

## Chapitre V. Second principe de la thermodynamique

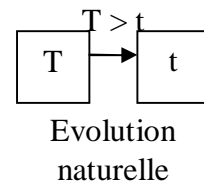
### Introduction :

Le premier principe (ou principe de la conservation de l'énergie) met en évidence une correspondance quantitative entre les phénomènes thermiques et les phénomènes mécaniques qui peuvent se produire aux dépend les uns des autres. Il n'indique pas dans quel sens se fait la transformation.

Le second principe (ou principe d'évolution), détermine les conditions favorables de transformation de la chaleur en travail et permet, contrairement au premier principe, de prévoir le sens de l'évolution d'un système.

### Postulat de CLAUSIUS (1850).

Si l'on considère les transformations constituées par un simple échange de chaleur, celui-ci s'effectue toujours spontanément dans un sens parfaitement déterminé, du corps chaud vers le corps froid ; c'est la transformation irréversible type.



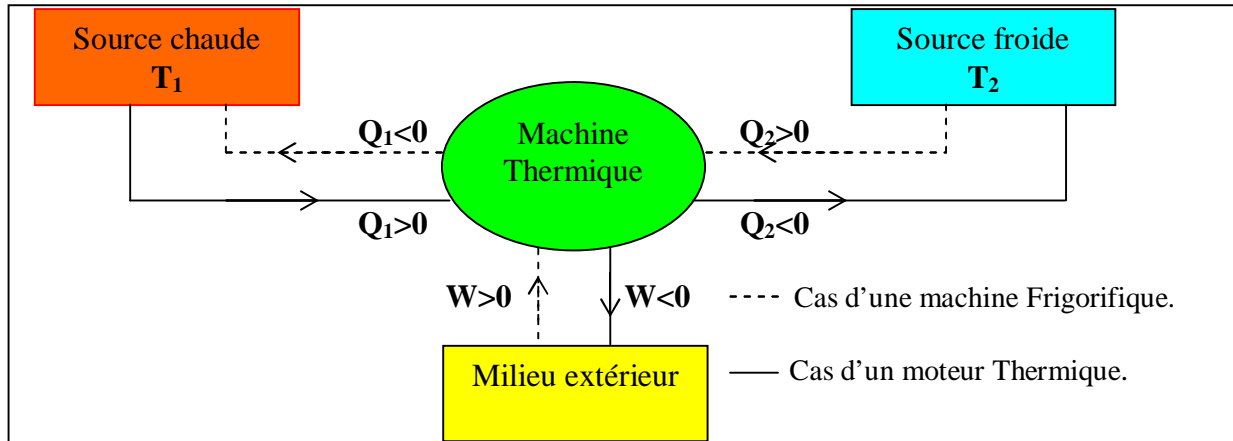
CLAUSIUS a énoncé ce résultat sous forme de postulat en généralisant ce que nous suggère l'expérience. **La chaleur ne passe pas d'elle-même du corps froid vers un corps chaud.**

Il est cependant possible de faire passer la chaleur d'un corps froid à un corps chaud, mais à condition d'imposer au milieu extérieur une certaine modification.

Par exemple, on peut concevoir qu'avec les machines frigorifiques pouvoir ramener à leur état initial un corps chaud et un corps froid qui ont échangé de la chaleur. De même on peut séparer deux gaz mélangés en condensant l'un d'eux, ensuite on ramène chaque gaz dans un récipient, on retrouve donc l'état initial. Donc, le retour à l'état initial n'a été possible que grâce à l'intervention du milieu extérieur.

Un système isolé qui a subi une évolution, ne peut plus revenir à son état initial.

Fonctionnement des machines thermiques :



$Q_1$  : Quantité de chaleur échangée avec la source chaude de température  $T_1$ .  
 $Q_2$  : Quantité de chaleur échangée avec la source froide de température  $T_2$ .  
 $W$  : Travail mécanique échangée avec le milieu extérieur.

Il est impossible de réaliser une machine thermique motrice en empruntant de la chaleur à une seule source. Pour fonctionner, une machine thermique doit donc être en contact au moins avec deux sources. Une machine thermique qui a une seule source de chaleur est appelée **machine thermique monotherme** qui ne peut pas fonctionner.

1 : Cas de moteur thermique :

Son rôle est de fournir un travail au milieu extérieur ( $W < 0$ ), en recevant de la source chaude une quantité de chaleur  $Q_1$  ( $Q_1 > 0$ ) et en restituant obligatoirement une quantité de chaleur  $Q_2$  ( $Q_2 < 0$ ) à la source froide.

Il est donc impossible d'avoir  $Q_2 = 0$  sinon on reviendrait à la machine thermique monotherme qui ne peut pas fonctionner.

2 : Cas de la machine frigorifique :

Son rôle est d'extraire une quantité de chaleur  $Q_2$  à la source froide ( $Q_2 > 0$ ) en recevant un travail du milieu extérieur ( $W > 0$ ) et en fournissant une quantité de chaleur  $Q_1$  à la source chaude ( $Q_1 < 0$ ).

3 : Cas de la pompe à chaleur :

Son rôle est de fournir une quantité de chaleur  $Q_1$  à la source chaude ( $Q_1 < 0$ ) (air du local à chauffer par exemple) en recevant un travail  $W$  du milieu extérieur ( $W > 0$ ) et une quantité de chaleur  $Q_2$  de la source froide (Atmosphère, rivière) ( $Q_2 < 0$ ).

**A : Énoncé du second principe.**

**V.1 : Transformations réversibles et irréversibles :**

On a déjà défini une transformation réversible (ou quasistatique) comme une évolution constituée d'états successifs tout infiniment proche d'un état d'équilibre. Dans ces conditions, tous les paramètres thermodynamiques du système sont définis à tout moment.

En modifiant très légèrement les conditions extérieures, on peut faire changer le sens de l'évolution et la faire revenir par le même chemin qu'elle a suivi à l'aller (d'où le nom d'une transformation réversible).

En fait, dans la réalité, les transformations sont généralement **irréversibles**.

Les principales causes d'irréversibilités sont :

- Forces de frottement (Solides) } Mécanique
- Forces de viscosité (Fluides). }
- Effet de joule (Electricité).
- Réactions spontanées (Chimie).
- Phénomènes de diffusion (Physique).
- Echange de chaleur entre 02 systèmes à températures différentes (Thermique).
- Etc.

