

Thermodynamique

Cours 8

- **V. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique**
 - *Nécessité d'une nouvelle variable et d'un nouveau principe.*
 - *Entropie, S : définition.*
 - *S : examen microscopique.*
 - *Deuxième principe de la thermodynamique.*
 - *ΔS dans des transformations réversibles d'un gaz parfait.*
 - *ΔS lors d'une transformation irréversible : détente de Joules- Gay Lussac.*
 - *Potentiels thermodynamiques.*

(IV. Propriétés spécifiques)

- **VI. Machines thermiques**

Entropie : Résumé des cours précédents

- L'**entropie** est une grandeur **extensive** qui mesure le **désordre** (moléculaire, mais aussi n'importe quel désordre).
- L'entropie d'un système est donnée par $S = k \ln \Omega$ (en général difficile à évaluer)

Variation d'entropie (plus facile à évaluer) :

$$\Delta S = \underbrace{S_{\text{créée}}}_{\geq 0} + S_{\text{échangée}}$$

- Le deuxième principe nous dit que *l'entropie d'un système isolé doit toujours augmenter* ou à la limite elle peut rester constante pour une transformation réversible.
- Dans une transformation élémentaire réversible :

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

Transformation réversibles gaz parfait

Adiabatique

Isocore

Isobare

Isotherme

ΔS

0

$$\frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\frac{nR \gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Gaz parfait subissant une transformation réversible.

Calcul général de la variation d'entropie

partant de la relation $\delta Q = dU - dW$ on peut écrire :

$$\delta Q = nc_v dT + pdV \quad (a)$$

avec $c_v = c_p - R$ et $d(pV) = pdV + V dp = nR dT$

$$\delta Q = nc_p dT - V dp \quad (b) \qquad \delta Q = \frac{c_v}{R} d(pV) + pdV \quad (c)$$

Ceci nous permet d'exprimer dS en fonction des variations (T,V), (T,p) ou (p,V) :

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

$$(b) \rightarrow dS = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right) \quad (2)$$

$$(c) \rightarrow dS = nR \left(\left(\frac{c_v}{R} + 1 \right) \frac{dV}{V} + \frac{c_v}{R} \frac{dp}{p} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} \right) \quad (3)$$

Gaz parfait subissant une transformation **réversible**.
Calcul général de la variation d'entropie

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

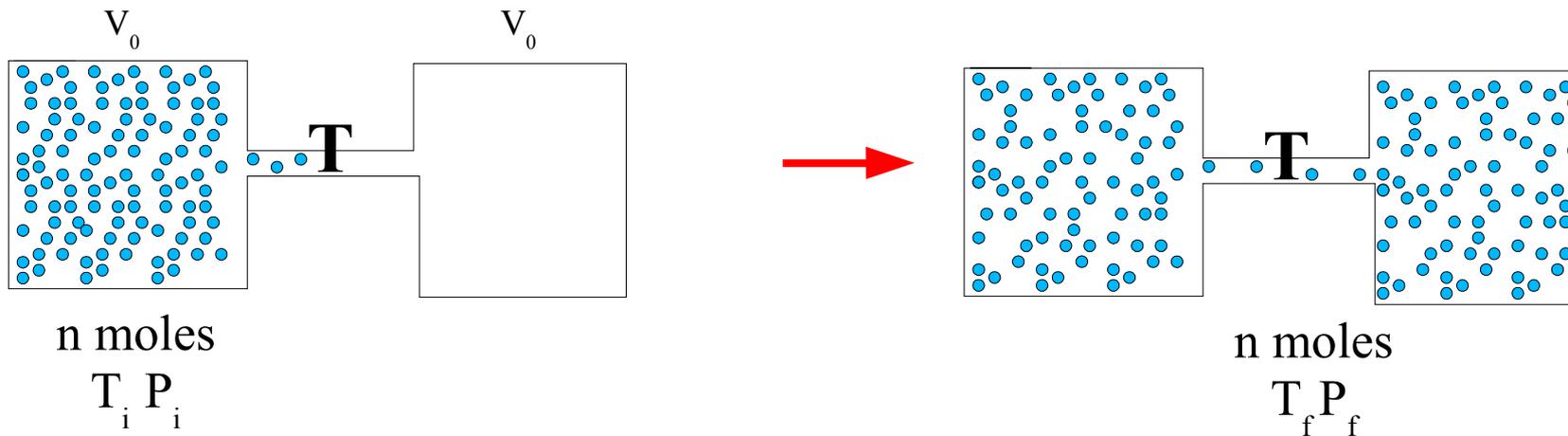
Remarque :
$$dS = \frac{nR}{\gamma - 1} (d(\ln T) + d(\ln V^{\gamma - 1})) = \frac{nR}{\gamma - 1} d(\ln T V^{\gamma - 1})$$

Si la transformation est adiabatique $\rightarrow dS = 0 \rightarrow TV^{\gamma - 1} = cte$

Le même raisonnement sur (2) et (3) donne pour une transformation adiabatique:

$$T^\gamma P^{1 - \gamma} = cte \quad \text{et} \quad PV^\gamma = cte$$

Exemple de transformation **irréversible**: détente de Joule - Gay-Lussac



- Deux compartiments identiques avec des parois adiabatiques
- Gaz supposé parfait

$$\text{Parois adiabatiques} \rightarrow \Delta U = 0 \quad \underbrace{\rightarrow}_{\text{gaz parfait}} T_f = T_i$$

L'entropie est une **variable d'état** : sa valeur ne dépend pas du chemin thermodynamique.

