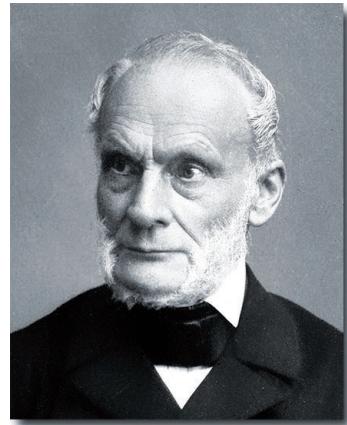


Chapitre 2

Entropie et deuxième principe



Rudolf Julius Emmanuel Clausius, 1822-1888

EPFL

2.1 Température

- 2.1.1 Grandeurs intensives et principe zéro
- 2.1.2 Température - phénoménologie
- 2.1.3 Température - zéro absolu

2.2 Pression

- 2.2.1 Pression - phénoménologie

2.3 Entropie

- 2.3.1 Température et entropie

2.4 Deuxième principe de la thermodynamique

- 2.4.1 Renversement du temps
- 2.4.2 Processus réversible et irréversible
- 2.4.3 Processus irréversible - évolution de l'univers

2.5 Système simple

- 2.5.1 Système simple et variables d'état extensives
- 2.5.2 Grandeurs intensives
- 2.5.3 Signe de la température et de la pression
- 2.5.4 Dérivée temporelle de l'énergie interne
- 2.5.5 Premier principe
- 2.5.6 Equations de bilan
- 2.5.7 Processus réversibles
- 2.5.8 Source d'entropie et deuxième principe
- 2.5.9 Puissance et courants
- 2.5.10 Equations d'évolution réversible
- 2.5.11 Etat stationnaire

2.6 Système simple diatherme fermé et rigide

- 2.6.1 Système diatherme fermé et rigide - gaz

2.7 Système simple adiabatiquement fermé et déformable

- 2.7.1 Système adiabatiquement fermé et déformable - gaz

2.8 Système simple ouvert et rigide

2.8.1 Système ouvert et rigide - gaz

2.9 Système simple diatherme, fermé et déformable

2.9.1 Système diatherme, fermé et déformable - gaz

2.10 Système simple diatherme, ouvert et rigide

2.10.1 Système diatherme, ouvert et rigide - gaz

2.11 Système simple diatherme, ouvert et déformable

2.11.1 Système diatherme, ouvert et déformable - gaz

2.12 Applications

2.12.1 Symétrie temporelle de l'oscillateur harmonique

2.12.2 Système simple déformable, fermé, diatherme

2.12.3 Equivalence entre travail et chaleur

2.1 Température

- 2.1.1 Grandeurs intensives et principe zéro
- 2.1.2 Température - phénoménologie
- 2.1.3 Température - zéro absolu

- **Grandeurs intensives** : la thermodynamique d'un système est caractérisée par des fonctions d'état scalaires intensives. Ces grandeurs représentent des propriétés phénoménologiques.
 - 1 Température T
 - 2 Pression p
 - 3 Potentiel chimique μ_A de la substance A
- **Principe zéro** : définition de l'état d'équilibre

Si deux systèmes sont en équilibre avec un troisième, alors ces deux systèmes sont en équilibre entre eux.

- **Equilibre thermique** : températures égales
- **Equilibre mécanique** : pressions égales
- **Equilibre chimique** : potentiels chimiques égaux
- **Equilibre** : équilibres thermique, mécanique et chimique

- **Température** : grandeur intensive T associée aux sensations de froid et de chaud liés aux transferts de chaleur entre le système (corps humain) et l'environnement. Cette grandeur obéit à une relation d'ordre.

glacé < froid < tiède < chaud < brûlant

- **Unités** : échelles

- ① **Celsius** (relative) : (fusion glace) : 0°C – 100°C (ébullition eau)
- ② **Fahrenheit** (relative) : (eau, glace, ammonium) : 0°F – 96°F (corps)
- ③ **Kelvin** (absolue) : (zéro) : 0 K

- **Conversions** : thermomètres

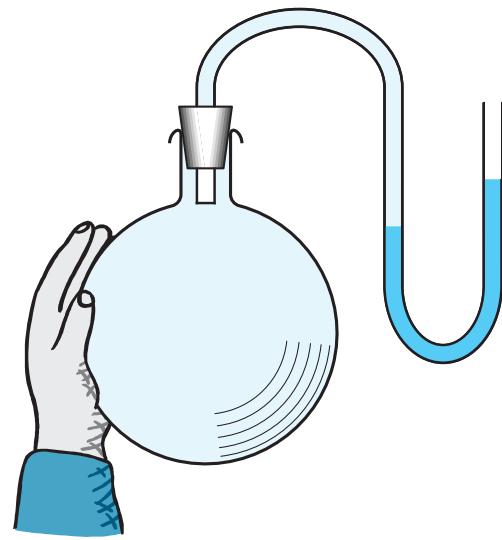
- ① **Celsius** \Rightarrow **Fahrenheit** :

$$T [{}^\circ\text{F}] = \frac{9}{5} T [{}^\circ\text{C}] + 32 {}^\circ\text{F}$$

- ② **Celsius** \Rightarrow **Kelvin** :

$$T [\text{K}] = T [{}^\circ\text{C}] + 273.15 \text{ K}$$



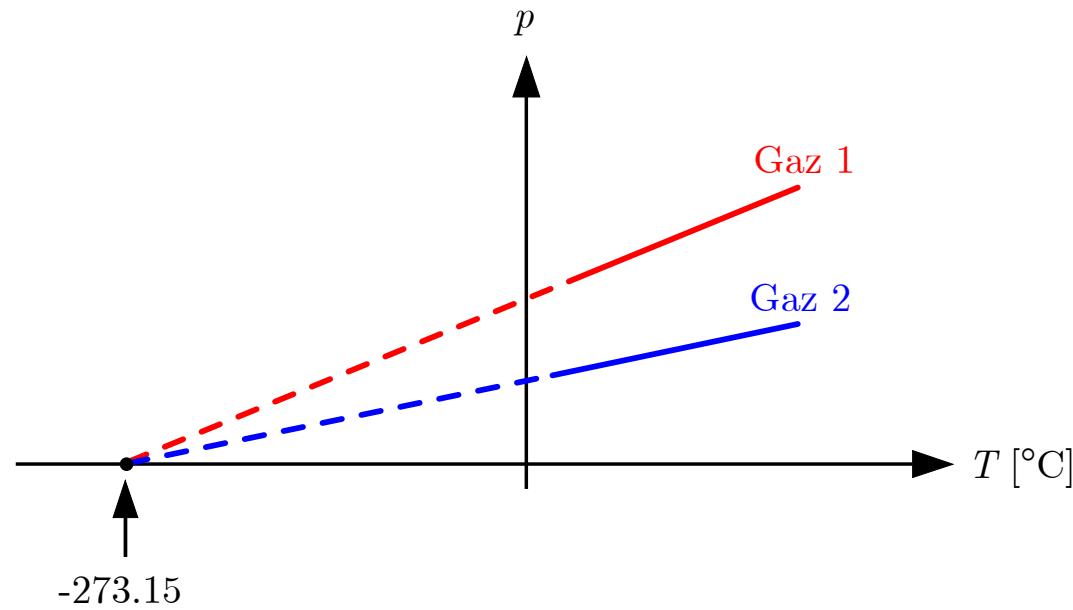


- Un ballon en verre contenant de l'air est relié par un petit tuyau à un col de cygne en verre contenant un liquide rouge.
- Par simple contact avec les mains, de la chaleur est fournie à l'air dans le ballon. Cette chaleur fait augmenter la température de l'air, i.e. $\Delta T > 0$. Ainsi, la pression de l'air augmente, i.e. $\Delta p = \rho gh > 0$ et déplace le liquide rouge dans le tube d'une hauteur h . La variation relative de volume peut être négligée, i.e. $\Delta V/V \ll 1$. La hauteur h de la colonne de liquide déplacé permet de déterminer la variation de température du gaz.

Loi des gaz parfaits :

$$\Delta T = \frac{V}{NR} \Delta p = \frac{V}{NR} \rho gh$$

- **Gaz** : à faible pression, on observe que la pression p d'un gaz suffisamment dilué est une fonction linéaire de sa température T .