On considère un système en évolution, on peut alors distinguer deux sortes d'irréversibilités.

**- Les irréversibilités internes** (liées au système).

Exemple : Effet de joule, Réactions spontanées à l'intérieur du système.

**- Les irréversibilités externes**, dues aux interactions entre le système et le milieu extérieur et qui sont localisées sur la surface ( $\epsilon$ ) qui limite le système.

Une transformation est dite totalement réversible, si elle ne comporte ni sources d'irréversibilités internes ni sources d'irréversibilités externes.

**V.2 : Expression générale du second principe.**

**V.2.1 : Fonction entropie :**

On postule l'existence d'une fonction d'état appelée entropie et notée **S** et qui possède la propriété suivante.

Dans une transformation élémentaire quelconque d'un système, la variation d'entropie peut se mettre sous la forme :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad \text{avec :}$$

$\delta_e S$ : représente la variation d'entropie due à des apports extérieurs du système.

$\delta_i S$  : représente la variation d'entropie à l'intérieur du système du fait des phénomènes irréversibles qui se déroulent.

**L'entropie est une fonction d'état liée aux désordres moléculaires.**

**Remarque :**

$S$  est fonction d'état, donc  $dS$  est une différentielle totale, par contre ce n'est pas le cas pour  $\delta_i S$  et  $\delta_e S$  qui dépendent du chemin suivi par la transformation (forme différentielle).

**V.2.2 : Expression  $\delta_i S$  et  $\delta_e S$ :**

Le second principe s'exprime par la relation :  $\delta_i S \geq 0$   $\delta_i S = 0$  Si la transformation est réversible.

**\* Pour un système fermé**

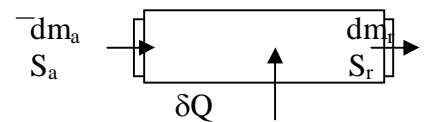
$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{Mext}} \quad \text{Avec} \quad : \quad \delta Q : \text{Quantité de chaleur échangée par le système au}$$

cours de la transformation élémentaire.

$T_{Mext}$  : Température thermodynamique du milieu extérieur.

Le terme  $\delta_e S$  peut suivant l'évolution considérée, être positif, négatif ou nul.

**\* Pour un système ouvert (cas d'une turbine compresseur etc)**



$$\text{On à : } \delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{Mext}} + dm_a S_a - dm_r S_r$$

Avec :

$\delta Q$  : Quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

$dm_a, dm_r$  : se sont les masses d'entropies massiques respectivement à l'entrée et à la sortie.

$S_a, S_r$  : entropies massiques respectivement à l'entrée et à la sortie.

Globalement on a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ex}} + \delta iS$$

$$\delta iS \geq 0$$

$$\delta iS = 0 \quad \text{Pour transf. réversible}$$

2<sup>ème</sup> principe pour un système fermé

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ex}} + dm_a S_a - dm_r S_r + \delta iS$$

$$\delta iS \geq 0 \quad (= 0 \quad \text{pour transf. réversible})$$

2<sup>ème</sup> principe pour un système ouvert

$dS$  : variation d'entropie du système (transformation élémentaire),  $dS$  peut être positive, négative ou nulle.

Si au cours de cette transformation, le système passe d'un état (1) à un état (2), la variation d'entropie sera :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS$$

**NB** :

\* Pour un système fermé, si la transformation est réversible  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$   
ici  $T$  : température du système.

\* Si de plus, la transformation est isotherme, on aura :  $\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$

### V.3 : Egalité de JOUGUET – calcul de la variation d'entropie.

#### V.3.1 : Egalité de JOUGUET :

On se borne au cas d'un système fermé.

On considère une transformation élémentaire irréversible, entre l'état (1) et l'état (1+d1) infiniment voisin, le second principe s'écrit :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ex}} + \delta iS \quad \text{avec} \quad \delta iS > 0 \quad \rightarrow \quad \delta Q = T_{ex} \cdot dS - T_{ex} \cdot \delta iS$$

On pose  $T_{ex} \delta iS = \delta f$  (homogène à une énergie)

- Le terme  $\delta f = T_{ex} \delta iS$  s'appelle en générale, travail non compensé (travail dissipé ou perdu) du fait des irréversibilités de la transformation.  
 $\delta f = 0$  si la transformation est réversible.
- En mécanique,  $\delta f$  s'appelle travail de forces de frottement, donc :

$$\delta Q = T_{ex} \cdot dS - \delta f \quad \text{avec } \delta f \geq 0$$

### Signification physique de $\delta f$

On considère une transformation élémentaire réversible entre les états (i) et (i+di) qui met en jeu  $\delta Q_{rev}$  et  $\delta W_{rev}$ , le second principe s'écrit :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \underbrace{\delta i S}_{\substack{=0 \\ \text{transf réversible}}} \Rightarrow \delta Q = T \cdot dS \quad (\text{transformation réversible } T = T_{ex}).$$

L'égalité de Jouguet dans le cas générale (irréversible) s'écrit :

$$\delta Q = T_{ex} \cdot dS - \delta f$$

D'où, on peut écrire  $\delta Q = \delta Q_{rev} - \delta f$  où

$$\begin{array}{l} \delta Q_{rev} - \delta Q = \delta f \quad \dots(1) \\ \delta f \geq 0 \end{array}$$

Le premier principe s'écrit :

$$\delta Q + \delta W = dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} \Rightarrow \delta W - \delta W_{rev} = \delta Q_{rev} - \delta Q = \delta f$$

$$\begin{array}{l} \delta W - \delta W_{rev} = \delta f \quad \dots(2) \\ \delta f \geq 0 \end{array}$$

- 1)  $\rightarrow \delta Q_{rev} \geq \delta Q$
- 2)  $\rightarrow \delta W \geq \delta W_{rev}$

- l'égalité (1) montre que  $\delta f$  se retrouve sous forme de chaleur au sein du système.
- l'égalité (2) montre que  $\delta f$  représente le travail supplémentaire à fournir par rapport à une transformation réversible pour vaincre les irréversibilités de l'évolution.

### Conclusion :

$\delta f$  représente le travail nécessaire pour vaincre les irréversibilités du système et ce travail étant intégralement transformé en chaleur au sein du système.

