique réversible interne :

$$dS_{\Sigma} = \frac{\delta Q}{T_{\Sigma}} \quad (\text{réversible})$$

$$\delta Q = 0 \quad (\text{adiabatique})$$

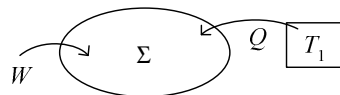
$$\text{Donc } dS_{\Sigma} = 0$$

Donc pour une transformation quelconque (mais réversible interne et adiabatique quand même) : $\Delta S_{\Sigma} = 0$

Une transformation adiabatique réversible interne est isoS (isentropique).

E) Transformations cycliques

1) Cycle monotherme

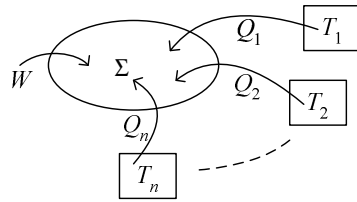


$$\Delta S_{\Sigma} = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}} = \frac{Q}{T_1} + S_{\text{création}} \quad \text{et } \Delta S_{\Sigma} = 0 \quad (\text{cycle})$$

$$\text{Donc } S_{\text{création}} = -\frac{Q}{T_1} \quad \left(\frac{Q}{T_1} \leq 0 ; = 0 \text{ si le cycle est réversible} \right)$$

$$\text{Donc } Q \leq 0 \quad \text{et } W = -Q \geq 0 \quad (\Rightarrow \text{énoncé de Kelvin du 2}^{\text{nd}} \text{ principe})$$

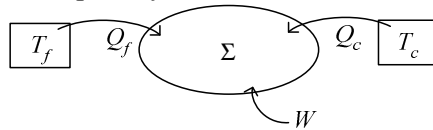
2) Cycle polytherme



$$\Delta S_{\Sigma} = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} + S_{\text{création}} = 0$$

Donc $\sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} = -S_{\text{création}} \leq 0$: inégalité de Clausius (égalité si et seulement si le cycle est réversible)

Exemple : cycle de Carnot



$$\text{On a vu que } \eta = \frac{-W}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

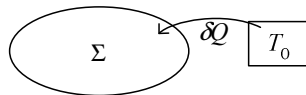
1^{er} principe : $W + Q_f + Q_c = 0$ (cycle)

$$\text{Donc } \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c} \Leftrightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$$

Un cycle de Carnot est donc réversible.

II Bilans entropiques

A) Solide en contact avec un thermostat



Σ : solide de masse m , c_p constante, initialement à la température T_0 et mis en contact thermique avec le thermostat à la température T_0 . On considère une transformation monobare.

1) Calcul de ΔS_{Σ} .

| Etat initial | Etat final |
|------------------|------------------|
| P_{ext} | P_{ext} |
| T_1 | T_2 |

On cherche une transformation quasi statique qui va de l'état initial à l'état final. On la choisit isobare.

Pour une étape infinitésimale de la transformation :

D'après l'identité thermodynamique : $dH = TdS + V \underbrace{dP}_{=0} = TdS$

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T \underbrace{dP}_{=0} = m \times c_p dT$$

$$\text{Donc } dS = m \times c_p \frac{dT}{T} \quad \text{Donc } \Delta S_\Sigma = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} = m \times c_p \ln \frac{T_0}{T_1}$$

2) Entropie d'échange

Pour la transformation réelle,

$$S_{\text{échange}} = \int_\tau \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0}$$

$$1^{\text{er}} \text{ principe (transformation monobare)} : \Delta H = Q = \int_{T_1}^{T_0} m \times c_p dT = m \times c_p (T_0 - T_1)$$

$$\text{Donc } S_{\text{échange}} = \frac{Q}{T_0} = m \times c_p \left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right)$$

3) Entropie de création

2nd principe pour le système :

$$\Delta S_\Sigma = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}} \Rightarrow S_{\text{création}} = m \times c_p \ln \frac{T_0}{T_1} - m \times c_p \left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right)$$

$$S_{\text{création}} = m \times c_p \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_0}\right)$$

On pose $x = \frac{T_1}{T_0} \in \mathbb{R}_+^*$.