Donc, sa variation ne dépend que de l'état initial et final du système.

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln 2 > 0 \quad \Delta S > 0, \text{ donc, la détente est bien irréversible}$$

Potentiels thermodynamiques

- Nous pouvons faire un choix de fonctions qui s'expriment en fonction des évolutions de 2 variables thermodynamiques. Ces différentes fonctions sont appelées **potentiels thermodynamiques**.

Energie interne : $U = f(S, V) \rightarrow dU = TdS - pdV$

Enthalpie : $H = U + pV \rightarrow dH = dU + d(pV)$

$$\rightarrow dH = dU + p dV + V dp \rightarrow dH = TdS - pdV + pdV + VdP$$

$$\rightarrow dH = TdS + Vdp \rightarrow H = f(S, p)$$

Autres potentiels thermodynamiques :

Energie libre
ou potentiel d'Helmholtz

$$F \equiv U - TS \rightarrow dF = -SdT - pdV \rightarrow F = f(T, V)$$

Enthalpie
de Gibbs

$$G \equiv U - TS + PV \rightarrow dG = SdT + Vdp \rightarrow G = f(T, p)$$

Potentiels thermodynamiques

Energie interne : $dU = TdS - pdV$

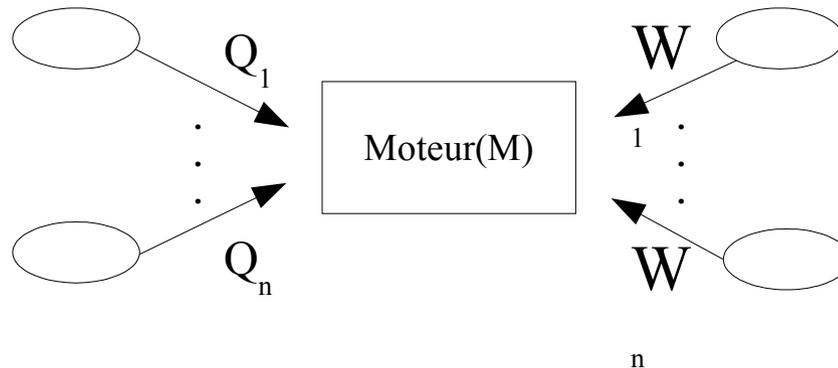
Enthalpie : $dH = TdS + Vdp$ $H = U + pV$

Energie libre : $dF = -SdT - pdV$ $F = U - TS$
ou potentiel d'Helmholtz

Enthalpie de Gibbs : $dG = SdT + Vdp$ $G = U - TS + PV$

Machines thermiques

Nombreux appareils peuvent être décrits par la thermodynamique : moteurs à essence et diesel, les réfrigérateurs, les pompes à chaleur, les centrales électriques, les usines d'incinération...



Une **machine thermique** est constituée :

- D'un système (**M, moteur**) qui décrit un chemin thermodynamique.
- Des **réservoirs** de travail ou de chaleur (thermostats) en contact avec lui

Une machine thermique, comme tout autre système, doit vérifier le premier et le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S_{\text{machine th}} \geq 0 \quad \text{avec} \quad \Delta S_{\text{machine th}} = \underbrace{\Delta S_{\text{moteur}}}_{S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}} + \underbrace{\Delta S_{\text{réservoirs}}}_{-S_{\text{échangée}}}$$

$$\Delta S_{\text{machine th}} = S_{\text{créée}} \geq 0$$

Obtention de Travail : moteurs cycliques

Deux exemples de moteurs :



Moteur d'une Porsche

Moteur d'une navette spatiale

Avec une différence fondamentale du point de vue thermodynamique...

Le travail est
obtenu cycliquement

Le travail n'est pas
obtenu cycliquement

Notre intérêt portera sur les moteurs suivant un **cycle** de transformations.

l'état initial et final du cycle sont les mêmes.

Premier principe (conservation de l'énergie) : **on doit fournir de la chaleur pour obtenir du travail**

Deuxième principe : (Kelvin) **Il faut au moins une deuxième source de chaleur (il y a de pertes)**

Cycle : état initial = état final



$$\Delta U_{\text{moteur}} = 0 \quad \Delta S_{\text{moteur}} = 0$$

$$\text{Si } \Delta S_{\text{machine}} = S_{\text{créée}} = 0$$

Cycle Réversible (parfois on écrit: $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$)

$$\text{Si } \Delta S_{\text{machine}} = S_{\text{créée}} > 0$$

Cycle Irréversible (parfois on écrit: $\Delta S_{\text{cycle}} > 0$)

Fin