V.3.2 : Calcul des variations d'entropie.

L'entropie  $S$  est une fonction d'état qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Sa variation d'un état (1) à un état (2) est indépendante du chemin suivi. Pour le calcul de la variation d'entropie, en fait substituer à la transformation réelle une transformation réversible bien qu'hypothétique.

$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ . Pour un gaz parfait  $\delta Q$  peut s'exprimer en fonction de deux paramètres parmi les (03) paramètres d'état ( $P, v, T$ ).

$$\text{Variables } (V, T) \rightarrow \delta Q = C_v \cdot dT + P \cdot dV \quad \dots (1)$$

$$\text{Variables } (P, T) \rightarrow \delta Q = C_p \cdot dT - V \cdot dp \quad \dots (2)$$

$$\text{Variables } (P, V) \rightarrow \delta Q = \frac{C_v \cdot V}{r} dp + \frac{C_p \cdot P}{r} dV \quad \dots (3)$$

Aussi, l'équation d'état pour l'unité de masse s'écrit :

$$P \cdot V = rT \Rightarrow \begin{cases} \frac{P}{T} = \frac{r}{V} \\ \frac{V}{T} = \frac{r}{P} \end{cases}$$

$$(1) \rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = C_v \frac{dT}{T} + r \frac{dV}{V}$$

$$(2) \rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp = C_p \frac{dT}{T} - r \frac{dp}{p}$$

$$(3) \rightarrow dS = \frac{C_v \cdot V}{\frac{rT}{P \cdot V}} dp + \frac{C_p \cdot P}{\frac{rT}{P \cdot V}} dV = \frac{C_v \cdot V \cdot dp}{P \cdot V} + \frac{C_p \cdot P \cdot dV}{P \cdot V}$$

On à donc :

$dS = C_v \frac{dT}{T} + r \frac{dV}{V}$	$(V, T)$
$dS = C_p \frac{dT}{T} - r \frac{dp}{P}$	$(P, T)$
$dS = C_v \frac{dp}{P} + C_p \frac{dV}{V}$	$(P, V)$

**Nb :** Si on travaille avec une mole de gaz parfait, on remplace  $r$  par  $R$  (Constante universelle des gaz parfaits,  $R = 8.32 \text{ J/Mole}^\circ\text{k}$ ) et  $v$  (volume massique) par  $V$  (volume molaire,  $V = 22,4 \text{ l}$ ).

**Cas particulier** (si  $C_v$  et  $C_p \cong cte$ )

- **Transformation isobare** :  $dS = C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} = C_p \text{Ln} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$
- **Transformation isochore** :  $dS = C_v \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C_v \text{Ln} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$
- **Transformation isotherme**  $\left\{ \begin{array}{l} dS = r \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = r \text{Ln} \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \\ dS = -r \frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta S = -r \text{Ln} \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = r \text{Ln} \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \end{array} \right.$
- **Transformation adiabatique**  $\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$
- **Transformation polytropique**  $\delta Q = C_k dT = C_v \frac{k-\gamma}{k-1} dT$

$$dS = C_v \frac{k-\gamma}{k-1} \cdot \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C_v \frac{k-\gamma}{k-1} \text{Ln} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

En résumé :

<b>Transformation isobare</b>	$\rightarrow \Delta S = C_p \text{Ln} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$
<b>Transformation isochore</b>	$\rightarrow \Delta S = C_v \text{Ln} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$
<b>Transformation isotherme</b>	$\rightarrow \Delta S = r \text{Ln} \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = r \text{Ln} \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$
<b>Transformation adiabatique</b>	$\rightarrow \Delta S = 0$
<b>Transformation polytropique</b>	$\rightarrow \Delta S = C_v \frac{k-\gamma}{k-1} \text{Ln} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$

V.3.3 : Entropie du mélange des gaz parfaits.

1. Cas de deux gaz parfaits mais différents :

Gaz A ( $n_A, P, V_A, T$ ), gaz B ( $n_B, P, V_B, T$ )  $\Delta S = S_2 - S_1$

Avec :

$S_1$  : L'entropie avant mélange des gaz.

$S_2$  : L'entropie après mélange des gaz.

$$\Delta S = [(S_A^M)_2 - (S_B^M)_2] - [(S_A)_1 + (S_B)_1] = [(S_A^M)_2 - (S_A)_1] + [(S_B^M)_2 - (S_B)_1]$$



Avec :

$$(S_A^M)_2 - (S_A)_1 = n_A R \ln(V_A + V_B) = n_A R \ln(V_A)$$

$$(\Delta S)_A = (S_A^M)_2 - (S_A)_1 = n_A R \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right) = n_A R \ln\left(\frac{V}{V_A}\right) \quad \text{avec } V = V_A + V_B$$

$$(\Delta S)_B = (S_B^M)_2 - (S_B)_1 = n_B R \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_B}\right) = n_B R \ln\left(\frac{V}{V_B}\right)$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln\left(\frac{V}{V_A}\right) + n_B R \ln\left(\frac{V}{V_B}\right)$$

Pour  $n$  gaz parfaits  $\Delta S = \sum_{i=1}^n \Delta S_i = \sum_{i=1}^n n_i \cdot R \ln\left(\frac{V}{V_i}\right)$  Or  $\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i$

$$\Delta S_{Mel} = n_i \cdot R \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad \text{avec ici } \sum_{i=1}^n n_i = n$$

Où encore, puisque  $x_i = \frac{n_i}{n}$

$$\Delta S_{Mel} = - \sum_{i=1}^n n_i R \ln(x_i)$$

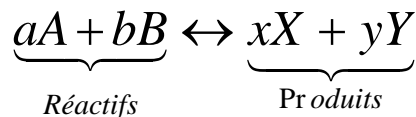
## 2. Cas de deux gaz identiques mais à températures différentes :

Gaz A ( $n, P, V_A, T_A$ ), gaz B ( $n, P, V_B, T_B$ ),  $T_f = \frac{T_A + T_B}{2}$

