

Chap II / Le Deuxième Principe de la Thermody-

Introduction:

Le 1^{er} P.P.E., généralise le concept de Conservation d'Énergie. \rightarrow Ne permet pas de distinguer les évolutions réversibles et irréversibles. \rightarrow Étude des machines thermique \rightarrow Notion d'Entropie.

1^o / Définitions:

a) Source de chaleur: c'est un système fermé qui n'échange de l'énergie que par transfert thermique.

b) Un thermostat: source de chaleur qui reste à T_e constante.

2^o / Deuxième principe de la thermodynamique:

Pour tout syst. fermé en contact avec une source de chaleur, il existe une fct. d'état, notée "S", appelée "entropie", grandeur extensive, telle que:

$$\begin{aligned} dS &= \delta S_e + \delta S_c \\ &= \frac{\delta Q_e}{T_e} + \delta S_c \end{aligned}$$

où :

- δS_e = entropie échangée par le système.
- δQ_e = transfert thermique reçu par le syst. de la part de la source à T_e .
- δS_c = entropie créée.

• Pour une transf. réversible: $\delta S_c = 0$.

$$dS = \delta S_e = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_e}$$

• Pour une transf. irréversible :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec } \delta S_c > 0.$$

alors
$$dS > \frac{\delta Q_e}{T_e}.$$

Sous forme intégrée, le 2nd PPe. s'écrit pour une transf. de $A \longrightarrow B$:

$$\boxed{\Delta S_A^B = S_e + S_c.}$$

où $S_e = \int_A^B \frac{\delta Q_e}{T_e}$ et S_c : entropie crée.

si $A \longrightarrow B$ rév. : $S_c = 0$

si $A \longrightarrow B$ irrév. : $S_c > 0 \Rightarrow \Delta S_A^B > S_e.$

Rq. : S_e : se calcule à partir de l'évol. réelle.
 ΔS_A^B : se calcule à partir d'1 évol. réversible (imaginaires).

3^o/ Applications :

1^{re} Cas du syst. Isolé : $\delta Q_e = 0 \Rightarrow S_e = 0$

2nd PPe : $\Delta S_A^B = S_c \geq 0. = \begin{cases} 0 & \text{si évol. rév.} \\ > 0 & \text{si évol. irrév.} \end{cases}$

Propriété : L'Entropie d'1 syst. Isolé ne peut qu'augmenter lors d'1 évol. irréversible.

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0.$$

2^o/ Syst. non Isolé :

• Considérer un nouveau syst. (syst. étudié + source de chaleur) Isolé.

D'où : $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{sour}} = S_c \geq 0$

3^o/ Entropie créée par une source de chaleur :

$$\Delta S_{\text{source}} = -S_e = - \int_A^B \frac{\delta Q_e}{T_e}.$$

Calcul d'Entropie: Méthode Générale.

1. Calculer l'entropie échangée S_e pour l'évol. réelle (syst. isolé: $S_e = 0$).
2. Calculer ΔS du syst. en imaginant une évol. rév. du même état initial et final.
3. Calculer l'entropie créée: $S_c = \Delta S - S_e$.
4. Causes d'Irréversibilité.

Causes d'irréversibilité:

1. Forces de frottement (non conservat. de E_T).
2. Les échanges thermiques (diffusion therm.).
3. Mélange de deux gaz (diffusion de particules).
4. Détente dans le vide.

Énoncés historiques du 2nd PPE:

a) Énoncé de Clausius: Sans d'l transfert thermique, l'énergie ne passe pas spontanément d'l corps froid à l corps chaud.

