

# Second principe

## I - Réversibilité

- **Qualitativement** : critère du film à l'envers, si on regarde en partant de la fin, ce que l'on observe est crédible.
  - réversibilité mécanique :  $\forall t, P = P_{\text{ext}}$  (pression extérieure apparente, qui inclut toutes les forces extérieures s'exerçant sur les parois du système);
  - réversibilité thermique :  $\forall t, T = T_{\text{ext}}$ .
- **Causes d'irréversibilité** : inhomogénéités, frottements, effet Joule, transformations chimiques, etc.
- **Second principe de la thermodynamique** : l'entropie  $S$  est une fonction d'état;  $[S] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .
  - bilan d'entropie pour une transformation finie au contact d'un thermostat :

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \\ S_{\text{créée}} \geq 0 \end{cases}$$

- bilan d'entropie pour une transformation infinitésimale au contact d'un thermostat :

$$dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \\ \delta S_{\text{créée}} \geq 0 \end{cases}$$

- transformation réversible = sans création d'entropie.
- **Lien à la dégradation de l'énergie** :
  - quand de l'entropie est créée, c'est que de l'énergie est « mal utilisée », c'est-à-dire dissipée dans l'environnement (où on ne peut plus la récupérer) plutôt que récupérée sous forme de travail;
  - l'entropie créée renseigne sur la quantité d'énergie dissipée.

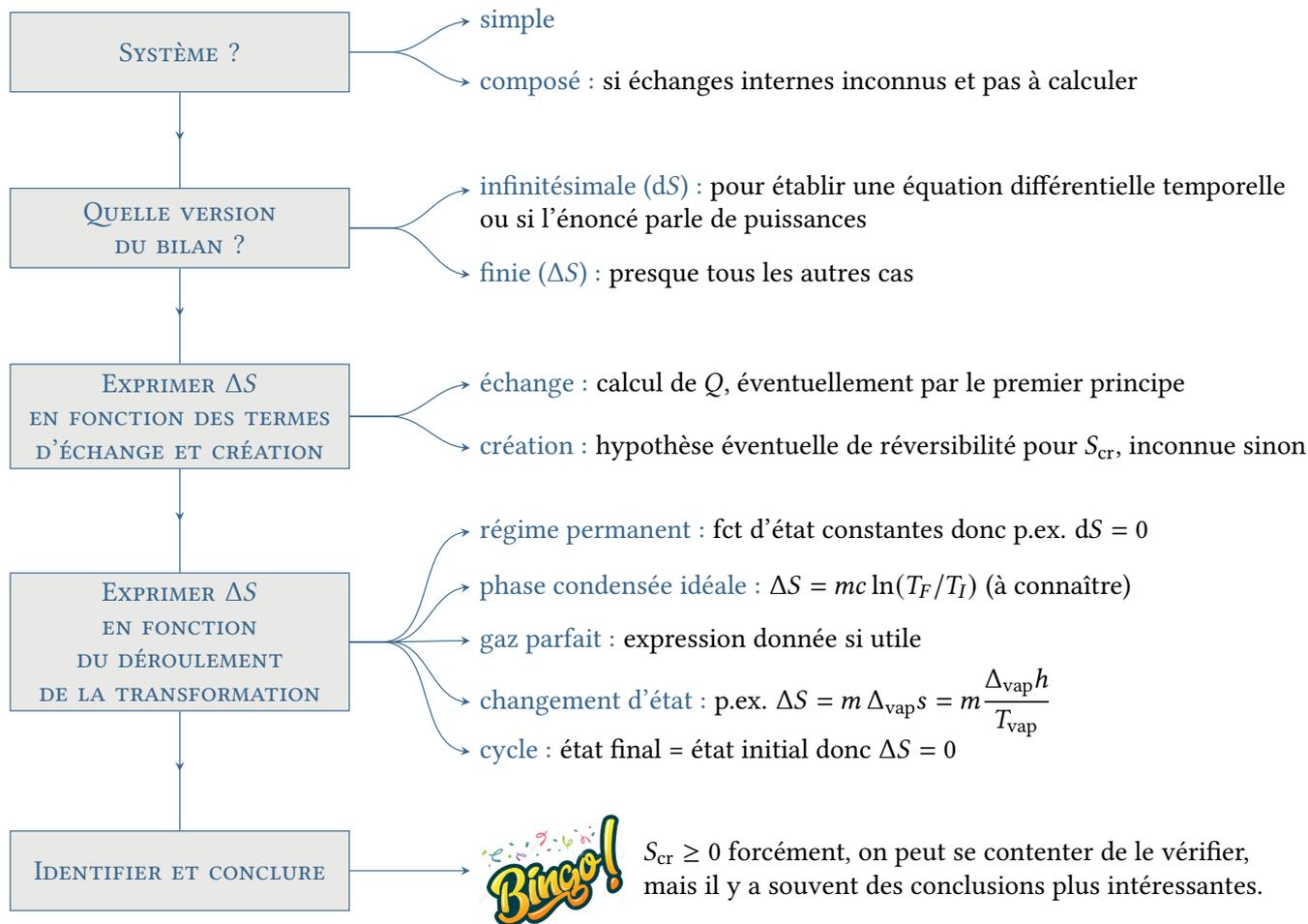
## II - Fonction d'état entropie

- **Interprétation statistique** :
  - Formule de Boltzmann :  $S = k_B \ln \Omega$ , l'entropie mesure le nombre de micro-états compatibles avec le macro-état du système;
  - $S$  est toujours une fonction croissante de  $V$  (plus de positions accessibles) et de  $T$  (plus de vitesses).
- **Phase condensée idéale** :  $\Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I}$  (à connaître).
- **Gaz parfait** : aucune expression à retenir ☺
- **Loi de Laplace** : au cours d'une transformation adiabatique + réversible + d'un gaz parfait (**trois** hypothèses!),

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

Retenir la première expression suffit, les deux autres se retrouvent par l'équation d'état.

### III - Bilans entropiques



### IV - Conséquences pour les machines thermiques

- Principes appliqués au fluide d'une machine ditherme cyclique :

$$\Delta U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} Q_c + Q_f + W \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cycle}}}{=} 0 \quad \text{et} \quad \Delta S \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{=} \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{crée} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cycle}}}{=} 0$$

- Inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = -S_{crée} \leq 0.$$

- Rendement/efficacité de Carnot : le rendement/l'efficacité d'une machine ditherme est borné(e) par le rendement/efficacité de Carnot, atteint(e) lorsque le cycle suivi est totalement réversible.

Moteur :

$$\eta = -\frac{W}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Pompe à chaleur :

$$e = -\frac{Q_c}{W} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Machine réfrigérante :

$$e = \frac{Q_f}{W} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Méthode de démonstration :

- grâce au premier principe, exprimer le transfert thermique « inintéressant » (celui qui n'apparaît pas dans l'expression du rendement/efficacité !) en fonction de l'autre et du travail ;
- injecter dans l'inégalité de Clausius et touiller.

- Cycle de Carnot : deux isothermes au contact des sources (car inhomogénéités interdites) + deux adiabatiques réversibles (pour changer de température sans transfert thermique).

- Problématique de la puissance : réversible = infiniment lent ... l'irréversibilité est donc nécessaire pour qu'une machine puisse délivrer une puissance non-nulle.