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_A &= n C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_A}\right) = n C_p \ln\left(\frac{T_A + T_B}{2T_A}\right) \\ \Delta S_B &= n C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_B}\right) = n C_p \ln\left(\frac{T_A + T_B}{2T_B}\right) \end{aligned} \right\} \Delta S_{Mel} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\Delta S_{Mel} = n C_p \left[ \ln\left(\frac{T_A + T_B}{2T_A}\right) + \ln\left(\frac{T_A + T_B}{2T_B}\right) \right]$$

## 3. Entropie lors d'une réaction chimique :



Dans les conditions standards (température  $T = 298^\circ\text{k}$ ,  $p=1 \text{ atm}$ )

$$\begin{aligned} \Delta S_R &= \sum \Delta S_{\text{produit}} - \sum \Delta S_{\text{Réaction}} \\ \Delta S_R &= (x \cdot \Delta S_X + y \cdot \Delta S_Y) - (a \cdot \Delta S_A + b \cdot \Delta S_B) \end{aligned}$$

Ici  $\Delta S_A, \Delta S_B, \Delta S_X, \Delta S_Y$  sont des entropies molaires données pour  $T = 298^\circ\text{k}$ , et  $p = 1 \text{ atm}$ .

4. Entropie lors d'une réaction chimique pour une température  $T \neq 298^\circ\text{k}$  :

$$\Delta S_{T \neq 298^\circ\text{k}} = \Delta S_R^{298} + \underbrace{\Delta S}_{\text{Entropie sensible}} = \Delta S_R^{298} + \underbrace{\int_{298}^T \sum_i \nu_i C_{p_i} \frac{dT}{T}}_{\text{Produits - Réactifs}}$$

V.3.4 : Entropie absolue :

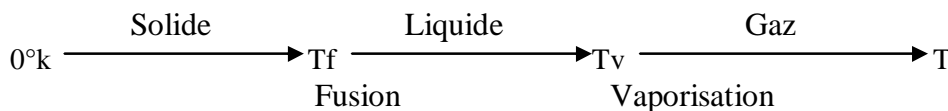
Le 3<sup>ème</sup> principe permet de calculer l'entropie absolue de tous corps pur cristallisé.

**« L'entropie d'un corps pur cristallisé est nulle au zéro absolu ».**

Au zéro absolu, ce corps est à l'état solide ou règne un ordre parfait (cristal parfait)  $S_0 = 0$ .

Quand la température  $T$  augmente, le désordre augmente d'autant plus que nous passons de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux (augmentation d'entropie).

Prenons par exemple une mole d'un corps pur à pression constante et supposons que nous partons du zéro absolu, jusqu'à une température  $T$  où ce corps est à l'état gazeux.



$$\Delta S = S_T - S_0$$

$$\underbrace{\Delta S}_{\text{Variation d'entropie}} = \underbrace{\int_{0^\circ\text{k}}^{T_f} \frac{C_{p, \text{solide}}}{T} dT}_{\text{Entropie due à l'échauffement du solide}} + \underbrace{\frac{\Delta H_f}{T_f}}_{\text{Entropie de changement d'état (fusion)}} + \underbrace{\int_{T_f}^{T_v} \frac{C_{p, \text{liquide}}}{T} dT}_{\text{Entropie de l'échauffement du liquide}} + \underbrace{\frac{\Delta H_v}{T_v}}_{\text{Entropie de changement d'état (Vaporisation)}} + \underbrace{\int_{T_v}^T \frac{C_{p, \text{gaz}}}{T} dT}_{\text{Entropie de l'échauffement du gaz}}$$

La variation d'entropie est la somme de toutes les entropies qui interviennent à chacune des étapes de la transformation (entropies liées à l'échauffement, entropies de changement d'états).

Or l'entropie des corps purs cristallisés au zéro absolu est nulle ; par définition, on peut donc écrire :

$$S_T = \int_{0^{\circ}k}^{t_f} C_{p \text{ solide}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{t_f}^{t_v} C_{p \text{ liquide}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T C_{p \text{ gaz}} \frac{dT}{T}$$

$S_T$  est appelée entropie absolue du corps pur à la température  $T$  sous la pression d'une atmosphère.

On peut aussi, déterminer l'entropie des différents corps dans les conditions standards ( $T = 298^{\circ}k$ ,  $p = 1atm$ ).

#### V.4 : Variation d'entropie totale – Autre expression du second principe.

##### V.4.1 : Variation d'entropie totale :

Considérons un système thermodynamique fermé subissant une évolution élémentaire d'un état 'i' à un état 'i+di'. On suppose que cette évolution se fait en présence du milieu extérieur à la température  $\theta$  supposée constante.

▪ **Système S :**  $dS = \delta_e S + \delta_i S = (\delta Q/T) + \delta_i S$  avec :  $T$  température du système.

▪ **Milieu extérieur :**  $(dS)_{M_{ext}} = \frac{\delta Q_{ME}}{\theta} + \underbrace{(\delta_i S)_{M_{ext}}}_0$

Il n'existe pas d'irréversibilité interne au sein du  $M_{ext}$ .

$\theta$  : Température du milieu extérieur.

Avec :  $(\delta Q)_{M_{ext}} = -\delta Q \Rightarrow (dS)_{M_{ext}} = -\delta Q/\theta$

La variation d'entropie totale (système S + milieu extérieur  $M_{ext}$ ) est :

$$dS_t = dS + dS_{M_{ext}} = (\delta Q/T) + \delta_i S - (\delta Q/\theta)$$

$$dS_t = dS - \frac{\delta Q}{\theta} \dots (1)$$

##### V.4.2 : autre expression du second principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta_i S \Rightarrow \delta Q = T.dS - T\delta_i S \Rightarrow \boxed{\delta Q = T.dS - \delta f}$$

A cette relation, on ajoute et on retranche  $\theta.dS$

$$\delta Q = \theta.dS - [(\theta - T) dS + \delta f], \text{ on pose: } \delta f' = (\theta - T) dS + \delta f$$

D'où :

$$\boxed{\delta Q = \theta \cdot dS - \delta f' \quad \dots(2)}$$

Si on considère une transformation réversible  $\Rightarrow$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow (\theta - T)dS = (\theta - T) \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\text{et} \quad \delta f' = (\theta - T) \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \delta f \quad \text{Or,} \quad \delta f \geq 0,$$

on va montrer que  $(\theta - T) \frac{\delta Q_{rev}}{T} \geq 0$  c-a-d  $\delta f' \geq 0$

$\delta f' = 0$  SSI, il y'a réversibilité des échanges.