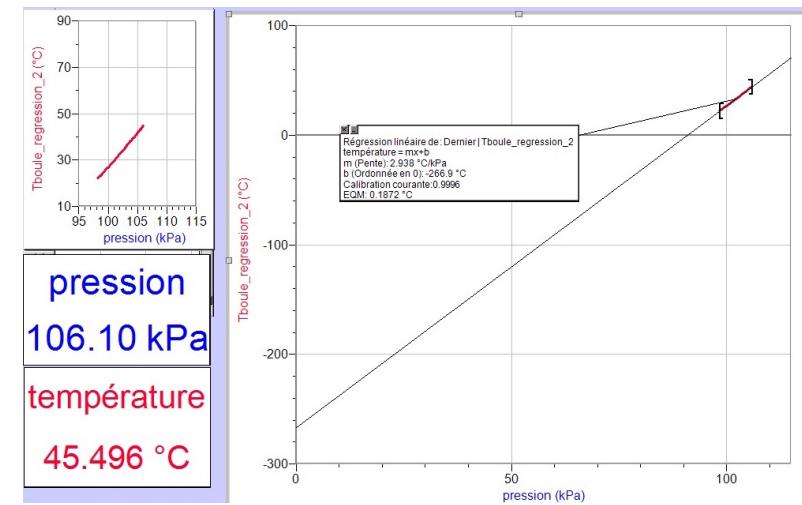


- **Zéro absolu** : le zéro de l'échelle de température absolue (Kelvin) correspond à la température où tous les gaz dilués ont une pression nulle.

$$0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

- **Kelvin** : $\Delta T = 1 \text{ K} = 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$$T \text{ [K]} = T \text{ [}^{\circ}\text{C} \text{]} + 273.15 \text{ K}$$



- On place un ballon métallique rempli d'air dans un bain d'eau thermalisé. Par contact thermique à travers le ballon métallique, l'air est en tout temps à l'équilibre thermique avec l'eau.
- On mesure la pression de l'air dans le ballon en fonction de la température du bain qu'on fait varier continument entre 20°C et 60°C.
- La pression comme fonction de la température $p(T)$ donne un segment de droite (en rouge). Par régression linéaire, on obtient la valeur de la température à pression nulle qui représente le zéro absolu de l'échelle Kelvin.

2.2 Pression

2.2.1 Pression - phénoménologie

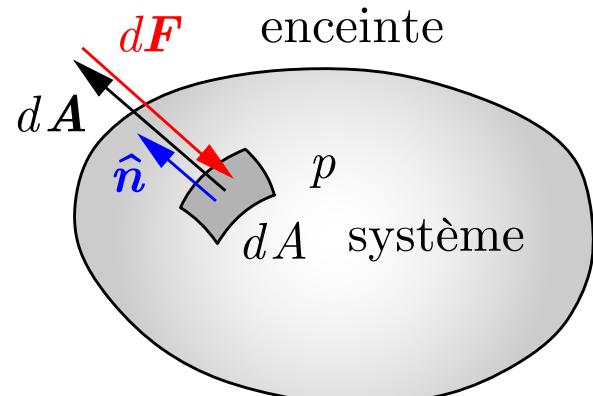
- **Pression** : grandeur intensive positive liée à la force exercée par l'environnement sur un système homogène (fluide : liquide ou gaz). La pression p du fluide est le rapport de la norme de la force infinitésimale $d\mathbf{F}$ exercée par l'environnement et de la surface infinitésimale dA sur laquelle elle est exercée.

- Vecteur unitaire normal : $\hat{\mathbf{n}}$ où $\|\hat{\mathbf{n}}\| = 1$
- Vecteur surface infinitésimale : $d\mathbf{A} = dA \hat{\mathbf{n}}$
- Vecteur force infinitésimale : $d\mathbf{F} = -dF \hat{\mathbf{n}}$

$$d\mathbf{F} = -p d\mathbf{A} \quad \text{ainsi} \quad p = \frac{dF}{dA} > 0$$

- **Unités** :

- ① **Pascal** : $[\text{Pa}] = [\text{N} \cdot \text{m}^{-2}]$
- ② **Bar** : $[\text{bar}] = 10^5 [\text{Pa}]$
- ③ **Atmosphère** : $[\text{atm}] = 1.013 \cdot 10^5 [\text{Pa}]$
- ④ **Torr** : $[\text{Torr}] = 1/760 [\text{atm}] = 133 [\text{Pa}]$

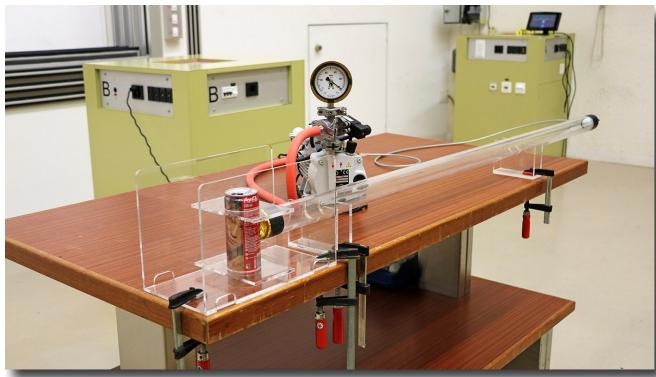




- ① On tire dans un gobelet en plastique sans eau. On observe que la balle traverse le gobelet de part en part, en faisant deux trous circulaires.
- ② On tire dans un gobelet en plastique rempli d'eau. On observe une colonne d'eau qui monte verticalement sous l'effet de l'onde de choc. Quand on regarde les restes du gobelet, on constate l'absence d'impact de sortie. Le gobelet s'est partagé par le milieu.
- L'onde de choc produite à l'entrée de la balle dans le gobelet précède la balle dans l'eau, car la vitesse de la balle dans l'eau est bien inférieure à la vitesse du son. Cette onde va faire augmenter rapidement la pression dans le gobelet et le faire exploser avant que la balle ne l'ait traversé.



- Les hémisphères de Magdebourg ont été réalisées par Otto von Guericke, maire de Magdebourg, pour démontrer l'existence du vide et mettre en évidence la pression atmosphérique.
 - A l'aide d'une pompe à vide, l'air est évacué entre les deux hémisphères séparées par un joint. La pression atmosphérique maintient les sphères ensemble.
 - Von Guericke a attaché les extrémités des hémisphères à deux équipes de 8 chevaux qui ne sont pas parvenus à les séparer.



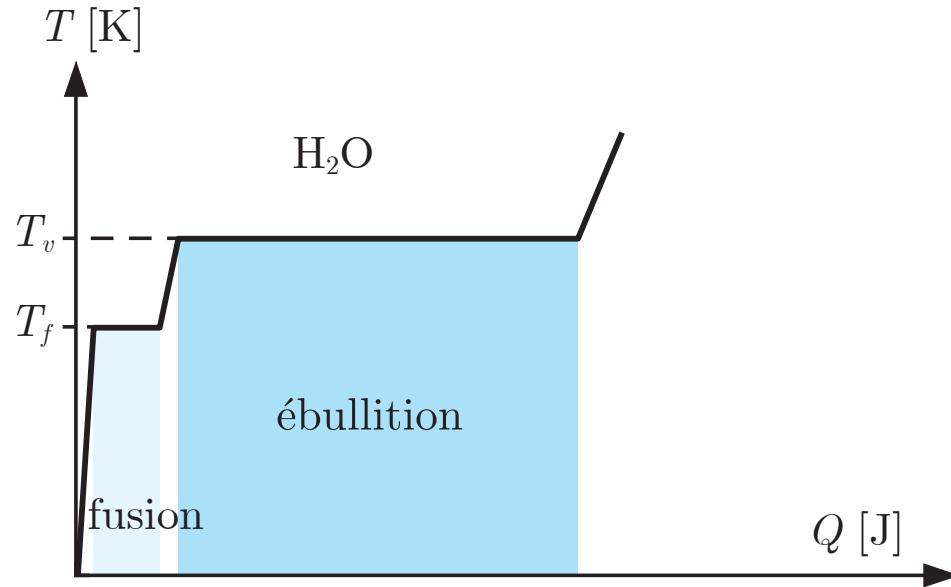
- Une balle de ping-pong, qui épouse parfaitement le diamètre intérieur d'un tube de plexiglas de 1.5 m, est accélérée presque à la vitesse du son par la simple pression atmosphérique ambiante !
- Les deux extrémités du tube sont fermées à l'aide d'un film plastique pour permettre d'y faire un vide primaire avec une pompe à palettes.
- La membrane du côté de la balle de ping-pong est perforée pour permettre à l'air de s'engouffrer. La force exercée par la pression de l'air chasse la balle de ping-pong qui est violemment accélérée vers l'autre extrémité.

2.3 Entropie

2.3.1 Température et entropie

- **Transferts de chaleur** : la température T n'est pas suffisante pour décrire tous les transferts de chaleur Q . Certains transferts de chaleur ont lieu à température constante.

- ➊ **Fusion de la glace** : température $T_f = 0^\circ\text{C}$
- ➋ **Evaporation de l'eau** : température $T_v = 100^\circ\text{C}$



- **Entropie** : pour caractériser ces transferts de chaleur Q , il faut introduire une grandeur extensive : l'entropie S . Elle décrit un transfert de chaleur par unité de température.
 - **Unité** : $[\text{J}\cdot\text{K}^{-1}]$

2.4 Deuxième principe de la thermodynamique

2.4.1 Renversement du temps

2.4.2 Processus réversible et irréversible

2.4.3 Processus irréversible - évolution de l'univers

Pour tout système, il existe une fonction d'état scalaire et extensive S appelée **entropie** qui satisfait les deux conditions suivantes :

- ① **Condition d'évolution** : pour un système adiabatiquement fermé, l'entropie S est une fonction monotone non décroissante du temps,

$$\dot{S} = \Sigma_S \geq 0 \quad (\text{système adiabatiquement fermé}) \quad (2.1)$$

où Σ_S est la **source d'entropie**.

