



Université Internationale
de Casablanca

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

Nous innovons pour votre réussite !

COURS

**THERMODYNAMIQUE
APPLIQUEE**

FILIÈRE TC

SESSION S5

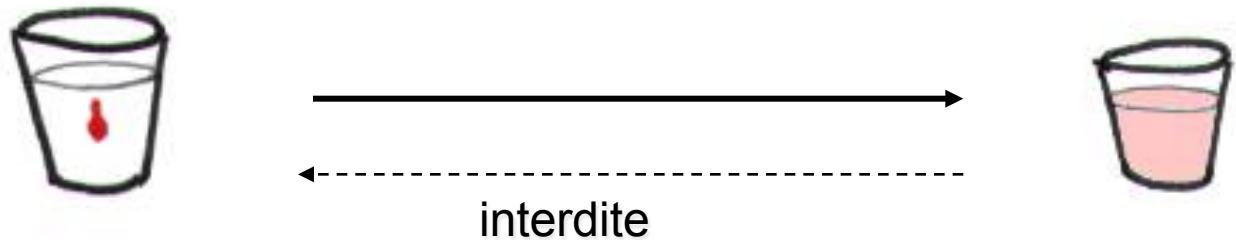
Le deuxième principe de la thermodynamique ou principe d'évolution

1. Transformations réversibles et irréversibles

Les phénomènes spontanés et insuffisance du premier principe

La première loi de la thermodynamique est une affirmation de l'équivalence des diverses formes d'énergie et de la **conservation** de celle-ci.

La première loi de la thermodynamique permet de dresser un bilan énergétique, elle ne fournit aucune indication sur la raison pour laquelle un processus a lieu dans une direction donnée.

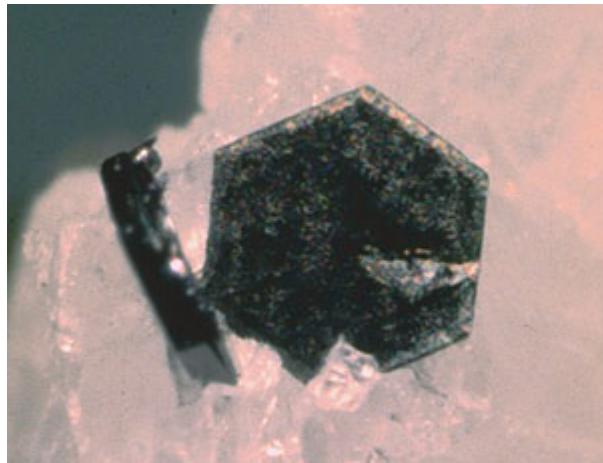


1. Transformations réversibles et irréversibles

Les phénomènes spontanés et insuffisance du premier principe

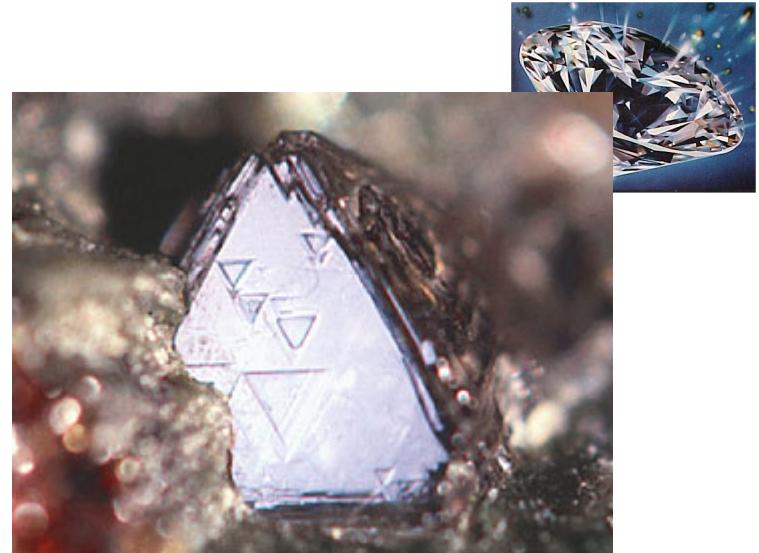
Processus spontané

Un processus est spontané s'il se produit sans intervention extérieure. Il peut être lent ou rapide