$\theta \geq 0 \Rightarrow (\theta - T) \geq 0$ , la chaleur passe de chaud ( $M_{ext}$ ) au froid (système)

$\delta Q_{rev} \geq 0$  gain de chaleur pour le système.

D'où :  $(\theta - T)_{\geq 0} (\delta Q_{rev}/T_{\geq 0}) \geq 0 \Rightarrow \delta f' \geq 0$

$\theta < 0 \Rightarrow (\theta - T) < 0$ , la chaleur passe de chaud (système) au froid ( $M_{ext}$ )

$\delta Q_{rev} < 0$  (perte de chaleur pour le système)

D'où :  $(\theta - T)_{< 0} (\delta Q_{rev}/T_{< 0}) > 0 \Rightarrow \delta f' > 0$

D'où la nouvelle expression du second principe :

$\delta Q = \theta \cdot dS - \delta f' \quad   \quad \delta f' \geq 0$
$\delta f' = \delta f + (\theta - T)dS \quad   \quad \delta f' = 0$

*S. Si transf totalement réversible*

Conséquences sur la variation d'entropie totale :

$$dS_i = dS - \frac{\delta Q}{\theta} \dots(1) \quad \text{Or}$$

$$\delta Q = \theta \cdot dS - \delta f' \dots(2) \quad (\text{Nouvelle expression du second principe}).$$

En remplaçant (2) dans (1), on obtient :

$dS_i = dS - \frac{\theta \cdot dS}{\theta} + \frac{\delta f'}{\theta} \Rightarrow dS_i = + \frac{\delta f'}{\theta}$  avec  $\delta f' \geq 0$  Donc  $dS_i \geq 0$  quelque soit l'évolution considérée.

▲ L'entropie totale d'une évolution ne peut qu'augmenter

- ▲ Pour un système isolé (aucun échange avec le milieu extérieur) la variation d'entropie totale  $\Delta S_t$  s'identifie avec la variation  $\Delta S$  du système isolé ( $\Delta S_t = \Delta S$ ), d'où la proposition suivante :

**L'entropie d'un système isolé ne peut que croître.**

- ▲ L'entropie augmente avec le désordre ; toutes les évolutions naturelles se font dans le sens de l'augmentation du désordre du système.

Exemple : Morceau de sucre dans l'eau, il passe d'un état ordonné à un état désordonné (Etat dissout).

- ▲ L'entropie augmente quand on passe du **solide** vers **liquide** puis vers le **gaz**. Les molécules complexes produiront plus d'états désordonnés ; donc l'entropie sera relativement plus grande.

### V.B : Cycle de CARNOT.

#### V.5 : Définition – théorème de CARNOT :

##### V.5.1 : Définition.

Un cycle de CARNOT est une série de transformations réversibles fermées, au cours de laquelle le système qui évolue échange de la chaleur avec deux sources de chaleur, l'une 'chaude' à la température  $T_1$ , l'autre 'froide' à la température  $T_2 < T_1$ .

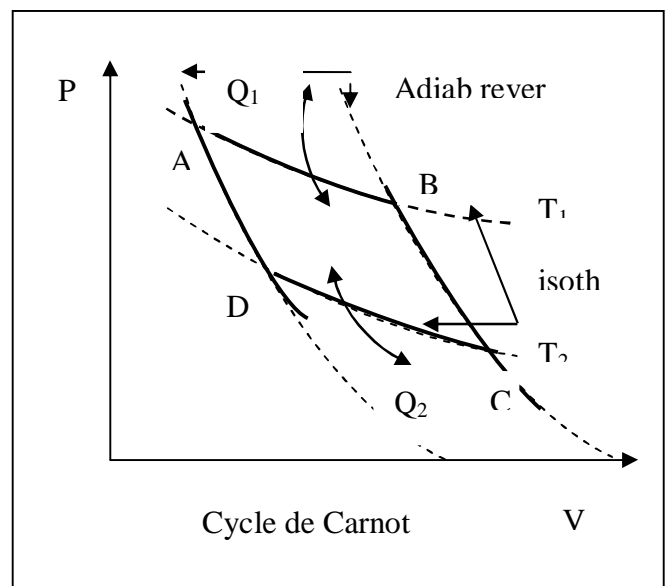
Le cycle de CARNOT est constitué de deux isothermes  $T_2$  et  $T_1$  et de deux adiabatiques réversibles.

Le fluide évoluant est supposé un gaz parfait

- AB : isotherme au cours de laquelle le fluide échange une quantité de chaleur  $Q_1$ .  
CD : Isotherme au cours de laquelle le fluide échange une quantité de chaleur  $Q_2$ .

##### V.5.2 : Théorème de Carnot.

Pour la démonstration de ce théorème, on va supposer que le cycle est décrit dans le sens d'une aiguille d'une montre (Cycle moteur). La démonstration reste valable si le cycle est orienté dans l'autre sens.



$\widehat{BC}$  et  $\widehat{DA}$  Adiabatiques réversibles.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$$\Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0 \Rightarrow \left. \begin{matrix} S_B = S_C \\ S_D = S_A \end{matrix} \right\} \dots (1)$$

▲  $A \rightarrow B$  : Isotherme  $T_1 \rightarrow$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

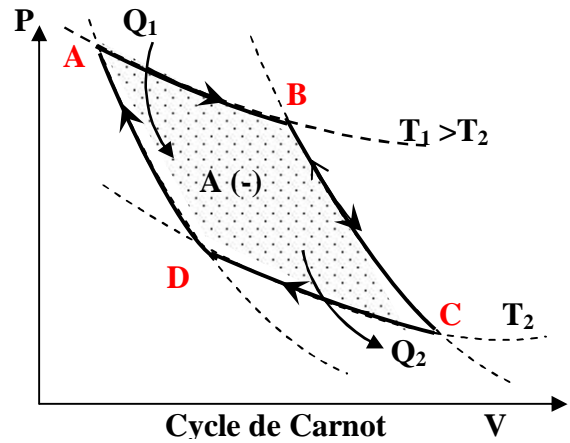
$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_A^B \delta Q_{rev} = \frac{Q_1}{T_1}$$

D'où :