- ② **Condition d'équilibre** : pour un système isolé, la valeur de l'entropie S est maximale dans un futur lointain.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S = S_{\max} \quad \text{ainsi} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \dot{S} = 0 \quad (\text{système isolé}) \quad (2.2)$$

- **Équation de bilan d'entropie** : pour un système diatherme, le transfert réversible de chaleur avec l'environnement est décrit par le **courant d'entropie** I_S ,

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S \quad (\text{système diatherme}) \quad (2.3)$$

- **Renversement du temps** : transformation fondamentale T qui envoie le temps sur son opposé.

$$T: t \longrightarrow -t \quad (2.4)$$

- **Grandeurs cinématiques** : renversement du temps

$$T(\mathbf{r}) = \mathbf{r}$$

$$T(\mathbf{v}) = T(\dot{\mathbf{r}}) = -\mathbf{v} \quad (2.5)$$

$$T(\mathbf{a}) = T(\ddot{\mathbf{r}}) = \mathbf{a}$$

- **Equation de bilan d'entropie** : renversement du temps

$$T(\dot{S}) = T(I_S) + T(\Sigma_S) \quad (2.6)$$

- **Dérivée temporelle et courant d'entropie** : renversement du temps

$$T(\dot{S}) = -\dot{S} \quad (2.7)$$

$$T(I_S) = -I_S$$

- **Source d'entropie** : renversement du temps

$$T(\Sigma_S) = -\Sigma_S \leq 0 \quad (2.8)$$

- **Source d'entropie** : renversement du temps

$$T(\Sigma_S) = -\Sigma_S \leq 0 \quad (2.8)$$

- **Réversibilité** : l'évolution d'un système est **réversible** si l'équation thermodynamique qui la décrit est invariante par renversement du temps, sinon elle est **irréversible**.
- **Condition de réversibilité** : le renversement du temps d'un processus réversible est un autre processus physique qui satisfait la condition d'évolution du deuxième principe (2.1)

$$T(\Sigma_S) \geq 0 \quad (2.9)$$

- 1 **Processus réversible** : (2.8) et (2.9) : processus entre le système et l'environnement caractérisé par le courant d'entropie I_S .

$$\Sigma_S = 0 \quad (\text{processus réversible}) \quad (2.10)$$

- 2 **Processus irréversible** : processus entre le système et l'environnement caractérisé par la source d'entropie Σ_S .

$$\Sigma_S > 0 \quad (\text{processus irréversible}) \quad (2.11)$$

- **Processus réversible :**

$$\Sigma_S = 0 \quad \text{état initial} \leftrightarrow \text{état final}$$

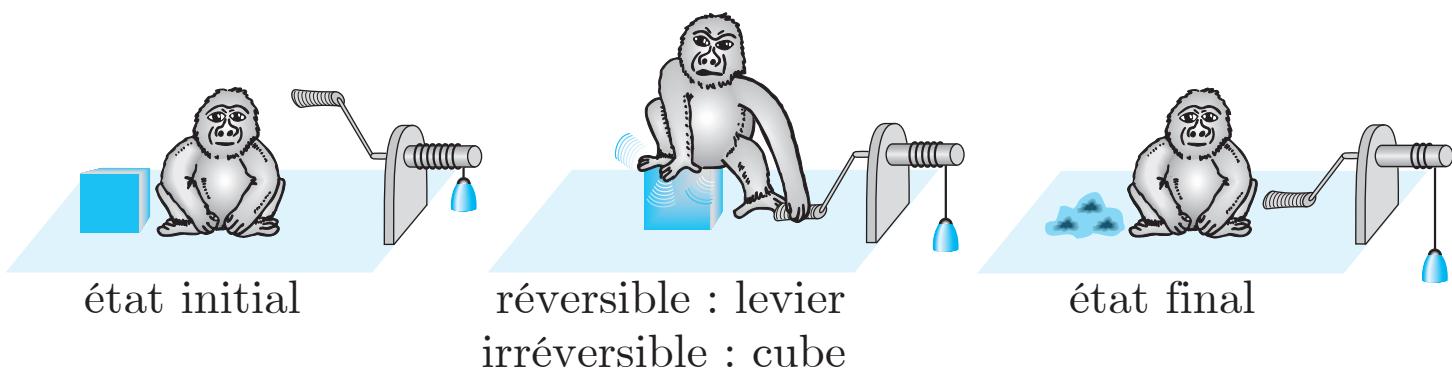
- ① Oscillateur harmonique non-amorti
- ② Mouvement balistique (craie)



- **Processus irréversible :**

$$\Sigma_S > 0 \quad \text{état initial} \rightarrow \text{état final}$$

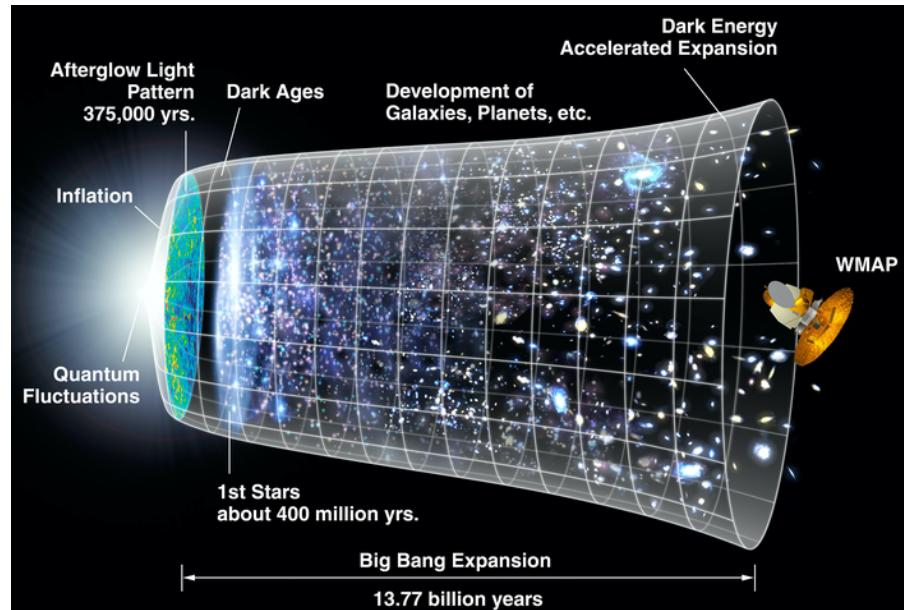
- ① Oscillateur harmonique amorti
- ② Collision d'une craie
- ③ Fonte d'un glaçon sur l'eau



- **Flèche du temps** : comme les processus physiques au sein de l'univers sont principalement irréversibles, l'évolution de l'univers n'est pas invariante par renversement du temps. Donc, il existe une relation d'ordre entre des événements successifs appelée la flèche du temps.

$$t_1 < t_2 < \dots < t_n \quad (2.12)$$

- **Big Bang** : le temps est un paramètre scalaire qui ne fait que croître à partir d'un instant initial $t_0 = 0$ appelé le "Big Bang" qui fixe l'origine du temps (Penrose-Hawking - théorème de singularité : 1966)



2.5 Système simple

- 2.5.1 Système simple et variables d'état extensives
- 2.5.2 Grandeurs intensives
- 2.5.3 Signe de la température et de la pression
- 2.5.4 Dérivée temporelle de l'énergie interne
- 2.5.5 Premier principe
- 2.5.6 Equations de bilan
- 2.5.7 Processus réversibles
- 2.5.8 Source d'entropie et deuxième principe
- 2.5.9 Puissance et courants
- 2.5.10 Equations d'évolution réversible
- 2.5.11 Etat stationnaire

- **Système simple** : un système simple est un système homogène, qui a les mêmes propriétés scalaires intensives en tout point, dont l'état est déterminé par une seule variable entropie S définie globalement.
- **Hypothèse** : les déformations et les transferts de matière sont suffisamment lents pour que la variation d'énergie cinétique qu'ils provoquent soit négligeable. Alors, le système peut être décrit par rapport à son référentiel au repos.
- **Variables d'état extensives** : système simple de r substances chimiques

- ① **Entropie** : S (deuxième principe)

$$S \equiv X_0 \quad (2.13)$$

- ② **Volume** : V (taille du système)

$$V \equiv X_1 \quad (2.14)$$

- ③ **Nombre de moles** : N_A (substance A)

$$N_A \equiv X_{A+1} \quad \text{où} \quad A = 1, \dots, r \quad (2.15)$$

- **Mole** : unité fondamentale du système international représentant la quantité de matière. Une mole de substance contient $\mathcal{N}_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ constituants élémentaires où \mathcal{N}_A est le **nombre d'Avogadro**.

