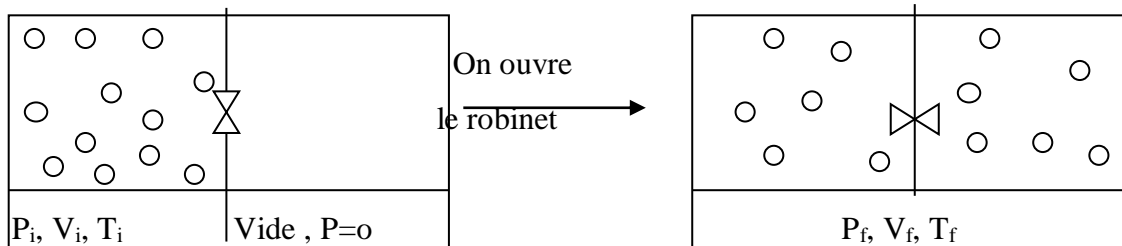


IV.1. Introduction

Le premier principe de la thermodynamique énonce la conservation de l'énergie et permet de faire le bilan de l'énergie des systèmes sans donner aucun renseignement sur le sens de l'évolution d'un système thermodynamique. D'où la nécessité d'un deuxième principe qui établit l'irréversibilité, appelé principe d'évolution qui fut énoncé pour la première fois par Sadi Carnot en 1824. Il introduit une nouvelle fonction d'état appelée "Entropie" et notée "S", assimilée à la notion de désordre qui ne peut que croître au cours d'une transformation réelle.

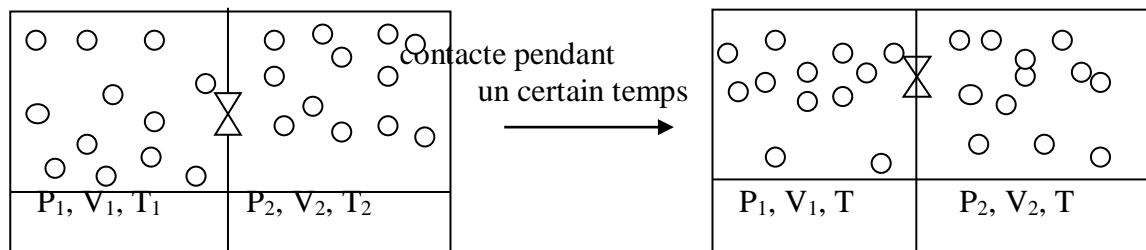
IV.1.2. Transformations irréversibles : Elles se déroulent dans un seul sens

a- Détente spontanée d'un gaz:



Sous l'effet de la différence de pression certaines molécules du système passent brusquement et de façon irréversible dans le compartiment vide ⇒ détente spontanée et irréversible.

b- Transfert de chaleur entre les deux systèmes:



On a deux systèmes, contenant un gaz de même volume de même pression mais leur température est différente $T_2 > T_1$. Au bout d'un certain temps, les deux températures sont égales. La chaleur passe du chaud vers le froid spontanément.

Remarque :

Les transformations qui peuvent se réaliser sans l'intervention du M. E sont dites spontanées elles sont naturelle et irréversible.

IV.2. Énoncé du second principe

IV.2.1. Énoncé de Clausius : « La chaleur ne passe pas d'elle même d'un corps froid à un corps chaud ».

IV.2.2. Énoncé de Kelvin

Il est impossible de transformer intégralement de la chaleur en travail. Autrement dit, il est impossible à une machine, dans un cycle de transformations, de fournir du travail en empruntant de la chaleur à une seule source.

IV.3. Expression Mathématique du deuxième principe : Entropie :

IV.3.1. Définition

Pour tout système fermé, il existe une nouvelle fonction d'état qui dépend de T et P appelée entropie " S ". Elle s'exprime, en joule.K⁻¹ ou Cal.K⁻¹.

- La variation d'entropie du système dS s'écrit:

$$dS = \delta S_{interne} + \delta S_{echangée}$$

avec:

$\delta S_{interne}$: Variation d'entropie interne. Ce n'est pas une fonction d'état.

$\delta S_{echangée}$: Variation d'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur. Ce n'est pas une fonction d'état.

$$dS = \delta S_{interne} + \frac{\delta Q_{echangée}}{T_{ext}}$$

. T_{ext} est la température de l'extérieur

$\delta S_{interne}=0$ pour une transformation réversible

$\delta S_{interne}>0$ pour une transformation irréversible (il ya création d'entropie).

IV.3.2. Calcul des variations d'entropies

Si on fait le bilan de l'entropie lors d'une transformation, on peut écrire.

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \delta S_{interne} + \int_i^f \delta S_{echangée} = \int_i^f \delta S_{interne} + \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

S: est une fonction d'état on peut alors écrire:

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} + \int_i^f \delta S_{interne}$$

IV.3.2.1. Transformations réversibles ($\delta S_{int}=0$):

Si la transformation évolue de façon réversible de l'état initial (i) à l'état final (f):

$$\delta S_{int}=0 \Rightarrow dS = \delta S_{échnagée} = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Donc :

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \Delta S_{rév} = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

IV.3.2.2. Transformation irréversible ou spontanée à T ($\delta S_{int}>0$) :

Si la transformation évolue de façon irréversible de l'état initial (i) à l'état final (f):

$$\delta S_{int} > 0 \Rightarrow dS = \delta S_{interne} + \delta S_{échangée} \quad \text{donc} \quad \Delta S_{i \rightarrow f} = \delta S_{interne} + \int_i^f \delta S_{échang}$$

avec $\delta S_{échang} = \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$

On aura donc :

$$\Delta S_{i \rightarrow f} > \int_i^f \frac{\delta Q_{irrév}}{T} \quad : \text{ inégalité de Clausius}$$

Remarques :

- La variation d'entropie d'un système doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de façon réversible puisque l'entropie est une fonction d'état.

$$\Delta S_{rev} = \Delta S_{irrev} \Rightarrow \int_i^f \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \int_i^f \delta S_{int} + \int_i^f \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$$

IV.3.2.3. Variation de l'entropie d'un système isolé :

Si le système isolé évolue d'une manière irréversible entre A et B :

$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T}, \quad \delta Q_{irrev} = 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow S_B > S_A$$

« L'entropie d'un système isolé augmente toujours lors d'une transformation irréversible ».

