

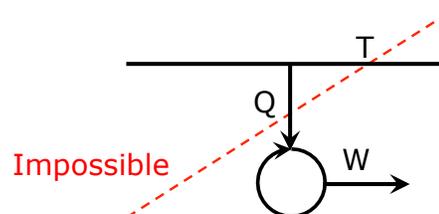
# Physique de l'atmosphère : Thermodynamique

## Le deuxième principe de la thermodynamique

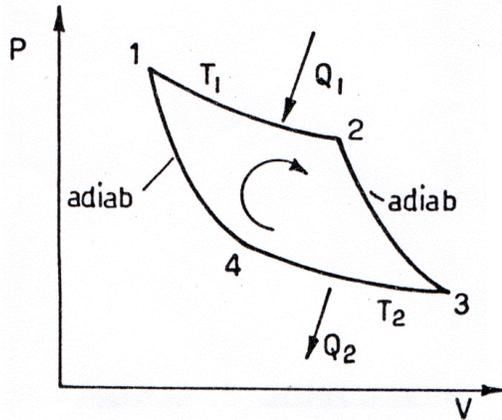
### Le deuxième principe - DPT : Limitations aux transformations d'énergie

Procédés thermodynamiques {  
naturels (irréversibles)  
impossibles  
réversibles

**DPT formulation de Kelvin-Planck** : Il est impossible de réaliser un cycle thermodynamique qui a comme seul résultat d'absorber de la chaleur d'un réservoir chaud et de la transformer complètement dans du travail.



# Cycle de Carnot



$$Q_1 = W_1 = - \int_1^2 p dV = - \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = W_2 = -RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \Rightarrow$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln \frac{V_2}{V_1}}{\ln \frac{V_4}{V_3}} = -1$$

⇓

et par conséquent

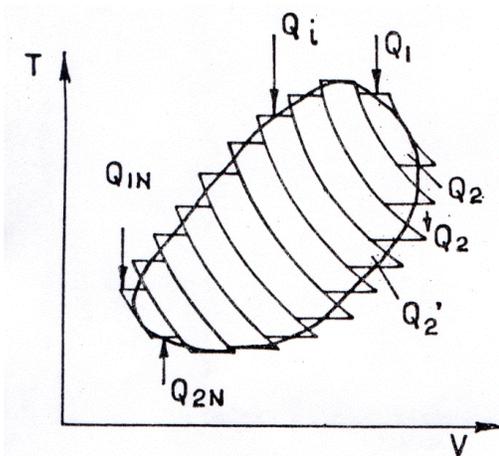
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \frac{p_3}{p_4} \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma \\ p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \\ p_4 V_4^\gamma = p_3 V_3^\gamma \Rightarrow \frac{p_4}{p_3} = \frac{V_3}{V_4} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \frac{V_4}{V_3} \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{-1}$$

# Cycles réversibles



$$\frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$$

Donc nous pouvons écrire

$$\sum_1^N \left( \frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} \right) = 0$$

## Entropie – Procédés réversibles

Or en faisant tendre vers 0 les procédés isothermes de chaque cycle de Carnot, on a que :

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{REV} = 0$$

Puisque le long d'un cycle  $\oint (\delta Q / T)_{REV} = 0$ , alors  $(\delta Q / T)_{REV}$  est un différentiel exact. Par conséquent, il est le différentiel d'une fonction d'état. Nous appelons cette fonction entropie S :

$$dS \triangleq \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{REV}$$

## Entropie - Procédés irréversibles

À l'aide du DPT il est possible de montrer que pour un cycle irréversible

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{IRR} < 0$$

D'où  $(\delta Q / T)_{IRR}$  n'est pas un différentiel exact, il ne correspond donc pas au différentiel  $dS$  de l'entropie, et

$$dS > \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{IRR}$$

## Formulation mathématique du DPT

Pour tout procédé thermodynamique existe une variable d'état d'équilibre appelée entropie  $S$  dont le changement  $dS$ , ou cours d'un procédé infinitésimal réversible pendant lequel une quantité de chaleur  $(\delta Q)_{REV}$  est échangée, est donné par :

$$dS \triangleq \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{REV}$$

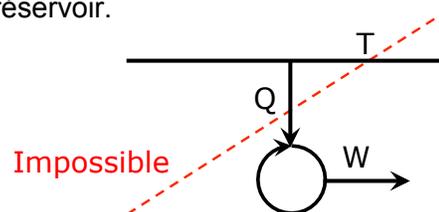
où  $T$  est la température thermodynamique absolue simultanément définie.

