

## Deuxième principe de la thermodynamique

Le 2<sup>ème</sup> principe déclare que les systèmes ont tendance à évoluer à partir de configurations très s ordonnées (improbables) vers des configurations plus désordonnées et statistiquement plus probables, c à d les systèmes tendent vers des états de désordre moléculaire maximum, vers le chaos.

### Forme macroscopique du 2<sup>ème</sup> principe

La forme macroscopique du second principe déclare qu'une quantité appelée entropie tend vers une valeur maximum.

Comme l'énergie interne, l'entropie  $S$  d'un système est une fonction qui ne dépend que de l'état du système et non de la manière dont on a atteint cet état. Supposons qu'on apporte, lors d'un processus réversible, une quantité de chaleur  $Q$  à un système se trouvant à la température absolue  $T$ .

La variation d'entropie du système est:

$\Delta S = Q/T$  : pour un processus réversible

$Q$  en joules

$T$  en Kelvin

$\Delta S$  en  $J.K^{-1}$

Quand on a affaire à une transformation irréversible, l'évaluation de la variation d'entropie d'un système isolé peut se faire en considérant des processus réversibles qui amèneraient le système au même état final. Le 2<sup>ème</sup> principe énonce que pour une transformation quelconque, l'entropie totale ne peut jamais décroître.

$$\Delta S_{(\text{total})} \geq 0$$

$$\Delta S (\text{total}) = \Delta S (\text{système}) + \Delta S (\text{milieu extérieur})$$

- Pour un processus réversible:  $\Delta S (\text{total}) = 0$
- Pour un processus irréversible:  $\Delta S (\text{total}) > 0$

Du point de vue microscopique, le désordre moléculaire d'un système et de son environnement reste constant si la transformation est réversible et qu'il augmente si la transformation est irréversible. La notion d'entropie et de chaos moléculaire peut être déduite à partir de 2 autres Énoncés du 2<sup>ème</sup> principe.

#### • Énoncé de Clausius

La chaleur ne passe jamais spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

#### • Énoncé de Kelvin

Il est impossible d'extraire de la chaleur d'une substance et de la convertir intégralement en travail.

### IV.3. Exemple de calcul de changement d'entropie dans des transformations réversibles

#### Exemple 1 :

- Trouver la variation d'entropie du système et du milieu extérieur dans le cas d'une transformation adiabatique réversible.

Transformation adiabatique  $\Rightarrow$  chaleur absorbée par le système est nulle :  $Q = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{(\text{système})} = \frac{Q}{T} = 0,$$

Le milieu extérieur ne transfère pas  $Q \Rightarrow \Delta S_{(\text{milieu extérieur})} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{(\text{total})} = 0$$

**Exemple 2 :**

Un kg d'eau liquide à 0°C gèle en libérant  $3.33 \cdot 10^5$  Joules de chaleur.

On considère  $10^{-2}$  kg d'eau liquide à 0°C. On suppose qu'on lui retire, de façon réversible, de la chaleur jusqu'à ce qu'elle soit entièrement convertie en un cube de glace à la même température.

- a) Quel est le changement d'entropie de l'eau ?
- b) Quelle est la variation entropique du milieu ambiant ?

a) la chaleur cédée par l'eau est :  $Q = - m \cdot l_f$   
 $Q = (- 3.33 \cdot 10^5) \times (10^{-2}) = - 3.33 \cdot 10^3 \text{ J}$

$$\Delta S (\text{eau}) = \frac{Q}{T} = - \frac{3.33 \cdot 10^3}{273} = - 12.2 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie a diminué pendant cette transformation. En effet, quand l'eau liquide se solidifie c'est-à-dire quand elle passe d'une phase liquide désordonnée vers une phase solide ordonnée, son désordre microscopique diminue donc son entropie diminue.

L'entropie et le désordre varient de la même façon.

b) processus réversible  $\Rightarrow \Delta S_{(\text{total})} = 0$   
 $\Rightarrow \Delta S_{(\text{milieu extérieur})} = - \Delta S_{\text{système}} = 12.2 \text{ J.K}^{-1}$

L'entropie du milieu ambiant a augmenté.