- **Grandeurs intensives** : fonctions d'état conjuguées aux grandeurs extensives.

- ① **Température** : $T \equiv Y_0$ fonction d'état conjuguée à $S \equiv X_0$

$$T(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial S} \quad (2.16)$$

- ② **Pression** : $p \equiv -Y_1$ fonction d'état conjuguée à $V \equiv X_1$

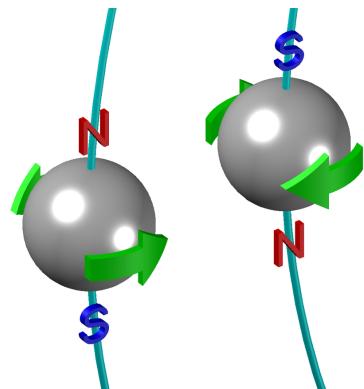
$$p(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv -\frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial V} \quad (2.17)$$

- ③ **Potentiel chimique** : $\mu_A \equiv Y_{A+1}$ fct. d'état conj. à $N_A \equiv X_{A+1}$

$$\mu_A(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial N_A} \quad \text{où} \quad A = 1, \dots, r \quad (2.18)$$

- **Fonctions d'état** : les grandeurs intensives T , p , μ_A et l'énergie interne U sont des fonctions d'état : ce sont des fonctions des $r + 2$ variables d'état extensives du système simple : S, V, N_1, \dots, N_r .
- **Phénoménologie** : ces définitions thermodynamiques des grandeurs intensives sont en accord avec l'expérience.

- **Température** : la température T d'un solide, d'un fluide (liquide ou gaz) ou d'un plasma (gaz ionisé) est toujours positive. Il existe des systèmes avec des températures négatives.
 - ① **Système magnétique** : aimants (système fini de spins : $T < 0$)
 - ② **Système optique** : laser (système de photons à deux niveaux : $T < 0$)
- **Pression** : la pression p d'un solide, d'un fluide ou d'un plasma est toujours positive. Il existe un système avec une pression négative.
- **Signe** : à l'exception du chapitre 9 (exercice), on se limitera dans ce cours aux cas où la température T et la pression p sont positives.



- **Dérivée temporelle de l'énergie interne** : fonction d'état

$$\begin{aligned}\dot{U}(S, V, N_1, \dots, N_r) &= \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial S} \dot{S} + \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial V} \dot{V} \\ &+ \sum_{A=1}^r \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial N_A} \dot{N}_A\end{aligned}$$

① **Température** :

$$T(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial S} \quad (2.16)$$

② **Pression** :

$$p(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv -\frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial V} \quad (2.17)$$

③ **Potentiel chimique** :

$$\mu_A(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial N_A} \quad \text{où} \quad A = 1, \dots, r \quad (2.18)$$

$$\dot{U} = T \dot{S} - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A \quad (2.19)$$

- Dérivée temporelle de l'énergie interne :

$$\dot{U} = T \dot{S} - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A \quad (2.19)$$

- Premier principe : système ouvert

$$\dot{U} = P_W + I_Q + I_C \quad (\text{système ouvert}) \quad (1.45)$$

- Premier principe : système simple ouvert (2.19) et (1.45)

$$T \dot{S} - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = P_W + I_Q + I_C \quad (\text{système ouvert}) \quad (2.20)$$

- Premier principe : système fermé : $I_C = 0$

$$T \dot{S} - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = P_W + I_Q \quad (\text{système fermé}) \quad (2.21)$$

- **Premier principe :**

$$T\dot{S} - p\dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = P_W + I_Q + I_C \quad (2.20)$$

- **Equation de bilan :** entropie S

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S \quad (2.3)$$

- **Equation de bilan :** substance A

$$\dot{N}_A = I_A + \Sigma_A \quad (2.22)$$

- **Equation de bilan :** volume

$$\dot{V} = I_V + \Sigma_V = I_V \quad (2.23)$$

- **Premier principe :** (2.3) et (2.23) dans (2.20)

$$T I_S + T \Sigma_S - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A I_A + \sum_{A=1}^r \mu_A \Sigma_A = P_W + I_Q + I_C$$

- **Système simple** : les grandeurs intensives associées à une déformation (pression p), à un transfert de chaleur (température T) et à un transfert de matière (potentiel chimique μ_A où $A = 1, \dots, r$) à travers l'enceinte sont homogènes. Par continuité, elles doivent avoir la même valeur dans le système et l'environnement (extérieur).

$$p = p^{\text{ext}} \quad \text{et} \quad T = T^{\text{ext}} \quad \text{et} \quad \mu_A = \mu_A^{\text{ext}} \quad (\text{système simple})$$

- **Processus réversibles** : cette condition de continuité analytique implique que la déformation d'un système simple par l'environnement et les transferts de chaleur et de matière de l'environnement vers le système simple sont des processus réversibles.
- **Processus irréversibles** : pour décrire des processus irréversibles entre le système et l'environnement, on définira (chapitre 3) un système isolé constitué de deux sous-systèmes simples : le système simple et l'environnement.
- **Irréversibilité** : les seuls processus irréversibles sont ceux ayant lieu à l'intérieur d'un système simple : les réactions chimiques entre les substances A décrites par les sources de substances Σ_A .

- **Premier principe :**

$$T I_S + T \Sigma_S - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A I_A + \sum_{A=1}^r \mu_A \Sigma_A = P_W + I_Q + I_C$$

- **Source d'entropie :**

$$\begin{aligned} \Sigma_S &= \frac{1}{T} \left(P_W + p \dot{V} \right) + \frac{1}{T} (I_Q - T I_S) + \frac{1}{T} \left(I_C - \sum_{A=1}^r \mu_A I_A \right) \\ &\quad - \frac{1}{T} \left(\sum_{A=1}^r \mu_A \Sigma_A \right) \end{aligned} \tag{2.24}$$

- **Source d'entropie :** irréversibilité due uniquement aux réactions chimiques (système simple) et deuxième principe (2.21)

$$\Sigma_S = - \frac{1}{T} \left(\sum_{A=1}^r \mu_A \Sigma_A \right) \geq 0 \tag{2.25}$$

- **Source d'entropie :** $\Sigma_A = 0$ pour tout $A = 1, \dots, r$

$$\Sigma_S = 0 \quad (\text{absence de réaction chimique}) \tag{2.26}$$

- **Processus réversibles** : (2.24) moins (2.25)

$$\frac{1}{T} \left(P_W + p \dot{V} \right) + \frac{1}{T} (I_Q - T I_S) + \frac{1}{T} \left(I_C - \sum_{A=1}^r \mu_A I_A \right) = 0 \quad (2.27)$$

Cette équation doit être satisfaite quels que soient les processus réversibles effectués par l'environnement sur un système simple.

- ① **Courant de chaleur** : système rigide et fermé

$$P_W = I_C = 0 \text{ et } \dot{V} = 0 \text{ et } I_A = 0 \text{ dans } (2.27)$$

$$I_Q = T I_S \quad (\text{transfert réversible de chaleur}) \quad (2.28)$$

- **Equation de bilan d'entropie** : (2.28) dans (2.3)

$$\dot{S} = \frac{I_Q}{T} + \Sigma_S \quad (2.29)$$

② **Puissance mécanique** : système fermé

$$I_Q = T I_S \quad (2.28) \quad \text{et} \quad I_C = 0 \quad \text{et} \quad I_A = 0 \quad \text{dans} \quad (2.27)$$

$$P_W = -p \dot{V} \quad (\text{déformation réversible}) \quad (2.30)$$

● **Puissance mécanique et courant de travail** : (2.23) justifie (1.44)

$$P_W = -p \dot{V} = -p I_V = I_W \quad (2.31)$$

③ **Courant énergétique de matière** : système ouvert

$$I_Q = T I_S \quad (2.28) \quad \text{et} \quad P_W = -p \dot{V} \quad (2.30) \quad \text{dans} \quad (2.27)$$

$$I_C = \sum_{A=1}^r \mu_A I_A \quad (\text{transfert réversible de matière}) \quad (2.32)$$

● **Equation de bilan énergétique de matière** : (2.32) dans (2.23)

multipliée μ_A et sommée sur $A = 1, \dots, r$

$$\sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = I_C + \sum_{A=1}^r \mu_A \Sigma_A \quad (2.33)$$

- **Premier principe :**

$$T I_S + T \Sigma_S - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A I_A + \sum_{A=1}^r \mu_A \Sigma_A = P_W + I_Q + I_C$$

- **Source d'entropie :**

$$\Sigma_S = - \frac{1}{T} \left(\sum_{A=1}^r \mu_A \Sigma_A \right) \geq 0 \quad (2.25)$$

- **Equation d'évolution réversible :**

$$T I_S - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A I_A = P_W + I_Q + I_C \quad (\text{système ouvert}) \quad (2.34)$$

- **Equation d'évolution réversible :** système fermé : $I_A = 0$ et $I_C = 0$

$$T I_S - p \dot{V} = P_W + I_Q \quad (\text{système fermé}) \quad (2.35)$$

- **Etat stationnaire** : un système est dans un état stationnaire si ses variables d'état sont indépendantes du temps. Ainsi, les fonctions d'état sont aussi indépendantes du temps.
- **Deuxième principe** : état stationnaire

$$\dot{S} = 0 \quad (\text{état stationnaire}) \quad (2.36)$$

- **Equation de bilan d'entropie** : système diatherme

$$\dot{S} = \frac{I_Q}{T} + \Sigma_S \quad (2.29)$$

- **Courant de chaleur** : état stationnaire (2.36) dans (2.29)

$$I_Q = -T \Sigma_S \quad (\text{état stationnaire}) \quad (2.37)$$

où le courant de chaleur $I_Q < 0$ décrit la chaleur évacuée afin de compenser la source d'entropie $\Sigma_S > 0$ à l'intérieur du système.