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A = \frac{Q_1}{T_1} \dots (2)$$

▲  $C \rightarrow D$  : Isotherme  $T_2 \rightarrow dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$$\Delta S_{CD} = \int_C^D \frac{\delta Q_{rev}}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int_C^D \delta Q_{rev} = \frac{Q_2}{T_2} \text{ D'où}$$



$$\Delta S_{CD} = S_D - S_C = \frac{Q_2}{T_2} \dots (3)$$

$$\left. \begin{matrix} S_B - S_A = \frac{Q_1}{T_1} \\ S_D - S_C = \frac{Q_2}{T_2} \\ S_B = S_C \\ S_A = S_D \end{matrix} \right\} \Rightarrow$$

Somme membre  
à membre

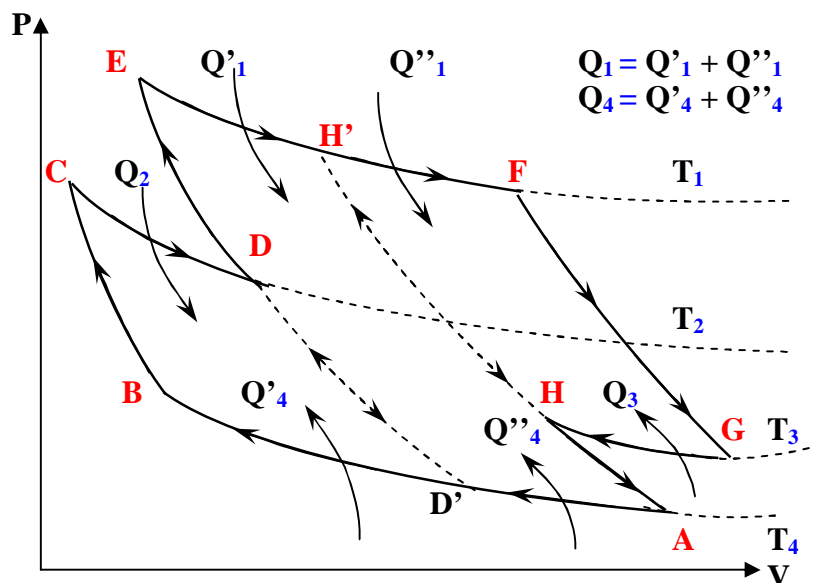
$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

*Théorème de Carnot,  
valable quelque soit le  
sens du cycle.*

Le résultat ci-dessus peut être étendu, sans difficulté à un système échangeant de la chaleur avec  $N$  sources thermiques aux températures  $T_1, T_2, \dots, T_N$  selon le processus envisagé précédemment.

**Exemple :**

Soit un G.P évoluant entre 4 sources de chaleur aux températures  $T_1, T_2, T_3$  et  $T_4$  parcourant le cycle schématisé, dans le diagramme de CLAPYRON par :  $A B C D E F G H A$ .



Nous pouvons imaginer alors les adiabatiques réversibles  $ED'$  et  $AH'$  de telle sorte que le cycle initial soit décomposé en trois cycles de Carnot qui sont :

- Cycle  $(D' B C D D')$  ;
- Cycle  $(D'D E H' H A D')$  ;
- Cycle  $(H' F G H H')$ .

Pour chacun de ces cycles, nous avons d'après le théorème de CARNOT :

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_4'}{T_4} = 0; \quad \frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_4''}{T_4} = 0;$$

$$\frac{Q_1''}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

En additionnant ces trois expressions membre à membre, il vient :

$$\frac{Q_1' + Q_1''}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4' + Q_4''}{T_4} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0$$

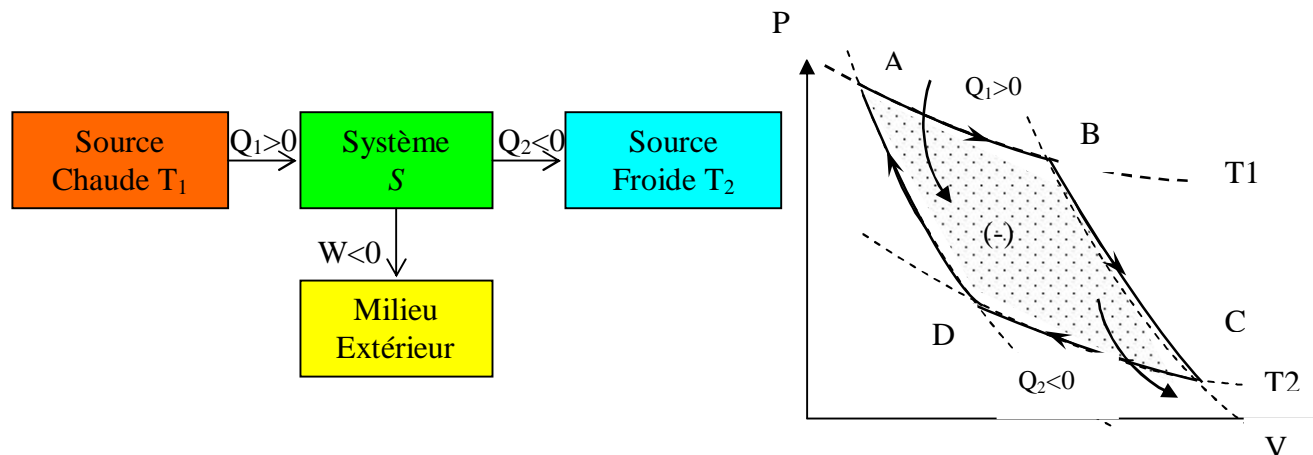
Donc, pour  $N$  sources de chaleur nous pouvons écrire  $\boxed{\sum_{n=1}^N \frac{Q_n}{T_n} = 0}$  évolution réversible.

**V.6 : Différentes utilisations du cycle de CARNOT**

**V.6.1 : Cycle producteur d'énergie (cycle moteur)**

**Moteur thermique :**

C'est une machine thermique dont le rôle est de fournir un travail au milieu extérieur ( $W < 0$ ) en empruntant une quantité de chaleur  $Q_1$  à la source chaude ( $Q_1 > 0$ ) et en restituant obligatoirement une quantité de chaleur  $Q_2$  à la source froide ( $Q_2 < 0$ ).