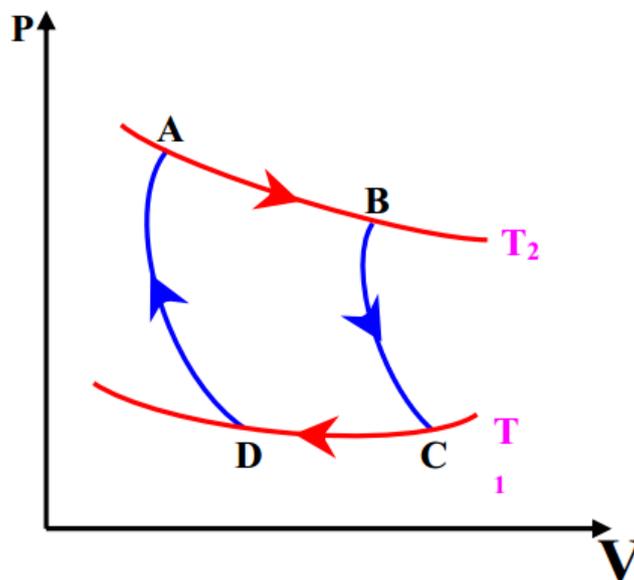
## Le théorème de Carnot et la conversion de l'énergie.

L'application du 2<sup>ème</sup> principe à une machine thermique réversible idéale montre que le rendement d'un moteur (**convertissant de la chaleur en travail mécanique**) est toujours inférieur à 100%. Dans les moteurs thermiques réels, exemple **les moteurs des voitures automobiles**, les frottements et les turbulences ne sont jamais tout à fait absents. D'où le **caractère irréversible des processus qui se déroulent dans ces engins et des rendements encore plus bas**.

Cette propriété des moteurs thermiques fut découverte par **Sadi Carnot** en 1824 et appelée **théorème de Carnot**.

La démonstration du théorème de Carnot est basée sur la considération d'un moteur thermique réversible appelé **moteur de Carnot** ou **cycle de Carnot**.

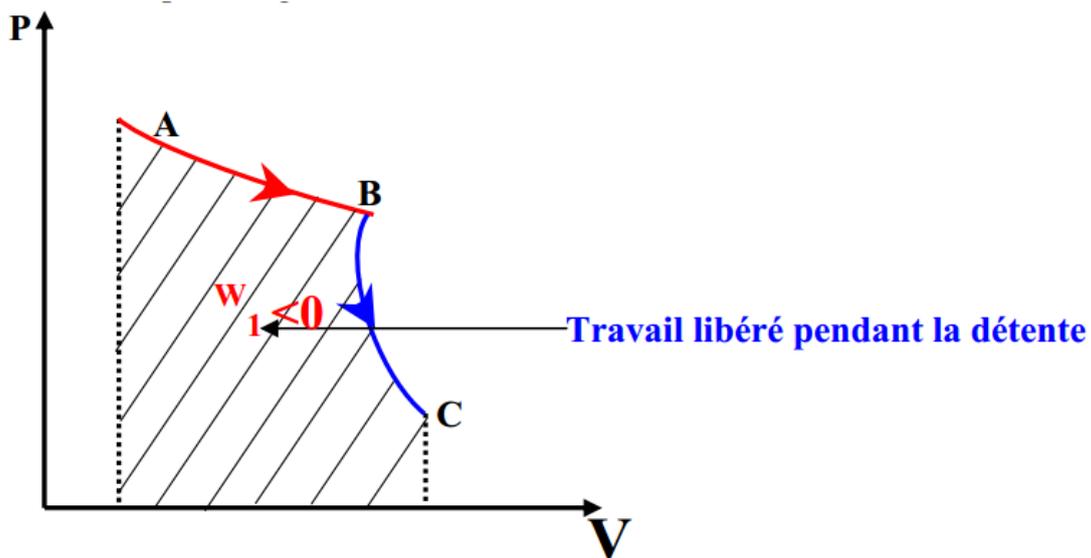
Ce cycle consiste en une suite de 4 processus réversibles illustrés dans la figure suivante :



- le chemin AB est une détente isotherme pendant laquelle le système absorbe de la chaleur  $Q_2$  cédée par un réservoir de chaleur à  $T_2$ .
- le chemin BC est une détente adiabatique.
- le chemin CD est une compression isotherme à  $T_1$  ( $<T_2$ ) pendant laquelle une quantité de chaleur  $Q_1$  quitte le système.
- le système retourne à son état initial en subissant une compression adiabatique DA.