Graphite

Diamant



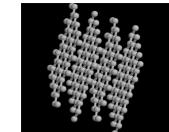
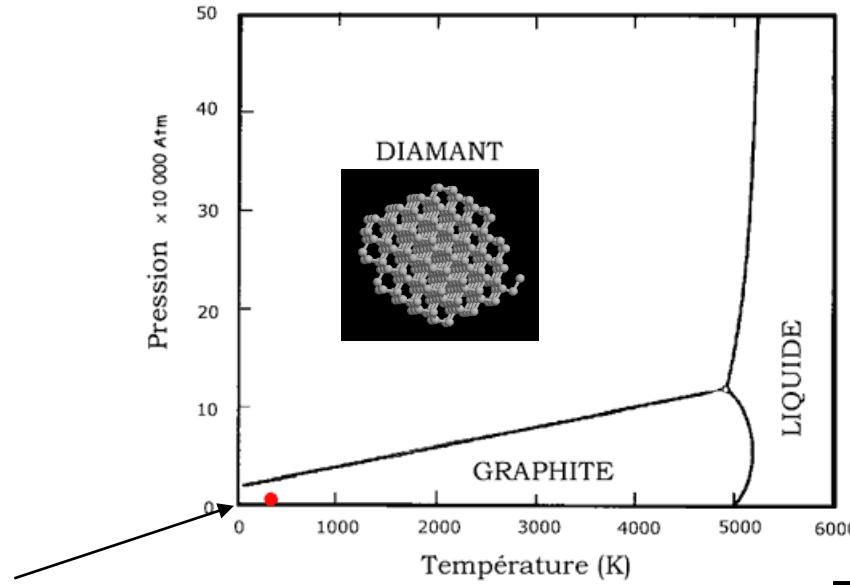
1. Transformations réversibles et irréversibles

Les phénomènes spontanés et insuffisance du premier principe

Processus spontané

Exemple: Diamant → graphite: Le diamant, aux conditions PTN, se transforme en graphite...

Heureusement le processus est très lent....



Conditions normales
de pression et température

1. Transformations réversibles et irréversibles

Les phénomènes spontanés et insuffisance du premier principe

Processus spontané

... d'autres sont plutôt rapides.



<http://laboiteado.over-blog.com>



1. Transformations réversibles et irréversibles

Les phénomènes spontanés et insuffisance du premier principe

Processus spontané

Autres exemples

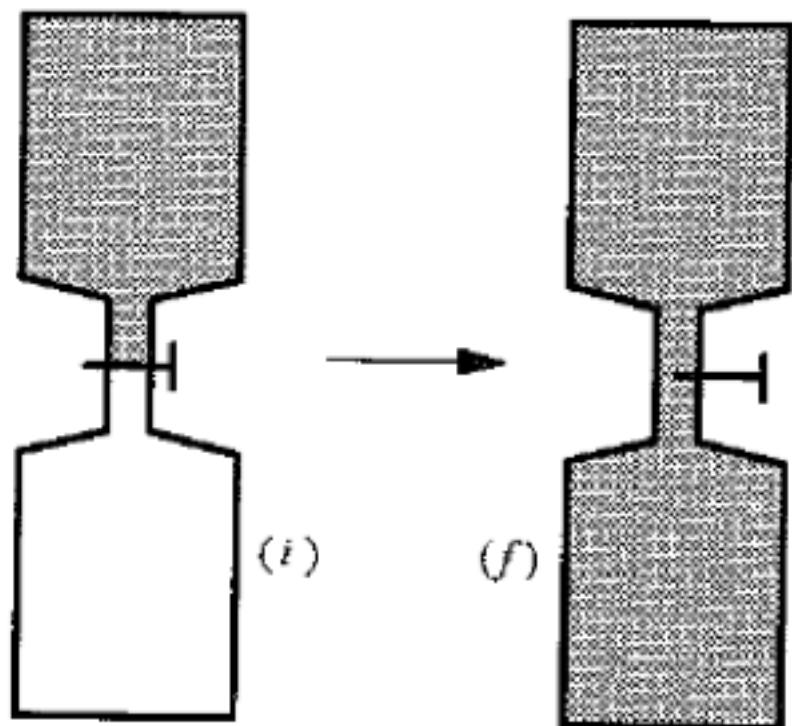
- Une balle descend une pente mais ne la remonte jamais spontanément.
- Exposé à l'air humide, l'acier rouille spontanément; cependant l'oxyde de fer de la rouille n'est jamais transformé spontanément en fer métallique et en oxygène.
- Un gaz remplit un contenant de façon uniforme; il n'est jamais confiné dans un des coins du contenant.
- La chaleur passe toujours d'un objet chaud à un objet froid; le processus inverse n'a jamais lieu spontanément.
- À des températures inférieures à 0 °C, l'eau gèle spontanément.
- À des températures supérieures à 0 °C, la glace fond spontanément.