Démonstration de l'énoncé de Clausius:

→ 2 syst. "chaud: T_c " et "froid: T_f ", mis en contact:

$$\text{Ana: } dU = dU_c + dU_f = 0 \Rightarrow dU_c = -dU_f \quad \text{---(1)}$$

$T_c > T_f$
 $\boxed{T_c \mid T_f}$ syst. Isolé.

$$dS = dS_c + dS_f > 0 \quad \text{---(2)}$$

$$\text{et } dU_c = \delta Q_c = T_c \cdot dS_c \quad ; \quad dU_f = \delta Q_f = T_f \cdot dS_f$$

$$\text{et } dS = \frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} = \frac{dU_c}{T_c} + \frac{dU_f}{T_f}$$

$$\text{① et ②} \Rightarrow dS = dU_f \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) > 0$$

Or: $T_c > T_f \Rightarrow \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} > 0$ donc $dU_f \geq 0$ (réglé)

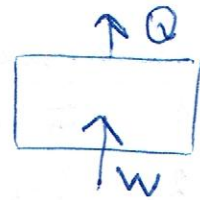
Le corps "froid" reçoit effectivement de l'énergie par transfert thermique de la part du corps "chaud".

b/ Énoncé de Thomson: Un syst. en contact avec un seul thermostat ne peut au cours d'un cycle fournir du travail.

• Démonstration:

Au cours d'un cycle: $\Delta U = W + Q = 0$.

$$\text{et } \Delta S = S_e + S_c = 0$$



avec $S_c \geq 0$ et donc $S_e \leq 0$.

Thermostat: T_c : $S_e = \frac{Q}{T_c} \leq 0 \Rightarrow Q \leq 0$ et donc $W \geq 0$; donc: travail reçu par le syst.

- Application au gaz parfait:

On a: $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ et $dU = \delta W + \delta Q$

caid: $\delta Q = dU - \delta W$.

$$\text{dnc: } dS = \frac{dU}{T} - \frac{\delta W}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV.$$

$$\text{dnc: } dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S_A^B = C_V \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Rq: Cas de transf. adiab. et rév. ($\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0$)

$$\Delta S_A^B = 0 \quad ; \quad \text{evl. Isentropique.}$$

$$\text{Enc: } \Delta S_A^B = C_V \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = 0$$

$$\text{et } C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad (\text{Rel. de Mayer}).$$

$$\text{On obtient: } \frac{d}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = 0$$

$$\Rightarrow T_A V_A^{\gamma - 1} = T_B V_B^{\gamma - 1}$$

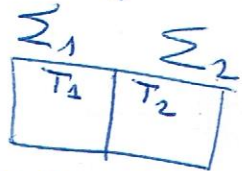
Formule de Laplace qui caractérise une transf. Isentropique.

Exo. d'application:

Contact de deux solides de m capacité thermique
 On met en contact deux solides de m capacité thermique
 C_1 de T_1 initial respectives T_1 et T_2 . Exprimer
 la T_f finale T_f et l'entropie créée S_c . Montrer
 que l'entropie créée est positive (syst. Isolé).

Solⁿ:

syst. ($\Sigma_1 + \Sigma_2$) Isolé:



1^{er} ppe :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 = C(T_f - T_1) + C(T_f - T_2)$$

on déduit :

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$(\Delta U = C dT)$$

2nd ppe :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \text{ tel que}$$

$$\text{syst. Isolé : } S_c = 0$$

$$\text{onc } \Delta S = S_c$$

$$dS_1 = \frac{C dT}{T}$$

$$dS_2 = \frac{C dT}{T}$$

$$\Delta S_1 = C \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_2 = C \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

donc

$$\Delta S = S_c = C \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + C \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

$$S_c = C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = C \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right)$$

$$S_c > 0$$

car :

$$(T_1 + T_2)^2 - 4 T_1 T_2 = (T_1 - T_2)^2 > 0$$

Req : pour les solides $C_1 = C_2 = C$

3^{ème} Principe de la Thermodynamique.
 ou Postulat de Nernst-Planck.

Sci. 2011
 Phys. 2011

Le 3^{ème} Prk complète le 2nd Prk : (Page 186)

Postulat de Nernst-Planck, 1906. (Prix Nobel 1906)

↳ L'entropie de tous les corps pur réels, lorsqu'on s'approche de la te du zéro absolu, ^{prend} vers une valeur limite finie. Cette valeur limite est indépendante de la pression et de l'état allotropique du corps (lorsque ce corps peut exister sous plusieurs états allotropiques à 0°K).