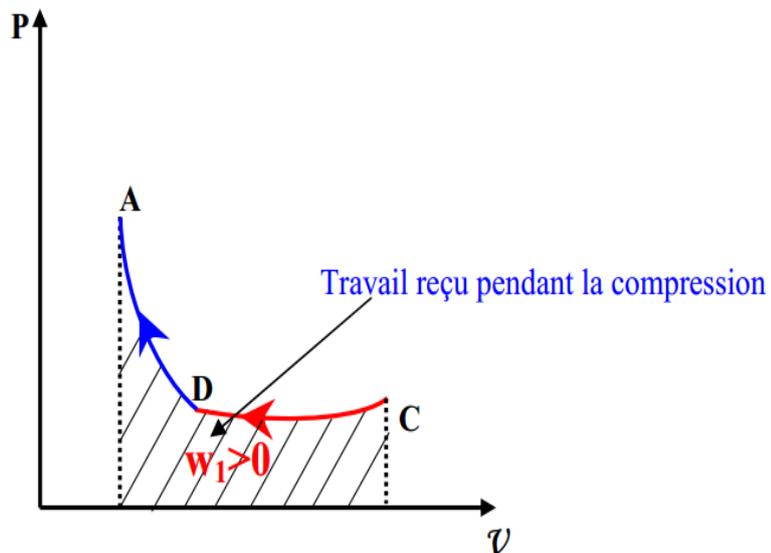
**Pendant la détente du chemin ABC :**

Le gaz effectue un travail qui est égal à l'aire au-dessous de la courbe ABC

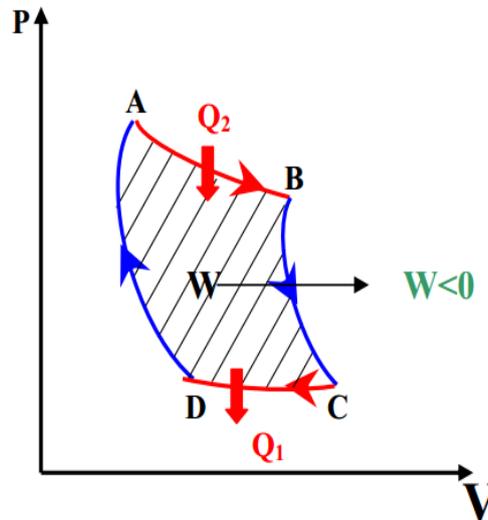


**Pendant la compression du chemin CDA :**

Le système reçoit du travail du milieu extérieur qui est égal à l'aire au-dessous de la courbe CDA.



Le travail net fourni par le système pendant un cycle complet est égal à l'aire de la surface délimitée par le chemin ABCDA.



Comme le système a retrouvé son état initial :  $\Delta U = 0$

$$\begin{aligned} \text{Or} \quad \Delta U &= -W + Q_2 - Q_1 = 0 \\ \Rightarrow \quad W &= Q_2 - Q_1 \end{aligned}$$

Le cycle de Carnot est réversible

$$\text{Donc} \quad \Delta S_{(\text{totale})} = 0$$

- pour le réservoir à  $T_2$  :

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}$$

- pour le réservoir à  $T_1$  :

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{(totale)}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

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

Le rendement du moteur thermique est le rapport du travail cédé par le moteur et de la chaleur absorbée  $Q_2$  par le système.

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad \text{avec } W = Q_2 - Q_1$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \text{ est toujours inférieur à 1}$$

**Exemple** : un moteur de Carnot opère entre  $100^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$ . Calculer son rendement.

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{273}{373} = 0.268$$

Seulement 26.8 % de la chaleur fournie est convertie en travail. Le reste est rejeté vers le réservoir froid.