**But de tel cycle :**

Fournir un travail  $W_e = -W$

On définit le rendement  $\eta$  (rendement thermodynamique) de ce cycle comme le rapport entre  $W_e$  (travail fourni) et la quantité de chaleur  $Q_1$  (chaleur absorbée).

$$\boxed{\eta = \frac{W_e}{Q_1}} \quad (\text{Rendement thermodynamique}).$$

Le premier principe s'écrit :  $(W + Q_1 + Q_2)_{\text{Cycle}} = 0 \Rightarrow W_e = -W = Q_1 + Q_2$   
Le rendement thermodynamique devient :

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Or  $\frac{Q_1}{T_2} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$  (théorème de Carnot)

D'où  $\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$  (Rendement de Carnot)

**Remarque :**

1. Si  $0 < T_2 < T_1 \Rightarrow 0 < (T_2/T_1) < 1 \Rightarrow 0 < \eta < 1$
2. On démontre que ce rendement est le rendement maximum qu'une machine puisse obtenir entre deux sources de chaleur à températures  $T_1$  et  $T_2$ .

**2.1.** Plus  $T_1$  et  $T_2$  sont éloignées, meilleur est le rendement  $\eta$ . On a donc intérêt à utiliser une source chaude à température aussi élevée que possible et une source froide à température aussi faible que possible.

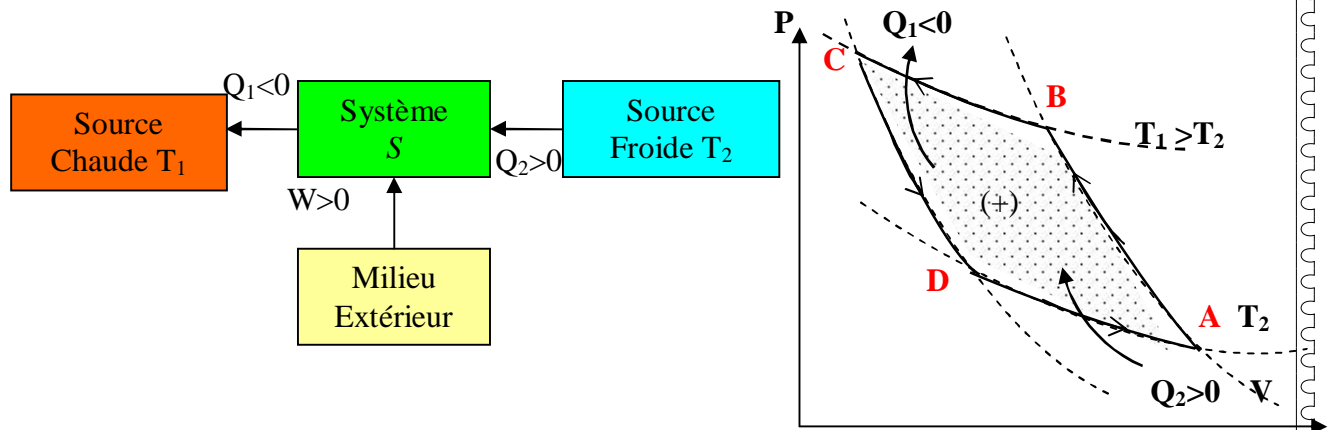
**2.2.** On ne peut pas obtenir directement du travail avec une source de chaleur, il en faut deux (02).

**V.6.2 : Cycle générateur (Machines frigorifiques – pompes à chaleur)**

**Machine frigorifique :**

Une machine frigorifique est une machine thermique au moyen de laquelle on maintient à basse température un corps que nous assimilons à une source froide  $S_2$ , en lui enlevant une certaine quantité de chaleur par cycle  $Q_2$ .





**But de ce cycle :**

Maintenir la source froide à basse température (congélateur par exemple) en lui retirant une quantité de chaleur  $Q_2$ .

On appelle coefficient de production frigorifique ou coefficient de performance  $\rho$ , le rapport entre la quantité de chaleur  $Q_2$  enlevée à la source froide et le travail consommé par cycle ( $W$ ).

$$\rho = \frac{Q_2}{W} \quad 1^{er} \text{ principe} \Rightarrow (W + Q_1 + Q_2)_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W = -(Q_1 + Q_2).$$

$$\rho = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = -\frac{Q_2}{Q_2 \left( \frac{Q_1}{Q_2} + 1 \right)} = -\frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} + 1}$$

$$\text{Or } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\text{Théorème de Carnot}) \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \text{ donc } \rho = -\frac{1}{-\frac{T_1}{T_2} + 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\boxed{\rho = \frac{T_2}{T_1 - T_2}}$$

Coefficient de production frigorifique ou coefficient de performance.

**NB :** Plus  $T_1$  sera proche de  $T_2$ , meilleur sera le coefficient de performance  $\rho$ .

**Exemple :**

$$t_1 = 20^\circ\text{c (milieu ambiant)}$$

$$t_2 = 0^\circ\text{c (milieu réfrigérateur)}$$

$$\rho = \frac{273}{293 - 273} = 13.65$$

▲ On voit que ce coefficient peut facilement dépasser le 1, c'est pourquoi on ne l'appelle pas rendement.

La machine frigorifique permet donc, en dépensant du travail de faire passer de la chaleur d'une source froide  $S_2$  à une source chaude  $S_1$ . Dans les machines frigorifiques les plus courantes, ce travail est dépensé pour entraîner un compresseur à piston.

On peut imaginer une machine frigorifique qui fonctionnerait suivant le cycle de Carnot. Le fluide évoluant serait un mélange liquide /vapeur ; par exemple de l'ammoniac ou du fréon.