La différence entre l'entropie d'un corps composé et la somme des entropies de ses éléments est nulle à la te zéro absolu.

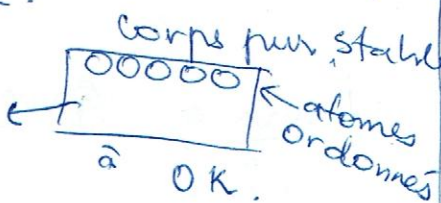
Convention proposée par Planck (1906) : (Nernst)

↳ La valeur finie de l'entropie de tous les corps ^{pur} à la te de zéro degré absolu est posée par définition égale à 0.

Le 3^{ème} Prk : l'entropie est déterminée à 1 cste près.

$$S \equiv 0 \text{ pour } T \rightarrow 0K.$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0 \text{ J.K}^{-1}.$$

(cristal) ←  Corps pur, stable

N.B : Si $S_c < 0$: la transformao. envisagée n'est pas réalisable spontanément ds les cots fixés. (Elle peut, l'être moyennant une dépense d'énergie de l'extérieur).

Applications : Exo n°1

- Ce postulat a été suggéré à Nernst par ses études sur le chaleur spécif. de Corps aux basses tes : H_2 liquide a été obtenu vers 1898 et permet d'atteindre 1.4°K. He liquide → à 2°K.

Conséquence du 3^e principe

→ Vérifiées par l'expérience

2) Les chaleurs spécifiques de tous les corps, à $P = \text{cte}$ ou à $V = \text{cte}$, tendent vers zéro lorsque $T \rightarrow 0\text{K}$ (0 absolu)

$$\begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0 \end{cases}$$

2) m^e chose pour $\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

pour les métaux : $\alpha = 10^{-5} \text{K}^{-1}$ à T^{e} ordinaire
 $T < 100 \text{K}$: α décroît et $\alpha \rightarrow 0$ à 20°K

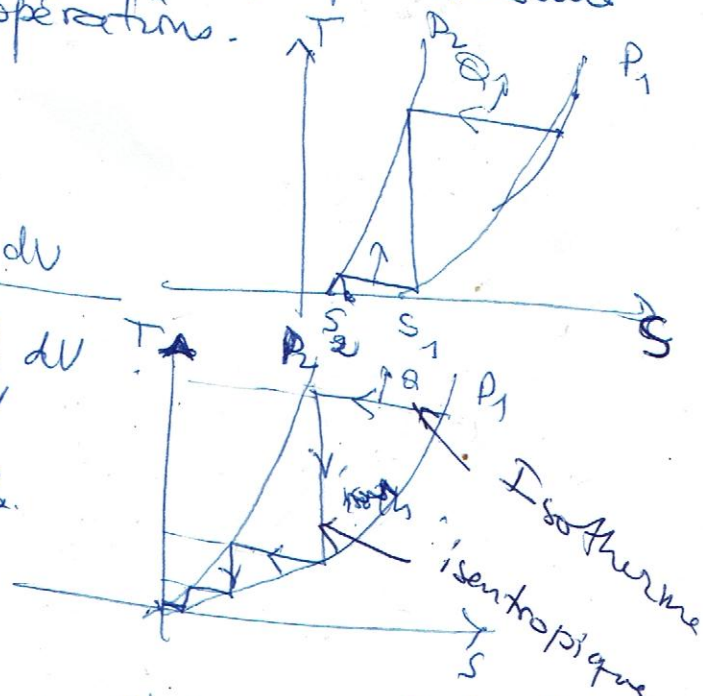
3. Inaccessibilité de la 0^e du Zéro absolu

Elle ne peut être atteinte que par une suite infinie d'opérations.

variable Indép. :
(V, T)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

$$\begin{aligned} (S - S_0) &= \int_{T_0}^T \frac{C_v}{T} dT + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ \lim_{T \rightarrow 0} & \quad T_0 = 0\text{K} \quad V_0 = 0\text{L} \\ &= \text{Valeur finie.} \end{aligned}$$



Etat allotropique : changement de phase