### Conséquence du théorème de Carnot

Le rendement du cycle de Carnot est indépendant de la substance constituant le système.

Le calcul est basé uniquement sur le fait que le cycle est constitué de 2 isothermes et 2 adiabatiques.

$\Rightarrow \eta$  ne peut être augmenté en changeant la substance de travail.

Carnot a montré également qu'aucune machine thermique, opérant de façon cyclique entre deux réservoirs de température, n'a un rendement supérieur à celui du cycle de Carnot.

Les moteurs réels ont des rendements inférieurs à ceux des cycles de Carnot à cause des frottements et des turbulences.

Pour augmenter le rendement des machines thermiques il faut rendre le rapport  $\frac{T_2}{T_1}$  aussi

grand que possible.

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\frac{T_2}{T_1}}$$

**Exemples :**

- les moteurs des automobiles à hautes performances ont des taux de compression élevés afin d'obtenir des rapports de température plus élevés.

- Les centrales modernes à combustible fossile (charbon, mazout, gaz naturel) ont des rendements de l'ordre de 40 % comparativement au rendement de Carnot théorique qui est de 52 %.

**Application du deuxième principe aux cycles thermodynamiques**

L'énoncé général du **deuxième principe** contient implicitement tous les énoncés classiques basés sur les cycles **monothermes**(énoncés de *Clausius et Kelvin*) ou basée sur les cycles **dithermes**(*cycle de Carnot*).

**Cycles monothermes**

Un cycle monotherme ne fait intervenir des échanges d'énergie ( $Q, W$ ) qu'avec une seule source de chaleur. L'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'un cycle est nulle, de même que celle de l'énergie interne. Pour un système échangeant une quantité de chaleur  $Q$  au cours d'un cycle non nulle, avec une seule source thermique à la température  $T$ , le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> principe donnent respectivement :

$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad W + Q = 0$$

Et

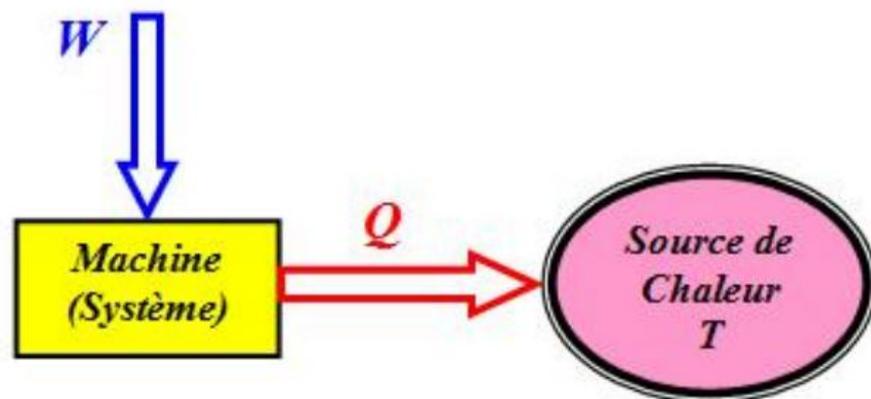
$$\Delta S = 0 \Rightarrow \frac{Q}{T} \leq 0$$

$$\therefore Q \leq 0 \text{ car } T > 0$$

Avec,  $W$  est le travail échangé au cours du cycle. On en déduit que  $Q \leq 0$  et par conséquent :

$$W \geq 0, \text{ voir } \dots$$

On en déduit qu'un système thermodynamique subissant une transformation cyclique, et n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source thermique, **ne peut pas produire de travail**: il ne peut qu'en recevoir du milieu extérieur. En d'autres termes, un tel système ne peut pas se comporter comme un moteur (il n'existe pas).



*Système monotherme*

## Cycles dithermes

Un cycle dithermes (machine dithermes) fait intervenir des échanges d'énergie ( $Q, W$ ) entre deux sources de chaleur.

Pour qu'un système dithermes fournisse du travail, il faut qu'elle encaisse de la chaleur de la source chaude et qu'elle en remet une partie à la source froide.