On étudie $f(x) = x - 1 - \ln x$

$$f'(x) = 1 - \frac{1}{x}$$

$$f'(x) > 0 \Leftrightarrow 1 - \frac{1}{x} > 0 \Leftrightarrow x < 1$$

$$f'(x) < 0 \Leftrightarrow x > 1$$

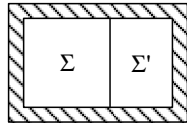
$$f'(x) = 0 \Leftrightarrow x = 1$$

| | | | |
|--------|-----------|------------|--------------------|
| x | 0 | 1 | $+\infty$ |
| $f(x)$ | - | 0 | + |
| $f(x)$ | $+\infty$ | \searrow | $\nearrow +\infty$ |

$$S_{\text{création}} > 0 \text{ si } T_1 \neq T_0$$

$$S_{\text{création}} = 0 \Leftrightarrow T_1 = T_0$$

B) Deux solides en contact thermique



Σ et Σ' sont deux solides de capacités thermiques isobares massiques c_p, c_p' (constantes), et de masses m, m' . $\Sigma \cup \Sigma'$ est isolé thermiquement, on considère une transformation monobare pour Σ et Σ' . On note T et T' les températures initiales de $\Sigma \cup \Sigma'$, T_f la température finale du système.

1) Calcul de ΔS_Σ et $\Delta S_{\Sigma'}$.

Pour Σ : état initial P_{ext}, T ; état final P_{ext}, T_f

$$\text{Donc } \Delta S_\Sigma = m \times c_p \ln \frac{T_f}{T}$$

$$\text{De même pour } \Sigma', \Delta S_{\Sigma'} = m' \times c_p' \ln \frac{T_f}{T'}$$

On suppose pour simplifier que $m = m', c_p = c_p'$.

$$T_f = \frac{T + T'}{2} \quad \left(\text{si } m \neq m', c_p \neq c_p' \text{ alors } T_f = \frac{m \times c_p T + m' \times c_p' T'}{m \times c_p + m' \times c_p'} \right)$$

$S_{\text{échange}}$ et $S_{\text{création}}$ ne sont pas définis pour les deux sous-systèmes Σ et Σ' .

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Univers}} &= \Delta S_{\Sigma \cup \Sigma'} = m \times c_p \ln \frac{T_f}{T} + m' \times c_p' \ln \frac{T_f}{T'} \\ &= m \times c_p \ln \frac{T_f^2}{TT'} \quad \text{avec } m = m' \text{ et } c_p = c_p' \\ &= m \times c_p \ln \frac{(T + T')^2}{4TT'} \quad ; \quad (T + T')^2 = (T - T')^2 + 4TT' \\ &= m \times c_p \ln \left(1 + \frac{(T - T')^2}{4TT'} \right) \geq 0 \\ &= 0 \text{ si et seulement si } T = T' \end{aligned}$$

III Entropie du gaz parfait

A) Fonction entropique du gaz parfait

Pour un gaz quelconque, la donnée de $S(U, V)$ donne l'accès à l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$ et à la fonction $U(V, T)$ et réciproquement.

On a, pour un gaz parfait : $PV = nRT$ et $dU = nC_{m,V}dT$ d'où, avec l'identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV$$

$$\Leftrightarrow \bullet dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = nC_{m,V} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$$

$$PV = nRT \Leftrightarrow VdP + PdV = nRdT \Rightarrow \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

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

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

Donc, par intégration entre un état initial $A(T_A, V_A)$ et $B(P, V, T)$:

$$\Delta S = S(V, T) - S_A = nR \left(\int_{T_A}^T \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \int_{V_A}^V \frac{dV}{V} \right)$$

Si γ ne dépend pas de T :

$$\Delta S = S(V, T) - S_A = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{T}{T_A} + \ln \frac{V}{V_A} \right)$$

D'où :

$$\begin{aligned} S(V, T) &= S_A + nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{T}{T_A} + \ln \frac{V}{V_A} \right) \\ &= cte + nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln T + \ln V \right) \quad * \text{Ecriture non homogène!!} \end{aligned}$$

B) Transformation adiabatique réversible interne du gaz parfait

Une telle transformation est isoS.