- **Premier principe** : état stationnaire

$$\dot{U} = 0 \quad (\text{état stationnaire}) \quad (2.38)$$

2.6 Système simple diatherme fermé et rigide

2.6.1 Système diatherme fermé et rigide - gaz

- **Système fermé et rigide** : gaz homogène

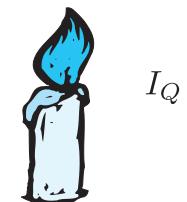
$$I_C = P_W = 0$$

- **Variable d'état extensive** : entropie S
- **Bilan d'entropie** : (2.3) et (2.26)



$$\dot{S} = I_S \quad \text{car} \quad \Sigma_S = 0$$

- **Premier principe** : (2.19) et (2.21)



$$\dot{U}(S) = T(S) \dot{S} = T(S) I_S = I_Q \quad (2.39)$$

- **Chaleur infinitésimale** : (2.39) dans (1.56)

$$\delta Q = I_Q dt = T(S) I_S dt = T(S) \dot{S} dt = T(S) dS \quad (2.40)$$

- **Chaleur** : état initial $i \rightarrow$ état final f (2.40) dans (1.62)

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta Q = \int_{S_i}^{S_f} T(S) dS \quad (2.41)$$

2.7 Système simple adiabatiquement fermé et déformable

2.7.1 Système adiabatiquement fermé et déformable - gaz

- **Système adiabatiquement fermé : gaz homogène**

$$I_C = I_Q = 0$$

- **Déformation réversible** : $S = \text{cste}$

- **Variable d'état extensive** : volume V

- **Premier principe** : (2.19) et (2.21)

$$\dot{U}(V) = -p(V) \dot{V} = P_W \quad (2.42)$$

- **Travail infinitésimal** : (2.42) dans (1.55)

$$\delta W = P_W dt = -p(V) \dot{V} dt = -p(V) dV \quad (2.43)$$

- **Travail** : état initial $i \rightarrow$ état final f (2.43) dans (1.61)

$$W_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta W = - \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV \quad (2.44)$$



- **Puissance mécanique totale** : centre de masse immobile

$$P_W = \mathbf{F}_W \cdot \frac{\mathbf{v}}{2} + (-\mathbf{F}_W) \cdot \left(-\frac{\mathbf{v}}{2}\right) = \mathbf{F}_W \cdot \mathbf{v} \quad (2.45)$$

- **Travail infinitésimal** : (2.45)

$$\delta W = P_W dt = \mathbf{F}_W \cdot \mathbf{v} dt = \mathbf{F}_W \cdot d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

- **Force de contact** :

$$\mathbf{F}_W = -p \mathbf{A} \quad (2.47)$$

- **Dérivée temporelle du volume** :

$$\dot{V} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} < 0 \quad (2.48)$$

- **Différentielle du volume** : (2.48)

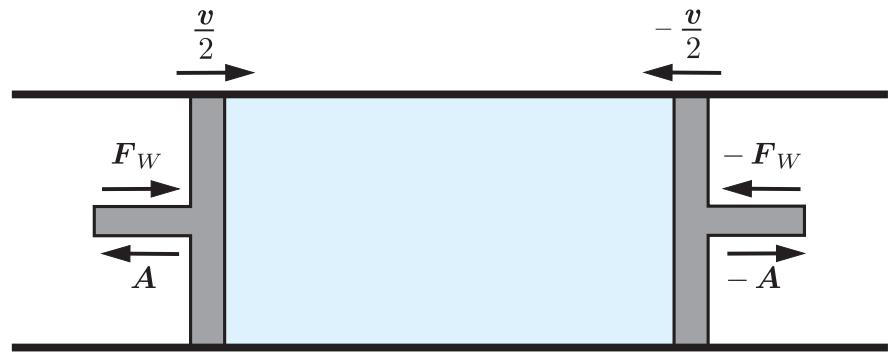
$$dV = \dot{V} dt = \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} dt = \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} < 0 \quad (2.49)$$

- **Puissance mécanique** : (2.45), (2.47) et (2.48)

$$P_W = \mathbf{F}_W \cdot \mathbf{v} = -p \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} = -p \dot{V} \quad (2.50)$$

- **Travail infinitésimal** : (2.46), (2.47) et (2.49)

$$\delta W = \mathbf{F}_W \cdot d\mathbf{r} = -p \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = -p dV \quad (2.51)$$



2.8 Système simple ouvert et rigide

2.8.1 Système ouvert et rigide - gaz

- **Système rigide** : gaz homogène

$$P_W = 0$$

- **Pas de transfert de chaleur** : $I_Q = 0$

- **Transf. de matière réversible** : $S = \text{cste}$

- **Variable d'état extensive** : nombre de moles N d'une substance chimique

- **Premier principe** : (2.19) et (2.21)

$$\dot{U}(N) = \mu(N) \dot{N} = \mu(N) I = I_C \quad (2.52)$$

- **Apport énergétique infinitésimal de matière** : (2.52) dans (1.57)

$$\delta C = I_C dt = \mu(N) I dt = \mu(N) \dot{N} dt = \mu(N) dN \quad (2.53)$$

- **Apport énergétique de matière** : état initial $i \rightarrow$ état final f (1.63)

$$C_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta C = \int_{N_i}^{N_f} \mu(N) dN \quad (2.54)$$



2.9 Système simple diatherme, fermé et déformable

2.9.1 Système diatherme, fermé et déformable - gaz

- **Système fermé** : gaz homogène

$$I_C = 0$$

- **Variables d'état extensives** :

entropie S et volume V

- **Bilan d'entropie** : (2.3) et (2.26)

$$\dot{S} = I_S \quad \text{car} \quad \Sigma_S = 0$$

- **Premier principe** : (2.19) et (2.21)

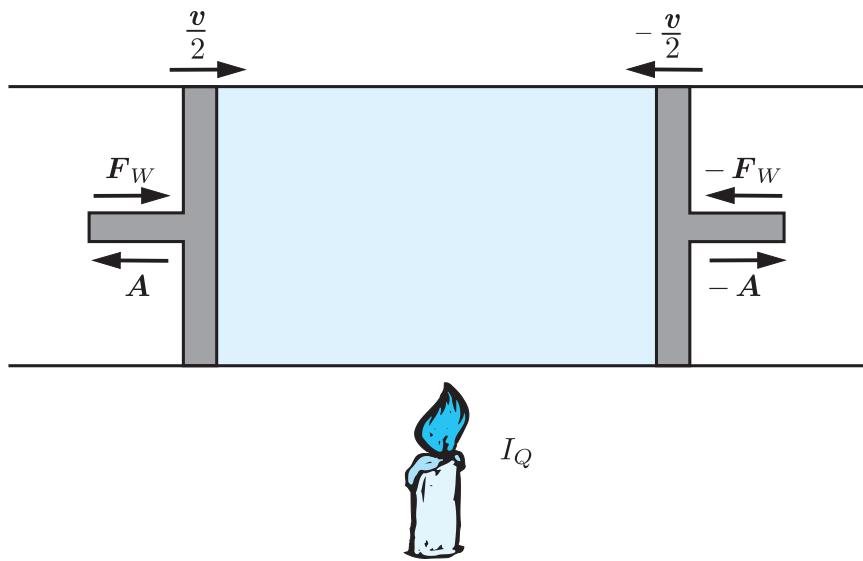
$$\dot{U}(S, V) = T(S, V) I_S - p(S, V) \dot{V} = P_W + I_Q \quad (2.55)$$

- **Courant de chaleur** : (2.28)

$$I_Q = T(S, V) I_S \quad (2.56)$$

- **Chaleur infinitésimale** : (2.56) dans (1.56)

$$\delta Q = I_Q dt = T(S, V) I_S dt = T(S, V) \dot{S} dt = T(S, V) dS \quad (2.57)$$



- **Chaleur** : état initial $i \rightarrow$ état final f (2.57) dans (1.62)

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta Q = \int_{S_i}^{S_f} T(S, V) dS \quad (2.48)$$