Si le système isolé évolue d'une manière réversible entre A et B :

$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad \delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S_B = S_A$$

« L'entropie d'un système isolé dans une transformation réversible est constante ».

IV.3.3. Détermination de la variation d'entropie d'un système :

IV.3.3.1. Lors d'une variation de la température :

On a : $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_f} n c_p \frac{dT}{T} = \int_{T_i}^{T_f} m c_p' \frac{dT}{T}$

Donc : $\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} = m c_p' \ln \frac{T_f}{T_i}$

Avec: c_p' : capacité massique et c_p : capacité molaire

IV.3.3.2. Lors de changement d'état à température constante :

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{changement d'état}}}{T}$$

Avec : ΔH : Chaleur latente de changement d'état.

T: Température du changement d'état physique.

IV.3.4. Variation de l'entropie d'un gaz parfait

IV.3.4.1. Transformation isotherme :

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = 0 \Rightarrow \delta Q_{rev} = -\delta W_{rev}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \Delta S_{rev} = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{T \cdot dV}{T \cdot V} = \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow f} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

IV.3.4.2. Transformation isochore :

$W_{rev} = 0 \quad dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} \Rightarrow dU = \delta Q_{rev}$

Donc : $\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{T_i}^{T_f} n c_V \frac{dT}{T} = n c_V \ln \frac{T_f}{T_i}$

IV.3.4.2. Transformation isobare :

$\delta Q_{rev} = n c_p dT \quad \Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} n c_p \frac{dT}{T}$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

IV.3.4.2. Transformation adiabatique réversible

$\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$ Transformation isentropique

Remarque : Dans toute transformation adiabatique réelle (*irréversible*), l'entropie du système va constamment en croissant: $\Delta S > 0$.

IV.3.5. Variation de l'entropie d'un mélange de deux gaz parfaits

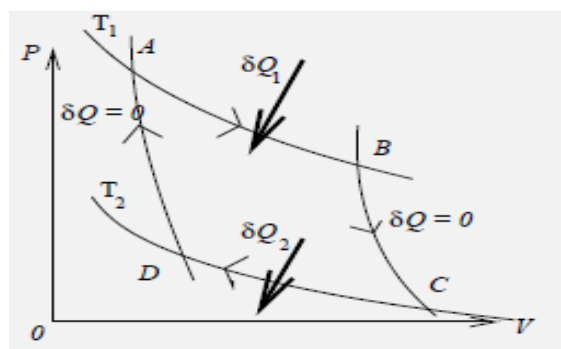
Soit un gaz parfait A caractérisé par P_A, T_A et V_A et un gaz parfait B caractérisé par P_B, T_B et V_B . Soit n_A et n_B le nombre de moles de chacun d'eux. Le mélange des deux gaz est caractérisé par P_m, T_m et V_m .

La variation d'entropie du mélange s'exprime par : $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$

IV.4. Cycle de Carnot :

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique idéal de rendement maximal pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur:

- AB: Détente isotherme (source chaude): T_1
- BC : Détente adiabatique : de T_1 à T_2
- CD : Compression isotherme (source froide) : T_2
- DA : Compression adiabatique : de T_2 à T_1



Cycle de Carnot

a. En effectuant un bilan thermique pour le cycle on obtient

$$W_{cycle} = -(Q_{AB} + Q_{CD})$$

b. En utilisant les transformations B C et DA on obtient :

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

A partir des expressions des échanges de chaleurs Q_{AB} et Q_{CD} on aura donc :

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} = -\frac{Q_{CD}}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = 0 \Rightarrow \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{Égalité de Clausius dans le cycle de Carnot.}$$

Remarque : Les machines thermiques doivent satisfaire aux deux principes de la thermodynamique

<p>- Premier principe : $W_{cycle} + Q_1 + Q_2 = 0$</p> <p>- Deuxième principe : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$</p>	}	Cycle réversible
--	---	-------------------------

IV.4.1. les machines thermiques

a-Cas de moteur thermique : Il fournit du travail au milieu extérieur ($W < 0$), en recevant de la source chaude une quantité de chaleur Q_1 ($Q_1 > 0$) et en restituant de la chaleur Q_2 ($Q_2 < 0$) à la source froide.

b-Cas de la machine frigorifique : Elle extrait 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 ($Q_1 < 0$).

c-Cas de la pompe à chaleur : Elle fournit une quantité de chaleur Q_1 à la source chaude ($Q_1 < 0$) en recevant un travail W du milieu extérieur ($W > 0$) et une quantité de chaleur Q_2 de la source froide ($Q_2 < 0$).

IV.4.2. Rendement des moteurs thermiques réversibles :

$$\rho = -\frac{W_{cycle}}{Q_{reçue}}$$

Et donc :

$$\rho_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \text{ et } \rho_{irrev} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\rho_{irrev} < \rho_{rev}$$

« Le rendement d'un moteur thermique réversible ne dépend que des températures, il ne dépend pas de la nature du fluide ».

Remarque : Une machine de CARNOT nous fournit un rendement théorique maximal (impossible à dépasser)