

## 2 Entropie et 2ème principe

### 2.1 Principe 0 de la thermodynamique

Les **grandeurs intensives** représentent des propriétés phénoménologiques (observables directement ou mesurables à partir de l'expérience) comme la température  $T$ , la pression  $p$  ou le potentiel chimique  $\mu$  qui sont très souvent utilisés.

Le **principe zéro** de la thermodynamique est très logique et dit que "Si deux systèmes sont en équilibre avec un troisième, alors ces deux systèmes sont en équilibre entre eux". Un équilibre thermique est atteint lorsque les températures sont égales, un équilibre mécanique lorsque les pressions sont égales, et un équilibre chimique lorsque les potentiels chimiques sont égaux.

Une loi extrêmement utile en thermodynamique est **la loi des gaz parfaits**:

$$pV = NRT \quad (13)$$

où  $P$  est la pression [Pa],  $V$  le volume [ $m^3$ ],  $N$  la quantité de matière [mol],  $R = \mathcal{N}_A k_B$  la constante universelle des gaz parfaits [ $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $T$  la température [K],  $N$  le nombre de particules et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

La pression est définie comme l'intensité de la force exercée par unité de surface, c'est à dire  $p^{\text{ext}} = \frac{dF^{\text{ext}}}{dA} > 0$ .

### 2.2 Second principe de la thermodynamique: L'entropie

Afin de caractériser les transferts de chaleur  $Q$ , il faudra utiliser une grandeur extensive appelée l'entropie  $S$  qui décrit les transferts de chaleur par unité de température [ $J \cdot K^{-1}$ ]. Il est alors possible de se représenter l'entropie comme le *niveau de désordre* dans le système.

Le **Deuxième principe** nous dit que dans un système adiabatiquement fermé: *tout processus s'effectue avec un accroissement de l'entropie. On dit alors qu'il y a production d'entropie.*

L'entropie satisfait 2 conditions: l'entropie est une fonction monotone non décroissante du temps dans un système adiabatiquement fermé, alors:  $\dot{S} = \Sigma_S \geq 0$  avec  $\Sigma_S$  le **source d'entropie**. Pour un système diatherme, on ajoute le **courant d'entropie**  $I_S$ , donc  $\dot{S} = \Sigma_S + I_S$

Dans un système isolé, l'entropie est maximale lorsque le système est à l'équilibre.

L'évolution d'un système est **réversible** si l'équation thermodynamique qui la décrit est invariante par renversement du temps, sinon elle est **irréversible**. Le renversement du temps est transformation fondamentale  $T$  qui envoie le temps sur son opposé:  $T : t \rightarrow -t$ . Le renversement du temps est un processus

satisfait la **condition d'évolution du deuxième principe**:  $T(\Sigma_S) \geq 0$ . Un processus est **réversible** si  $\Sigma_S = 0$  et est **irréversible** si  $\Sigma_S > 0$ .

## 2.3 Systèmes simples

Un **système simple** est un système homogène ayant ses propriétés intensives identiques en tout point dont l'état est déterminé par l'entropie globale  $S$ . On fait les hypothèses que les déformations et les transferts de matière sont lents et ne provoquent pas de variation de l'énergie cinétique du système. Les systèmes sont décrits dans la section 1.1.

On rappelle que les **variables intensives** sont les fonctions d'état conjuguées aux variables extensives, c'est à dire: la température  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ , la pression  $p = -\frac{\partial U}{\partial V}$  et le potentiel chimique  $\mu_A = \frac{\partial U}{\partial N_A}$ .

On peut définir la variation temporelle de l'énergie interne comme:

$$\dot{U} = T\dot{S} - P\dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A (= P_W + I_Q + I_C \text{ système ouvert simple}) \quad (14)$$

On notera juste ici l'équation bilan de l'entropie:  $\dot{S} = \frac{I_Q}{T} + \Sigma_S$

Il est de plus possible d'écrire le **courant d'entropie** lors d'un transfert de chaleur **réversible** comme :

$$I_S = \frac{P_Q}{T} \quad (15)$$

Gardez bien en tête que les systèmes thermodynamiques sont en réalité semblables à des systèmes mécaniques et reprennent souvent les mêmes concepts.

La suite de ce chapitre dans le cours de Mr S. Bréchet explicite beaucoup de systèmes pouvant être très utiles à analyser (à partir de la slide 37) mais qui n'a je pense pas sa place dans ce résumé et sera alors laissé à la discrétion de toi cher lecteur!