Une machine thermodynamique doit donc ***nécessairement fonctionner*** entre au moins **deux (02) sources de chaleur**:

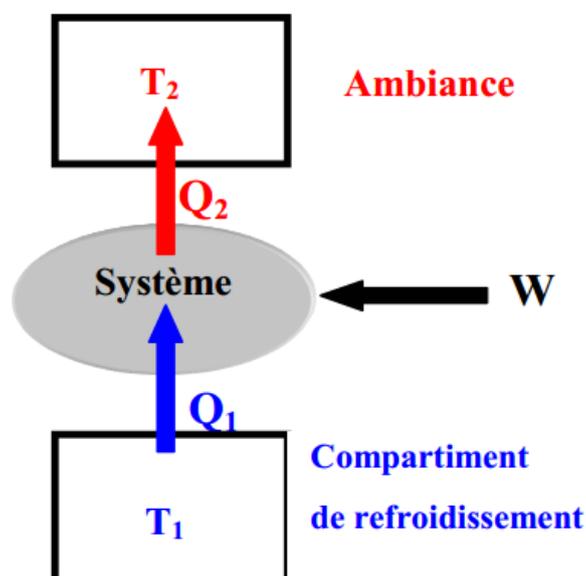
- la transformation de chaleur en travail ( $Q \rightarrow W$ ) à partir d'une **source chaude** n'est donc possible qu'à la condition **de rejeter** une partie de la chaleur à une autre **source froide** (cycle dithermes).

- cette chaleur rejetée est donc perdue et influera sur les performances de la machine thermique: d'où la notion de **rendement thermique** Ce que ce précède est considéré comme une conséquence du deuxième principe.

A partir de ce schéma à deux sources (source chaude et source froide), on définit **deux**

### Machine frigorifique

Le rôle d'une machine frigorifique (ex. réfrigérateur, congélateur) est d'enlever de la chaleur  $Q_1$  à une source à basse température (le compartiment de refroidissement) et de libérer une chaleur  $Q_2$  à un réservoir à température plus élevée  $T_2$  (l'ambiance ou la pièce où se trouve la machine).



Cette machine effectue un cycle identique à celui de Carnot mais en consommant du travail  $W$ .

1<sup>er</sup> Principe:

$$\Delta U = +W + Q_1 - Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow W = Q_2 - Q_1$$

2<sup>ème</sup> Principe:

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

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

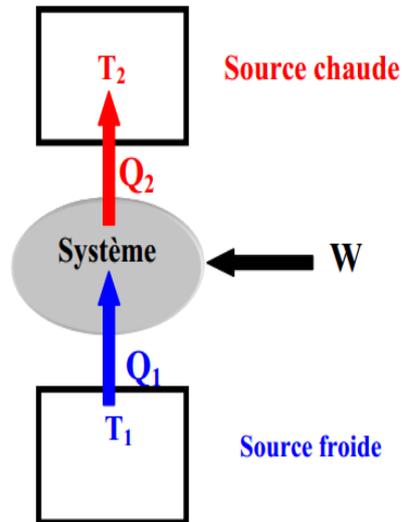
On définit le coefficient de performance COP par :

$$\text{COP}_{\text{réfrig}} = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Ce rendement est idéal. Il est supérieur à celui des machines frigorifiques réelles.  
Le COP d'un réfrigérateur typique est de l'ordre de 5.

### **Pompe à chaleur**

Elle opère généralement entre l'extérieur et l'intérieur d'un bâtiment, elle peut être utilisée pour refroidir l'intérieur par temps chaud et le chauffer par temps froid.  
Elle a le même cycle que la machine frigorifique.



Le coefficient de performance d'une pompe à chaleur est défini par le rapport de la chaleur cédée à la source chaude au travail fourni au système.

$$\begin{aligned} \text{COP}_{(P.C)} &= \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} = \frac{1}{1 - \frac{Q_1}{Q_2}} \\ &= \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} \quad \text{idéel} \end{aligned}$$

Les pompes à chaleur disponibles dans le commerce ont des COP entre 2 et 4. Ils présentent le risque du gel par temps froid. Leur utilisation est donc limitée aux régions aux hivers doux.