- **Puissance mécanique** : (2.30)

$$P_W = -p(S, V) \dot{V} \quad (2.59)$$

- **Travail infinitésimal** : (2.59) dans (1.55)

$$\delta W = P_W dt = -p(S, V) \dot{V} dt = -p(S, V) dV \quad (2.60)$$

- **Travail** : état initial $i \rightarrow$ état final f (2.60) dans (1.61)

$$W_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta W = - \int_{V_i}^{V_f} p(S, V) dV \quad (2.61)$$

2.10 Système simple diatherme, ouvert et rigide

2.10.1 Système diatherme, ouvert et rigide - gaz

- **Système rigide** : gaz homogène

$$P_W = 0$$

- **Variables d'état extensives** : entropie S et nombre de moles N
- **Bilan d'entropie** : (2.3) et (2.26)

$$\dot{S} = I_S \quad \text{car} \quad \Sigma_S = 0$$

- **Bilan de substance** : (2.22) absence de réaction chimique

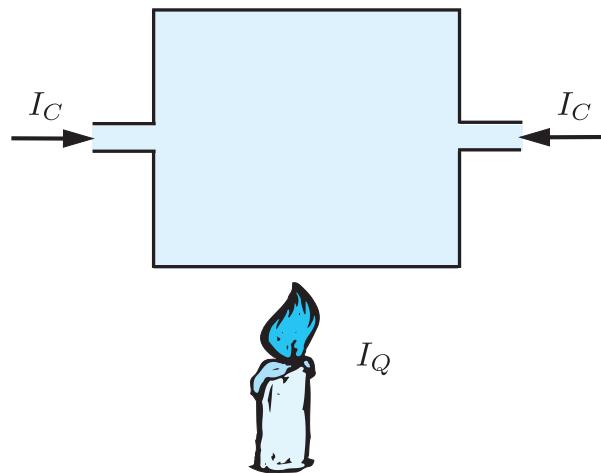
$$\dot{N} = I \quad \text{car} \quad \Sigma = 0$$

- **Premier principe** : (2.19) et (2.21)

$$\dot{U}(S, N) = T(S, N) I_S + \mu(S, N) I = I_Q + I_C \quad (2.62)$$

- **Courant de chaleur** : (2.28)

$$I_Q = T(S, N) I_S \quad (2.63)$$



- **Chaleur infinitésimale** : (2.63) dans (1.56)

$$\delta Q = I_Q dt = T(S, N) I_S dt = T(S, N) \dot{S} dt = T(S, N) dS \quad (2.64)$$

- **Chaleur** : état initial $i \rightarrow$ état final f (2.64) dans (1.62)

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta Q = \int_{S_i}^{S_f} T(S, N) dS \quad (2.65)$$

- **Courant énergétique de matière** : (2.32)

$$I_C = \mu(S, N) I \quad (2.66)$$

- **Apport énergétique infinitésimal de matière** : (2.66) dans (1.57)

$$\delta C = I_C dt = \mu(S, N) I dt = \mu(S, N) \dot{N} dt = \mu(S, N) dN \quad (2.67)$$

- **Apport énergétique de matière** : état initial $i \rightarrow$ état final f (1.63)

$$C_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta C = \int_{N_i}^{N_f} \mu(S, N) dN \quad (2.68)$$

2.11 Système simple diatherme, ouvert et déformable

2.11.1 Système diatherme, ouvert et déformable - gaz

- **Système ouvert** : gaz homogène

- **Variables d'état extensives** : entropie S , volume V et nb de moles N

- **Bilan d'entropie** : (2.3) et (2.26)

$$\dot{S} = I_S \quad \text{car} \quad \Sigma_S = 0$$

- **Bilan de substance** : (2.22)

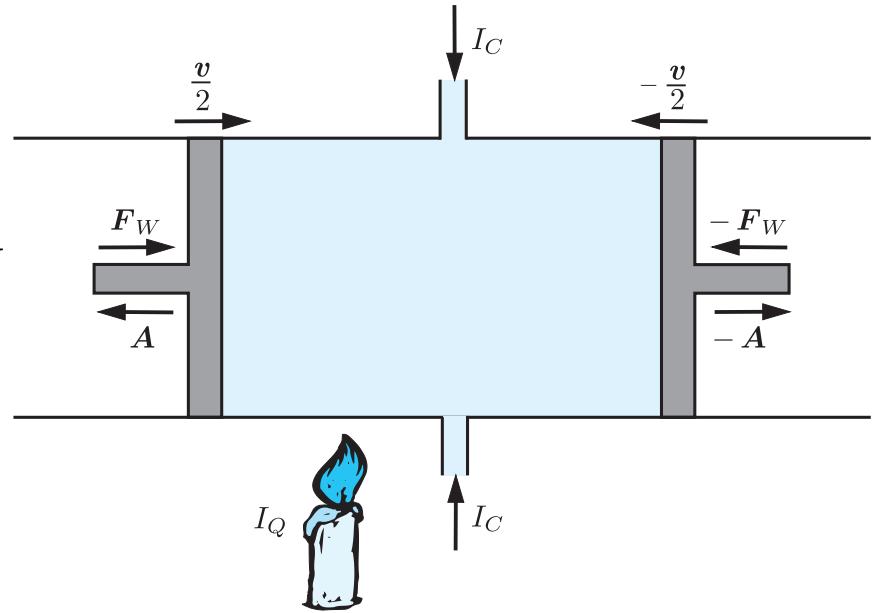
$$\dot{N} = I \quad \text{car} \quad \Sigma = 0$$

- **Premier principe** : (2.19) et (2.21) donne (2.69)

$$\dot{U}(S, V, N) = T(S, V, N) I_S - p(S, V, N) \dot{V} + \mu(S, V, N) I = P_W + I_Q + I_C$$

- **Courant de chaleur** : (2.28)

$$I_Q = T(S, V, N) \dot{S} \tag{2.70}$$



- **Chaleur infinitésimale** : (2.70) dans (1.56)

$$\delta Q = I_Q dt = T(S, V, N) I_S dt = T(S, V, N) dS \quad (2.71)$$

- **Chaleur** : état initial $i \rightarrow$ état final f (2.71) dans (1.62)

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta Q = \int_{S_i}^{S_f} T(S, V, N) dS \quad (2.72)$$

- **Courant énergétique de matière** : (2.32)

$$I_C = \mu(S, V, N) I \quad (2.73)$$

- **Apport énergétique infinitésimal de matière** : (2.73) dans (1.57)

$$\delta C = I_C dt = \mu(S, V, N) I dt = \mu(S, V, N) dN \quad (2.74)$$

- **Apport énergétique de matière** : état initial $i \rightarrow$ état final f (1.63)

$$C_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta C = \int_{N_i}^{N_f} \mu(S, V, N) dN \quad (2.75)$$

- Puissance mécanique : (2.30)

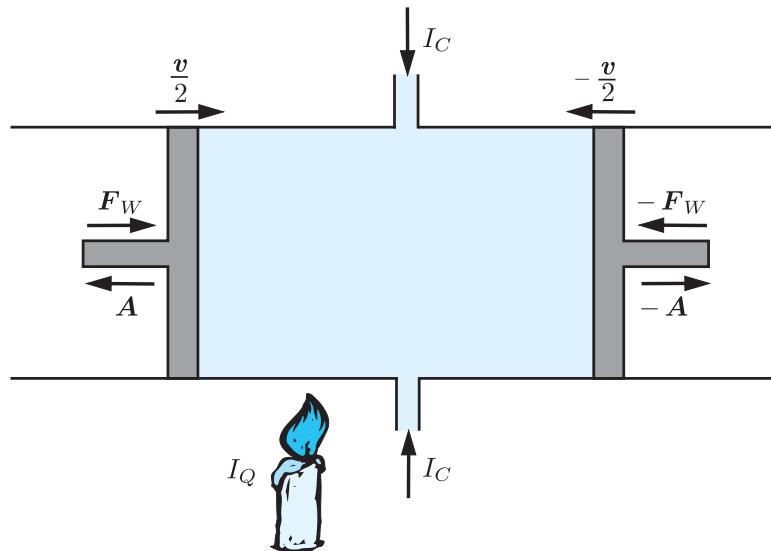
$$P_W = -p(S, V, N) \dot{V} \quad (2.76)$$

