Second principe de la thermodynamique

Différents énoncés

Second principe : Existence d'une fonction d'état extensive : l'entropie notée S tel que, pour toute évolution d'un système fermé et calorifugé entre I et F l'entropie ne peut qu'augmenter

$$\Delta S = S_F - S_I \geq 0$$

Evolution d'un système fermé calorifugé, $\Delta S = 0 \Leftrightarrow$ transformation isentropique

Etat d'équilibre : S max

Identités thermodynamique :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ; P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S ; U = U(S, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$dU = TdS - PdV$$

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

$$dH = TdS + VdP$$

Systèmes non isolés :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Evolution monotherme : source de chaleur (thermostat) : système fermé - n'échange aucun travail - échange un transfert thermique sans que T_s ne varie.

$$dS_\Sigma \geq \frac{\delta Q}{T_s} \text{ et } dS_\Sigma = \frac{\delta Q_{rev}}{T_s} \Leftrightarrow \text{évolution réversible.}$$

$$\text{Si on a plusieurs sources : } \Delta S \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_{s_i}}$$

Entropie créée - entropie échangée

$$dS = \underbrace{\delta S_e}_{\frac{\delta Q}{T_s}} + \delta S_c \quad S_c \text{ et } S_e \text{ dépendent du chemin suivi } \Delta S \text{ peut être positive, négative ou nulle.}$$

$$\rightarrow S_c = \Delta S - S_e$$

Entropie des systèmes modèles :

$$S = C_v \ln(T) + nR \ln(V) + S_0$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\text{On introduit } \gamma = \frac{C_p}{C_v}, \text{ ex : GPM : } \gamma = \frac{5}{3}$$

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

Transformation adiabatique réversible (=isentropique) $\Delta S = 0$

$$\rightarrow T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} ; P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma ; P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma$$

Phase condensée incompressible $\rightarrow \alpha$ et χ_T négligeables

$$C_p \approx C_v \approx C ; dS \approx \frac{C}{T} dT \rightarrow \Delta S = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$