Donc $dS = 0$

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

$$\Leftrightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (\text{on retrouve la loi de Laplace})$$

C) Transformation monotherme du gaz parfait

On considère la transformation qui va d'un état initial $A(T_0, P_A, V_A)$ vers un état final $B(T_0, P_B, V_B)$

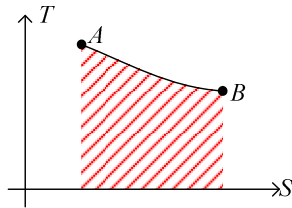
$$\text{Alors } \Delta S = S(V_B, T_0) - S(V_A, T_0) = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{T_0}{T_0} + \ln \frac{V_B}{V_A} \right) = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\text{Ou } \Delta S = S(P_B, T_0) - S(P_A, T_0) = -nR \ln \frac{P_B}{P_A}$$

Exemple : pour une détente de Joule Gay-Lussac d'une mole de gaz parfait de V à $2V$, $\Delta S = nR \ln \frac{2V}{V} = nR \ln 2 = 5,8 \text{ J.K}^{-1}$ (la transformation est irréversible et le système isolé).

IV Diagrammes T-S

A) Diagramme T-S



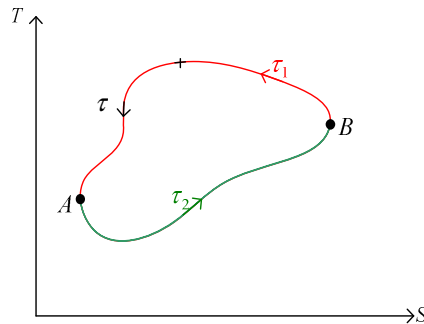
Une transformation quasi-statique peut être représentée dans un diagramme T-S

Pour une étape infinitésimale d'une transformation réversible interne :

$$\delta Q_{\text{rév}} = TdS = \pm \text{Aire sous la courbe représentative de la transformation}$$

$$\text{Donc } Q_{AB} = \int_A^B \delta Q_{\text{rév}} = \int_{S_A}^{S_B} TdS = + \text{Aire sous la courbe (si } S_B > S_A)$$

B) Transformation cyclique



$$Q_{\text{cycle}} = Q_{\tau_1} + Q_{\tau_2} = - \text{Aire} + \text{Aire} = - \text{Aire délimitée par la transformation.}$$

$$W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}} > 0 ; \text{ le cycle est donc résistant.}$$

Remarque : le cycle a le même sens que dans le diagramme de Clapeyron (moteur dans le sens horaire, résistant dans le sens trigonométrique)

De même, si la transformation se fait dans le sens horaire, la chaleur reçue sera positive.

C) Cycle de Carnot

En coordonnées de Clapeyron :

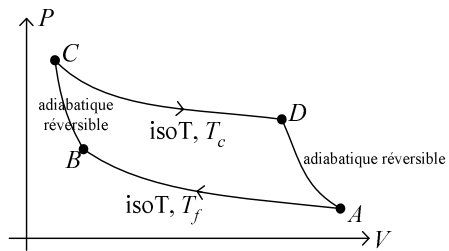
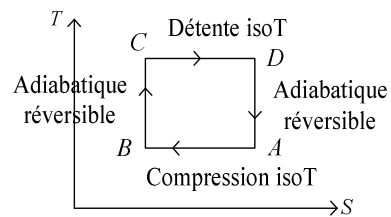


Diagramme $T-S$ du même cycle :



Remarque : la transformation suit le sens horaire dans les deux cas

$Q_{AB} = -\text{Aire} < 0$; le système cède de la chaleur à T_f

$Q_{CD} = +\text{Aire} > 0$; le système reçoit de la chaleur de T_c

$W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}} = -\text{Aire délimitée par la transformation} < 0$ (moteur)

$$r = \frac{-W}{Q_{CD}} = \frac{(T_c - T_f)(S_A - S_B) \text{ (rectangle)}}{(T_c - 0)(S_A - S_B)} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$