- Travail infinitésimal : (2.76) dans (1.55)

$$\delta W = P_W dt = -p(S, V, N) dV \quad (2.77)$$

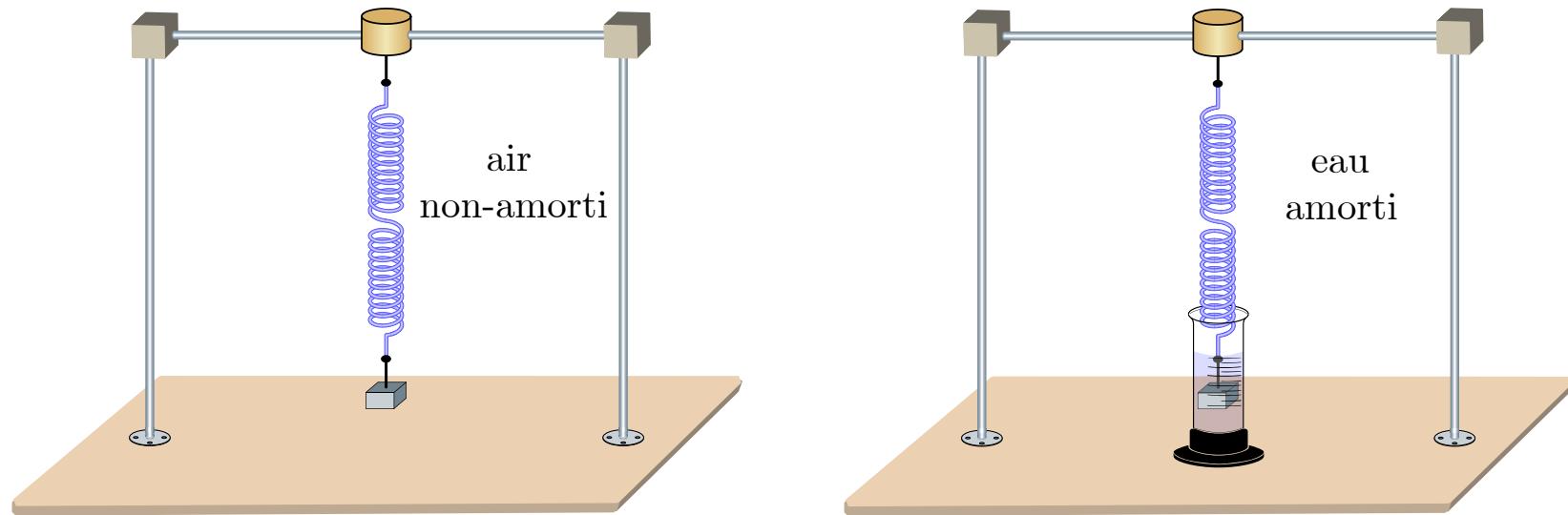
- Travail : état initial $i \rightarrow$ état final f (2.77) dans (1.61)

$$W_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta W = - \int_{V_i}^{V_f} p(S, V, N) dV \quad (2.78)$$



2.12 Applications

- 2.12.1 Symétrie temporelle de l'oscillateur harmonique
- 2.12.2 Système simple déformable, fermé, diatherme
- 2.12.3 Equivalence entre travail et chaleur



- ① Dans l'air, le mouvement harmonique oscillatoire d'une masse suspendue à un ressort n'est quasiment pas amorti. Ce mouvement est réversible, car il est symétrique par renversement du temps.
- ② Dans l'eau, le mouvement harmonique oscillatoire d'une masse suspendue à un ressort est amorti. Ce mouvement est irréversible, car il n'est pas symétrique par renversement du temps.

- **Oscillateur harmonique initial :**

- ① **Oscillateur harmonique non-amorti :**

$$-k \mathbf{r} = M \mathbf{a} \quad (\text{sans frottement})$$

- ② **Oscillateur harmonique amorti :**

$$-k \mathbf{r} - \lambda \mathbf{v} = M \mathbf{a} \quad (\text{avec frottement})$$

- **Renversement du temps :** grandeurs cinématiques intensives

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \quad \mathbf{T}(\mathbf{v}) = -\mathbf{v} \quad \mathbf{T}(\mathbf{a}) = \mathbf{a} \quad (2.5)$$

- **Oscillateur harmonique final :**

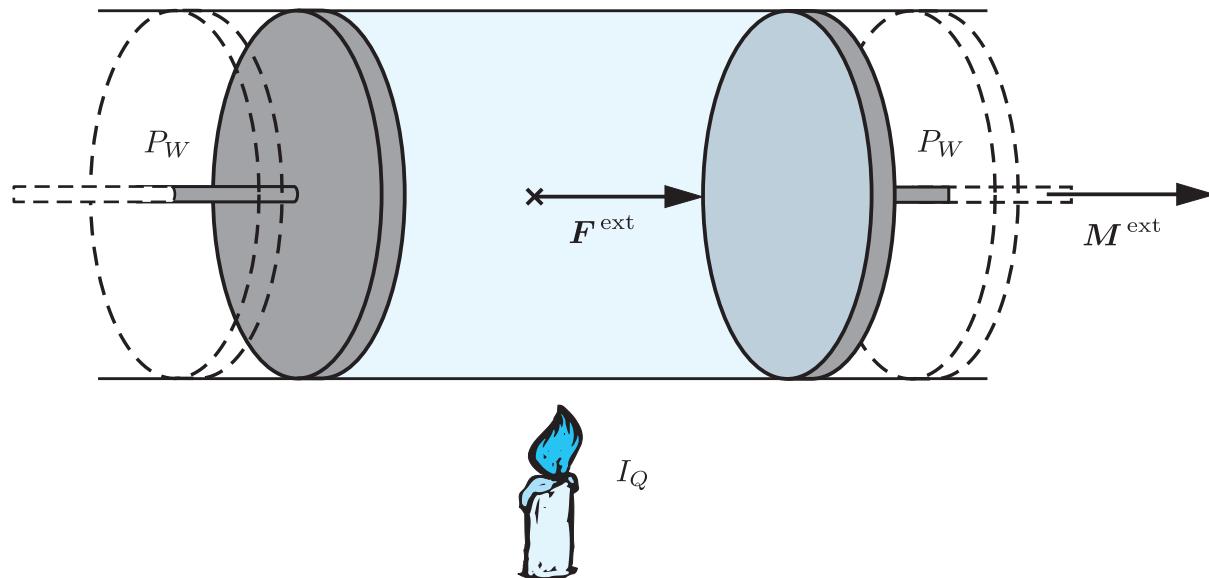
- ① **Oscillateur harmonique non-amorti :** invariance - dynamique réversible

$$\mathbf{T}(-k \mathbf{r}) = \mathbf{T}(M \mathbf{a}) \quad \text{ainsi} \quad -k \mathbf{r} = M \mathbf{a}$$

- ② **Oscillateur harmonique amorti :** variance - dynamique irréversible

$$\mathbf{T}(-k \mathbf{r}) + \mathbf{T}(\lambda \mathbf{v}) = \mathbf{T}(M \mathbf{a}) \quad \text{ainsi} \quad -k \mathbf{r} + \lambda \mathbf{v} = M \mathbf{a}$$

- **Système thermodynamique** : le système est un gaz homogène dans un cylindre de rayon constant fermé par deux pistons mobiles. Il est en translation selon son axe de symétrie et en rotation autour de cet axe.
 - ➊ Homogène, uniforme, déformable, fermé, diatherme
 - ➋ Vitesse et vitesse angulaire : $\mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega} = \mathbf{0}$
 - ➌ Force et moment de force extérieure : $\mathbf{F}^{\text{ext}} \times \mathbf{M}^{\text{ext}} = \mathbf{0}$
 - ➍ Déformation symétrique par rapport au centre de masse G
 - ➎ Déformation suffisamment lente (variation d'énergie cinétique négligeable)



- Variables d'état : P , L , S et V

- Energie : (1.36)

$$E(P, L, S, V) = \frac{P^2}{2M} + \frac{L^2}{2I} + U(S, V) \quad (2.84)$$

- Dérivée temporelle de l'énergie : (1.39) donne (2.85)

$$\dot{E}(P, L, S, V) = \frac{\partial E(P, L, S, V)}{\partial P} \cdot \dot{P} + \frac{\partial E(P, L, S, V)}{\partial L} \cdot \dot{L} + \dot{U}(S, V)$$

- Vitesse et vitesse angulaire :

$$v(P) = \frac{\partial E(P, L, S, V)}{\partial P} \quad \text{et} \quad \omega(L) = \frac{\partial E(P, L, S, V)}{\partial L} \quad (1.33)$$

- Théorèmes du centre de masse et du moment cinétique :

$$\sum F^{\text{ext}} = \dot{P} \quad \text{et} \quad \sum M^{\text{ext}} = \dot{L}$$

- Dérivée temporelle de l'énergie : (1.33) dans (2.85)

$$\dot{E}(P, L, S, V) = \sum F^{\text{ext}} \cdot v + \sum M^{\text{ext}} \cdot \omega + \dot{U}(S, V) \quad (2.86)$$

- **Premier principe** : énergie (1.71)

$$\dot{E}(P, L, S, V) = P^{\text{ext}} + P_W + I_Q \quad (2.87)$$

- **Premier principe** : énergie interne (1.46)

$$\dot{U}(S, V) = P_W + I_Q \quad (2.88)$$

- **Dérivée temporelle** : énergie interne (1.68)

$$\dot{U}(S, V) = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \dot{S} + \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \dot{V} \quad (2.89)$$

- **Température et pression** : (2.16) et (2.17)