1. Transformations réversibles et irréversibles

Les phénomènes spontanés et insuffisance du premier principe

Insuffisance du premier principe

Par le premier principe, la chaleur est une forme d'énergie équivalente aux autres formes d'énergies. Ce principe d'équivalence ne précise en rien la possibilité de transformation de l'énergie mécanique en énergie thermique et inversement. En fait, les transformations réversibles ne sont qu'un cas idéal, la réalité de ces transformations fait apparaître des processus irréversibles.



Détente adiabatique dans le vide.

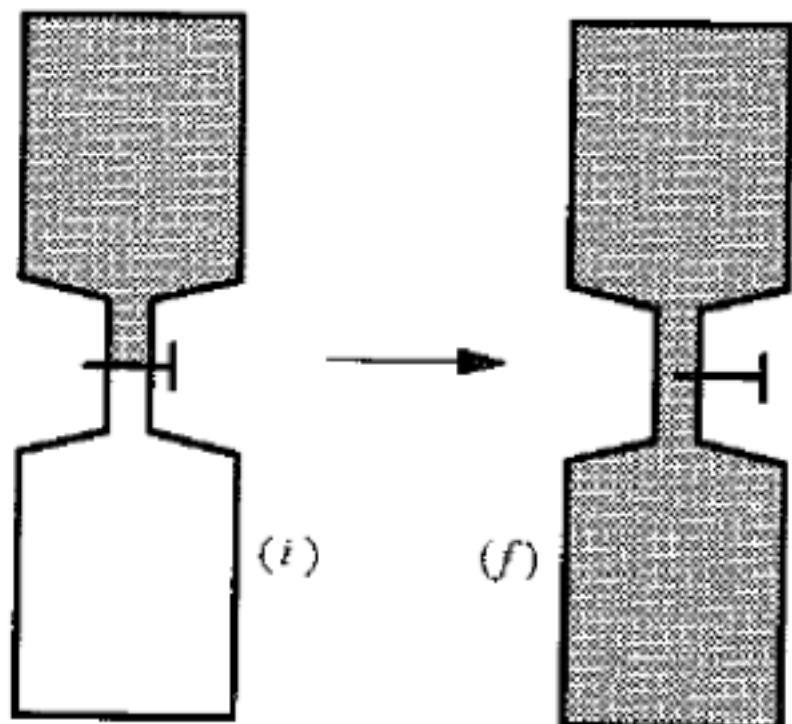
1. Transformations réversibles et irréversibles

Les phénomènes spontanés et insuffisance du premier principe

Insuffisance du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique est insuffisant dans des biens des cas. Il est nécessaire de prendre en compte le sens de l'évolution et les irréversibilités :

La diffusion de deux gaz conduisant à leur mélange gazeux, se fait dans le sens de l'homogénéisation dans le volume total. Un mélange gazeux ne peut pas naturellement retrouver son état de gaz séparés. De la même façon, un mélange d'eau chaude et d'eau froide donne de l'eau tiède mais l'eau tiède ne peut pas se séparer spontanément en une partie froide et une partie chaude.



Détente adiabatique dans le vide.

1. Transformations réversibles et irréversibles

Les phénomènes spontanés et insuffisance du premier principe

Insuffisance du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique est insuffisant dans des biens des cas. Il est nécessaire de prendre en compte le sens de l'évolution et les irréversibilités :

Lors du freinage d'une voiture, la température des freins s'élèvent. De l'énergie cinétique a été transférée sous forme de chaleur au système de freinage. À l'inverse, il n'est pas possible de prendre de la chaleur aux freins pour faire démarrer la voiture.