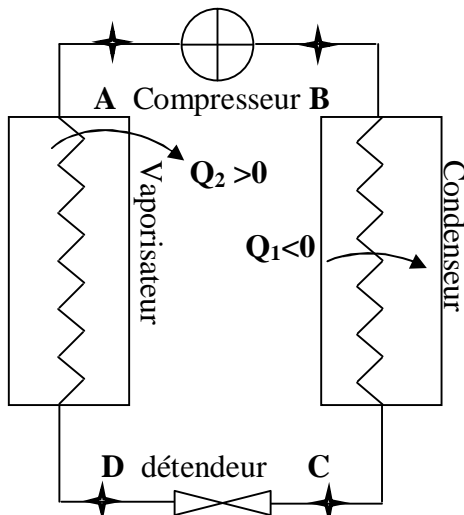
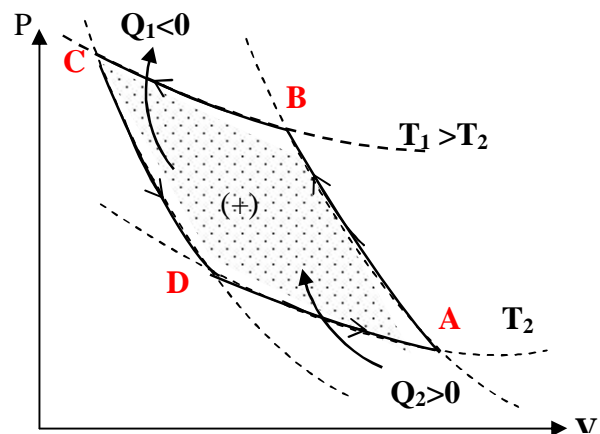


Schéma d'une machine frigorifique



Cycle de base de (Carnot) d'une machine frigorifique dans le diagramme (p, v)

Les transformations successives subies par le fluide étant les suivantes :

**1 : De A à B**

Compression adiabatique de la vapeur du fluide frigorigène dans le cylindre ou elle se retrouve chauffée de  $T_2$  à  $T_1$ .

**2 : de B à C**

Condensation de la vapeur dans le serpentin refroidie par une circulation d'eau ou d'air. Le fluide cède à la source chaude  $S_1$  la quantité de chaleur  $Q_1$  (avec  $Q_1 < 0$ ).

**3 : De C à D**

Détente adiabatique du fluide abaissant la température de  $T_1$  à  $T_2$

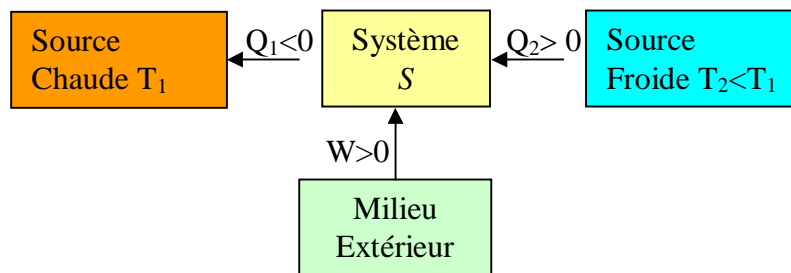
**4 : De D à A**

Le fluide à l'état liquide se vaporise à température constante dans l'évaporateur, pendant cette opération, le fluide enlève à la source froide  $S_2$ , une quantité de chaleur  $Q_2$ .

Le cycle réel d'une machine frigorifique diffère naturellement de ce cycle théorique. En réalité, la détente du liquide ( $C \rightarrow D$ ) qui s'effectue au moyen d'un robinet détendeur est isenthalpique ( $H=Cte$ ) et non adiabatique réversible. Le rendement de la machine est bien entendu, toujours notablement inférieur à la valeur prévue par le cycle de Carnot.

**Pompe à chaleur:**

La pompe à chaleur fonctionne suivant le même schéma que la machine frigorifique, mais on utilise la quantité de la chaleur restituée à la source chaude  $S_1$ , pour le chauffage à température modérée. La source froide sera par exemple, l'eau de rivière ou encore l'atmosphère ambiante.



On appelle rapport d'amplification  $r$ , le rapport entre la quantité de chaleur ( $-Q_1$ ) fournie à la source chaude et le travail  $W$  consommé.

$$r = \frac{-Q_1}{W} = + \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}} \quad \text{Théorème de Carnot} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \text{ D'où}$$

$$r = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad \boxed{r = -\frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}}$$

**Exemple :**

On désire chauffer un appartement à  $20^\circ\text{C}$  avec une pompe à chaleur de source froide est une rivière à  $+5^\circ\text{C}$ .

$$T_1 = 20 + 273 = 293^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 5 + 273 = 278^\circ\text{K} \Rightarrow \left\{ r = \frac{293}{293 - 278} = 19,53 \right.$$

A partir d'un travail mécanique  $W = 1$  joule, on peut fournir une quantité de chaleur  $Q_1 = 19,53$  joules.

Avec un chauffage classique, il faudrait fournir directement une énergie de 19,53 joules (Combustion – énergie électrique).

On voit qu'une pompe à chaleur, de point de vue thermodynamique est beaucoup plus intéressante qu'un moyen de chauffage classique; par contre, elle nécessite une installation compliquée (donc des investissements coûteux) et, une source froide (qui n'est pas toujours disponible).

**V.7 : Théorème de Carnot lors d'un cycle réel.**

Considérons un cycle moteur réel fonctionnant suivant le principe du cycle de Carnot entre deux sources de chaleurs de température  $T_1$  et  $T_2 < T_1$ . Désignons par  $\eta_{\text{irré}}$  le rendement de ce cycle réel.

Il est évident que du fait des irréversibilités se produisant à l'intérieur du système (dissipation de l'énergie mécanique), le rendement  $\eta_{\text{irré}}$  sera toujours inférieur au rendement  $\eta_{\text{rév}}$  du cycle de Carnot fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur.

$$\text{Donc : } \eta_{\text{irré}} < \eta_{\text{rév}} \Rightarrow 1 + \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{irré}} < 1 + \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{rév}}$$

$$\text{Or } \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{Rev}} = -\frac{T_2}{T_1} \text{ (Cycle de Carnot) } \quad \text{Soit } 1 + \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{irre}} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_{1\text{irre}}}{T_1} + \frac{Q_{2\text{irre}}}{T_2} < 0}$$

Si la transformation fermée irréversible se fait au contact de  $N$  sources de chaleurs, alors :

$$\boxed{\sum_{n=1}^N \frac{Q_{n\text{irre}}}{T_n} < 0}$$

En généralisant à un cycle irréversible quelconque, nous aboutissons à la relation fondamentale suivante :  $\oint \frac{\delta Q_{\text{irre}}}{T} < 0$  Valable pour tout cycle irréversible quelque soit le sens du parcours.

**Fin du chapitre**