

FORMULAIRE THERMODYNAMIQUE SECOND PRINCIPE

4/5/2011

Énoncé : À tout système fermé calorifugé, on associe une fonction d'état extensive appelée entropie (noté $S_{\text{système}}$) telle que $\Delta S_{\text{système}} \geq 0$.

Si on considère une transformation infinitésimale réversible subie par un système fermé non calorifugé, alors :

$$dS_{\text{système}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

La variation élémentaire d'entropie d'un système fermé, en contact avec une source thermique idéale :

$$dS_{\text{système}} = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{création}}$$

avec :

- $\delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T_S}$ en $J \cdot K^{-1}$: entropie élémentaire due à l'échange de chaleur entre le système et la source.
- δQ : transfert thermique réellement échangé entre le système et la source (on se place du point de vue du système).
- T_s : température de la source.

$$S_{\text{échange}} = \begin{cases} \frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_S} & \text{si } T_S = \text{cste.} \\ \int_A^B \frac{\delta Q}{T_S} & \text{si } T_S \text{ varie légèrement.} \end{cases}$$

- $\delta S_{\text{création}}$ (encore appelé $\delta S_{\text{univers}}$) est déduite de $dS_{\text{système}}$ et de $\delta S_{\text{échange}}$.

Elle est due au caractère réversible ou non de la transformation : $\begin{cases} \delta S_{\text{création}} = 0 & \text{si réversible.} \\ \delta S_{\text{création}} > 0 & \text{si irréversible.} \end{cases}$

Troisième principe de la thermodynamique : U, H, Ep, \dots, S sont toutes définies à une constante arbitraire près. On pose $S = 0$ pour $T = 0K$ (état où l'ordre est maximal).

Identité thermodynamique :

- fonction énergie interne : $dU = T \cdot dS - P \cdot dV$ ou $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P \cdot dV}{T}$
- fonction enthalpie : $dH = T \cdot dS + V \cdot dP$ ou $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V \cdot dP}{T}$

Ces deux formules s'utilisent même si la transformation est irréversible car on raisonnera sur un chemin réversible fictif.

Expressions de l'entropie pour gaz parfait : Gaz parfait caractérisé par γ, C_V, C_P constantes subissant une transformation réversible.

Avec les variables V et T :

- $dS_{GP} = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$
- $\Delta S_{GP} = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \right)$

Avec les variables T et P :

- $dS_{GP} = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$
- $\Delta S_{GP} = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) \right)$

Avec les variables P et V :

- $dS_{GP} = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right)$
- $\Delta S_{GP} = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \right)$

Ces formules sont aussi utilisables si la transformation est irréversible. L'état final B se calcule en utilisant $PV = nRT$ et le premier principe.