Dans le cas d'un procédé irréversible :

$$dS > \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{IRR}$$

## DPT : Équivalence des formulations

Or, considérons un système qui effectue un cycle en échangeant seulement de la chaleur avec un réservoir à la température  $T$ . Du DPT nous avons que  $Q/T \leq 0$  et car  $T > 0$ ,  $\Rightarrow Q \leq 0$ . D'autre part on a que du PPT  $W = -Q$ . Par conséquent, il est impossible de réaliser un cycle qui a comme seul résultat de produire du travail ( $W < 0$ ) avec comme seul autre effet d'absorber de la chaleur ( $Q > 0$ ) d'un seul réservoir.



$$\text{Cycle} \xrightarrow{\text{DPT}} \frac{Q}{T} \leq 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Cycle} : \Delta U = 0 \\ \text{Travail produit} : W \leq 0 \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{PPT}} Q = -W \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Q \geq 0 \\ T \geq 0 \end{array} \right. \Rightarrow \frac{Q}{T} \geq 0$$

## Autres formes du DPT:

Procédé fini:  $\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$

Procédé adiabatique:  $dS \geq 0$

Procédé isentropique:  $0 \geq \delta Q$

Procédé isotherme fini:  $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$

Cycle:  $0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T}$

= : procédés réversibles ;

> : procédés irréversibles

## Corollaires du DPT

Système isolé thermiquement :  $dS \geq 0$

Alors :

- **Un système isolé thermiquement atteint l'équilibre lorsque son entropie devient maximale.**

Ou encore

- **Toute transformation réelle d'un système isolé thermiquement doit s'effectuer dans le sens d'un bilan entropique global positif.**



**PPT** : La quantité d'**énergie** de l'Univers est constante  
**DPT** : L'**entropie** de l'Univers ne peut qu'augmenter

## Bilan entropique global

L'Univers est constitué de deux parties :

- 1) Le système thermodynamique, et
- 2) Son milieu extérieur ou son environnement.

$$\rightarrow \Delta S_{Univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{env}$$

$\Delta S_{Univ} > 0 \rightarrow$  le processus est spontané

$\Delta S_{Univ} = 0 \rightarrow$  le processus n'aura pas lieu spontanément puisque le système est à l'équilibre thermodynamique

$\Delta S_{Univ} < 0 \rightarrow$  le processus est impossible. Il sera spontanée dans la direction opposée

## Usage conjoint du PPT et du DPT

Lorsqu'un système est soumis à une transformation de son état d'équilibre, le PPT nous permet de poser

$$dU = \delta Q + \delta W$$

et en vertu du DPT  $\left( dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow T dS \geq \delta Q \right)$

$$dU \leq T dS + \delta W$$

Dans le cas où  $\delta W = -p dV$  (quasi équilibre mécanique)

$$dU \leq T dS - p dV$$

$$dH \leq T dS + V dp$$

# Entropie d'un gaz idéal

Pour un gaz idéal nous avons que :

$$\delta q = c_p dT - \alpha dp; \quad \alpha p = RT$$

$$ds = c_p d\ln T - R d\ln p$$

$$(\text{=} c_V d\ln T + R d\ln \alpha)$$

$$(\text{=} c_V d\ln p + c_p d\ln \alpha)$$

De la définition de température potentielle, nous avons :

$$d\ln \theta = d\ln T - \chi d\ln p$$

et donc pour l'entropie

$$ds = c_p d\ln \theta$$

ou

$$s = c_p \ln \theta + \text{cte}$$