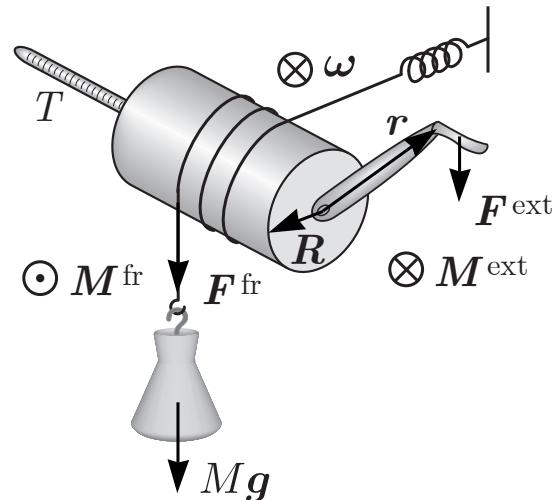
$$T(S, V) = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \quad \text{et} \quad p(S, V) = - \frac{\partial U(S, V)}{\partial V}$$

- **Premier principe** : énergie interne (2.88) et (2.89)

$$P_W + I_Q = T(S, V) \dot{S} - p(S, V) \dot{V} \quad (2.91)$$

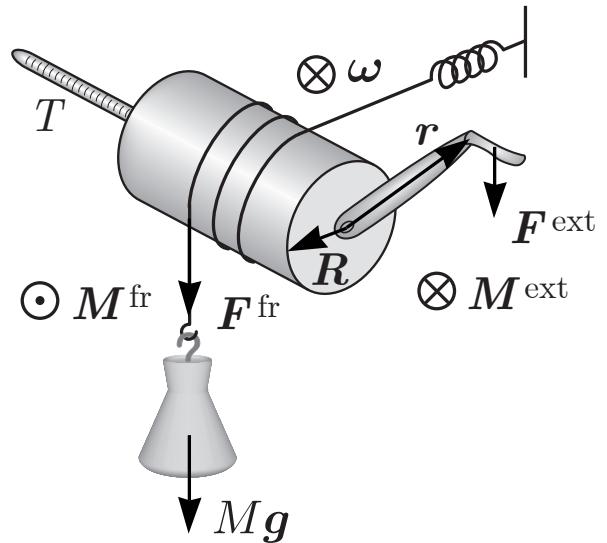
- **Puissance mécanique et courant de chaleur** : (2.56) et (2.59)

$$P_W = -p(S, V) \dot{V} \quad \text{et} \quad I_Q = T(S, V) \dot{S} \quad (2.92)$$



- Un poids est retenu par un fil de cuivre fixe faisant plusieurs tours autour d'un cylindre de cuivre rempli de l'eau. En exerçant une force d'entraînement F^{ext} sur la manivelle pour la faire tourner à vitesse angulaire constante ω sans que le fil bouge, le fil exerce une force de frottement sec résultante F^{fr} sur le cylindre. Par contact thermique, l'eau et le cuivre ont la même température T .
- Un moment de force de frottement sec M^{fr} s'oppose au moment de force d'entraînement de la manivelle M^{ext} . Le ressort est choisi de manière que sa déformation soit nulle lors de la rotation du tambour.
- La puissance mécanique d'entraînement de la manivelle P^{ext} est dissipée par frottement sec entre le fil et le cylindre. Ainsi, le travail extérieur effectué par la manivelle sur l'eau accroît la température de l'eau.

- **Système rigide adiabatiquement fermé :** cylindre de cuivre rempli d'eau, de rayon R et de moment d'inertie I , et fil de cuivre. Le cylindre, le fil et l'eau sont à température T .
- **Hypothèse :** une force extérieure \mathbf{F}^{ext} est appliquée sur la manivelle. Un moment de force de frottement sec \mathbf{M}^{fr} exercé par le fil s'oppose au moment de force d'entraînement \mathbf{M}^{ext} .
- **Vitesse angulaire :** le cylindre tourne à vitesse angulaire ω constante.
- **Variables d'état :** \mathbf{L} et S où $S(T)$
- **Energie :** (1.36)



$$E(\mathbf{L}, S(T)) = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} + U(S(T)) \quad (2.93)$$

- **Dérivée temporelle du moment cinétique :** où $\omega = \text{cste}$ (1.28)

$$\dot{\mathbf{L}} = I \dot{\omega} = 0 \quad \text{ainsi} \quad \mathbf{L} = \text{cste} \quad (2.94)$$

- **Dérivée temporelle de l'énergie** : (2.94) dans (1.10)

$$\dot{E}(\mathbf{L}, S(T)) = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{L}} \cdot \dot{\mathbf{L}} + \dot{U}(S(T)) = \dot{U}(S(T)) \quad (2.95)$$

Ce système n'est pas un système simple parce l'énergie cinétique de rotation est constante mais jamais nulle. Ainsi, $\dot{E} = \dot{U}$ et $P^{\text{ext}} \neq 0$.

- **Dérivée temporelle de l'énergie interne** : (1.10)

$$\dot{U}(S(T)) = \frac{\partial U}{\partial S} \dot{S}(T) = T \dot{S}(T) = T \frac{dS}{dT} \dot{T} \quad (2.96)$$

- **Capacité thermique isochore** : (chapitre 5)

$$C_V = T \frac{dS}{dT} \quad (2.97)$$

- **Différentielle de l'énergie interne** : (2.96) et (2.97) dans (1.54)

$$dU = \dot{U} dt = T \frac{dS}{dT} \dot{T} dt = C_V dT \quad (2.98)$$

- **Variation d'énergie interne** : intégration de (2.98) de $t = 0$ à $t = \Delta t$

$$\Delta U = \int_{U(0)}^{U(\Delta t)} dU(t) = C_V \int_T^{T+\Delta T} dT' = C_V \Delta T \quad (2.99)$$

- **Travail extérieur** : (1.78)

$$W^{\text{ext}} = \int_0^{\Delta t} P^{\text{ext}} dt = \int_0^{\Delta t} \mathbf{M}^{\text{ext}} \cdot \boldsymbol{\omega} dt \quad (2.100)$$

- **Théorème du centre de masse** : contrepoids : immobile (1.21)

$$Mg - \mathbf{F}^{\text{fr}} = \mathbf{0} \quad (2.102)$$

D'après la 3^e loi de Newton, la force $-\mathbf{F}^{\text{fr}}$ exercée par le fil sur le contrepoids et l'opposé de la force de frottement \mathbf{F}^{fr} exercée par le fil sur le cylindre.

- **Théorème du moment cinétique** : sous-système cylindre : $\mathbf{L} = \text{cste}$

$$\mathbf{M}^{\text{ext}} + \mathbf{M}^{\text{fr}} = \mathbf{0} \quad (2.103)$$

- **Moment de force extérieure** : (2.102) et (2.103)

$$\mathbf{M}^{\text{ext}} = -\mathbf{M}^{\text{fr}} = -\mathbf{R} \times \mathbf{F}^{\text{fr}} = -\mathbf{R} \times Mg \quad (2.104)$$

- **Travail extérieur** : (2.104) dans (2.100)

$$W^{\text{ext}} = - \int_0^{\Delta t} (\mathbf{R} \times M\mathbf{g}) \cdot \boldsymbol{\omega} dt = MgR \int_0^{\Delta t} \omega dt \quad (2.105)$$

- **Travail extérieur** : N tours de manivelle : (angle) $\omega \Delta t = 2\pi N$

$$W^{\text{ext}} = MgR \int_0^{\Delta t} \omega dt = MgR \int_0^{2\pi N} d\phi = 2\pi NMgR > 0 \quad (2.107)$$

- **Travail extérieur** : (1.78) et (2.95) syst. rigide et adiabatiquement fermé

$$W^{\text{ext}} = \int_0^{\Delta t} P^{\text{ext}} dt = \int_0^{\Delta t} \dot{E} dt = \int_0^{\Delta t} \dot{U} dt = \Delta U \quad (2.108)$$

- **Variation d'énergie interne** : (2.99), (2.107) et (2.108)

$$\Delta U = C_V \Delta T = 2\pi NMgR > 0 \quad (2.109)$$

- **Accroissement de température** : (2.109)

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{C_V} = \frac{2\pi NMgR}{C_V} > 0 \quad (2.110)$$

- **Premier principe** : système rigide et adiabatiquement fermé

$$\dot{E} = P^{\text{ext}} \quad (2.111)$$

- **Source d'entropie** : (2.1), (2.95) et (2.96)

$$\Sigma_S = \dot{S} = \frac{\dot{U}}{T} = \frac{\dot{E}}{T} = \frac{P^{\text{ext}}}{T} \quad (2.112)$$

- **Travail extérieur infinitésimal** : (2.105)

$$\delta W^{\text{ext}} = MgR\omega dt \quad (2.113)$$

- **Puissance extérieure** : (2.113)

$$P^{\text{ext}} = \frac{\delta W^{\text{ext}}}{dt} = MgR\omega \quad (2.114)$$

- **Source d'entropie** : (2.112) et (2.114) : processus irréversible

$$\Sigma_S = \frac{P^{\text{ext}}}{T} = \frac{MgR\omega}{T} > 0 \quad (2.115)$$

