

**DEUXIEME PRINCIPE**

A tout système thermodynamique est associé une fonction d'état, notée S, appelée entropie.

**L'entropie d'un système est une grandeur extensive qui mesure son désordre.**

S est une fonction d'état. Dans un état d'équilibre, S s'exprime en fonction des paramètres d'état (P, V, T...). La variation de cette fonction entre deux états est donc indépendante de l'évolution suivie dans la transformation d'un état à un autre.

Cette variation s'écrit :  $\Delta S = S_e + S_{ci}$

- **S<sub>e</sub>**, l'entropie échangée est due à des échanges de chaleur ou de matière **avec l'extérieur**
- **S<sub>ci</sub> (notée aussi S<sub>i</sub>)** est la **création d'entropie à l'intérieur du système**. Elle est:
  - 1- nulle pour une évolution réversible
  - 2- positive pour une évolution irréversible
  - 3- négative pour une évolution impossible.

**Pour un système fermé** S<sub>e</sub> est donné par :  $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_F}$

où T<sub>F</sub> est la **température de la frontière** du système par où l'échange de chaleur se fait (c'est en général la température d'un thermostat). Si un système est isolé : S<sub>e</sub> = 0

**CONSEQUENCES IMPORTANTES**

L'entropie d'un **système isolé**, évoluant de manière irréversible, **croît** jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre. Si cette évolution est réversible, l'entropie de ce système reste constante.  
 Conséquence : **l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître.**

**TRANSFORMATION REVERSIBLE**

Pour un système fermé au cours d'une transformation réversible : **dS = δQ<sub>rev</sub>/T**

**IDENTITES THERMODYNAMIQUES**

Dans un état d'équilibre, S, U, T, P, V... sont des paramètres d'état. U peut être considérée comme une fonction de S et V : U(S,V) . Pour un système en équilibre, la température et la pression sont alors données par :  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$   $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$  . La différentielle de U

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P dS$  donne l'**identité thermodynamique** :  $dU = TdS - pdV$  qui conduit à

$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$  qui sert au calcul de ΔS. On démontre également :  $dH = TdS + Vdp$

**METHODES** Pour calculer la **variation d'entropie ΔS** ou la **fonction S**, on intègre

$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$  . S<sub>e</sub> est calculée par  $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_F}$  ( système fermé seulement). On en déduit

ensuite l'entropie créée :  $S_{ci} = \Delta S - S_e$ . On conclut : réversible, irréversible, impossible.

**Gaz parfait**  $dS = n c_v dT/T + p dV/T$  donne  $S = S_o + n c_v \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_o}\right) = S_o + \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_o V_o^\gamma}\right)$

**Source idéale de température Ts** (son évolution est réversible) :  $\Delta S_{th} = Q/T_s$

**Phase condensée incompressible** (volume constant dU = dH):  $dS = \frac{dU}{T} = \frac{C_v dT}{T}$

**LOI DE LAPLACE** Au cours d'une évolution quasistatique adiabatique d'un gaz parfait, on peut écrire à chaque instant la relation :  $pV^\gamma = \text{cste}$  si  $\gamma = C_p/C_v$  est constant. Une transformation adiabatique réversible qui est isentropique vérifie donc la loi de Laplace.

**TRANSFERT THERMIQUE MONOBARE**

A **pression extérieure constante**, l'évolution est dite monobare donc  $p_f = p_i = p_o$  et  $\Delta H = Q$

**CHANGEMENT D'ETAT ( ou de phase) D'UN CORPS PUR**

Un corps **pur** peut exister sous **trois phases** différentes : **solide, liquide, ou vapeur.**

Un système d'une seule phase est **monophasé**. S'il comporte deux phases, il est **diphasé**.

**Pour un corps pur sous deux phases en équilibre thermodynamique, la pression et la température d'équilibre sont liées par une relation caractéristique du corps pur, que nous noterons  $p_e ( T_e)$ . L'état du système est fixé par  $T_e , V$  et la fraction massique  $x$ .**

**ENTHALPIE DE CHANGEMENT D'ETAT**

Pour un corps pur qui passe d'une phase (1) à une phase (2), à la température d'équilibre  $T_e$ , si  $h$  est l'enthalpie massique, on définit **l'enthalpie massique ( éviter l'expression "chaleur latente" ) de changement de phase ou d'état  $L_{12}$  (en  $J.kg^{-1}$ )** par:  $L_{12} = h_2(T) - h_1(T)$

**TITRES MASSIQUES** Pour un mélange diphasique :  $x_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$  et  $x_2 = 1 - x_1$

Ils permettent d'écrire les grandeurs massiques extensives du mélange (ex :  $h = x_1 h_1 + x_2 h_2$ ,  $v = x_1 v_1 + x_2 v_2$ )

**STATIQUE DES FLUIDES**

**PRESSION** la pression permet d'exprimer la force élémentaire normale sur l'élément de surface

$dS$ :  $d\vec{F}(M) = p(M) n dS$ . Une particule de fluide de volume élémentaire  $dV$ , placée en  $M$ ,

est soumise à des forces de pression volumique:  $d\vec{F}(M) = -grad p(M) dV$

On introduit ainsi la **densité volumique de force de pression**:  $f_p = \frac{d\vec{F}(M)}{dV} = -grad p(M)$

Si  $f_v$  est la force volumique totale (pesanteur, forces d'inertie... sauf pression...) la condition

d'équilibre locale d'un fluide s'écrit:  $f_v - grad p(M) = 0$

La relation locale pour un fluide en équilibre soumis aux seules forces de pesanteur est

$$\rho g(M) = grad p(M)$$

Le champ de pression dans un fluide incompressible soumis aux seules forces de pesanteur s'écrit:  $p(z) = p_o + \rho g z$  si  $p_o$  est la pression de la surface libre et  $z$  la profondeur.

**POUSSEE D'ARCHIMEDE** Force verticale s'exerçant sur les corps immergés dans un fluide, orientée vers le haut, de module égal au poids du fluide déplacé. Le centre de poussée est le centre de gravité du fluide déplacé.