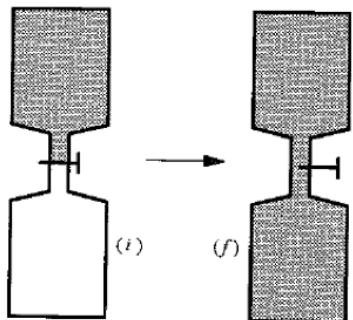


1. Transformations réversibles et irréversibles

Les phénomènes spontanés et insuffisance du premier principe

Insuffisance du premier principe

Exemples

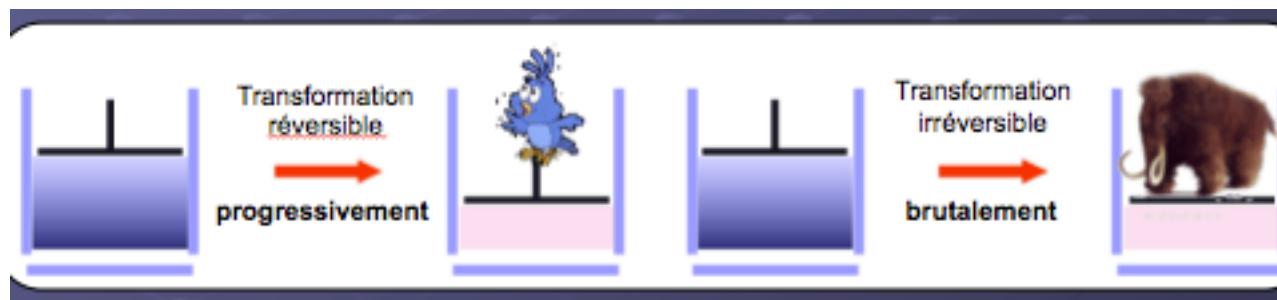


Et on pourrait multiplier les exemples à l'infini. Pour permettre de prévoir dans quel sens se fera l'évolution d'un système thermodynamique, il est donc nécessaire de disposer d'un principe d'évolution : c'est le **deuxième principe de la thermodynamique**.

1. Transformations réversibles et irréversibles

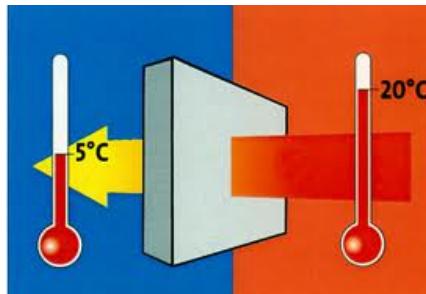
Irréversibilité

Une évolution est réversible s'il est possible de passer par les mêmes états intermédiaires dans un sens et dans l'autre de l'évolution.



Les principales causes d'irréversibilité sont les suivantes :

- les réactions chimiques,
- le contact thermique entre deux objets de températures différentes,
- la diffusion de particules,....



1. Transformations réversibles et irréversibles

Irréversibilité

Non réversible ne signifie pas qu'il est impossible, une fois l'état final atteint de revenir à l'état initial. Il faut pour que l'évolution soit réversible que le chemin inverse soit plausible.

Pour la balle de tennis par exemple, il suffit de se pencher pour ramasser la balle et la ramener à sa position initiale mais cela se fait au prix d'une dépense d'énergie mécanique.

Une condition nécessaire pour que le phénomène soit réversible est que l'évolution soit effectuée de manière quasi-statique, c'est à dire très lentement.



© Geo Images • www.ClipartOf.com/24753



2. Nécessité du deuxième principe

Le besoin historique d'un deuxième principe de la thermodynamique s'est fait ressentir lors de la conception des moteurs thermiques. En effet, l'air qui nous entoure contient beaucoup d'énergie (énergie cinétique des particules) qui serait largement suffisante pour faire fonctionner une machine ou permettre le déplacement d'un véhicule par exemples.

Or il n'est pas possible de récupérer directement cette énergie, il faut pour cela deux sources (ou deux milieux extérieurs) de températures différentes (par exemple l'air extérieur et le gaz chaud issu de la combustion).

C'est le constat qui a amené Lord Kelvin à donner un énoncé du deuxième principe : *Il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique à partir d'une seule source de chaleur.*

2. Nécessité du deuxième principe

Reprendons l'exemple de la balle de tennis.

Son mouvement est un mouvement ordonné et l'énergie correspondante se transmet progressivement en énergie cinétique des particules qui est un mouvement désordonné.

Plus les particules ont une agitation thermique importante, plus la connaissance de leur état (position et vitesse) est aléatoire, d'où ***un manque d'information***.

Un système ne peut spontanément qu'aller vers un état de désordre croissant, c'est à dire que le ***manque d'information*** ne peut spontanément qu'augmenter.

Le deuxième principe de la thermodynamique consiste à introduire une fonction que l'on appelle ***entropie*** qui est une mesure de ce désordre ou plutôt une mesure du ***manque d'information***, et qui ne peut qu'augmenter sans intervention extérieure.



© Geo Images * www.ClipartOf.com/24753



3. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique

Deuxième loi de la thermodynamique : Dans tout processus spontanée, il y a toujours augmentation de l'entropie de l'Univers.

Premier principe : La quantité d'énergie de l'univers est constante

Deuxième principe : L'entropie de l'Univers n'est pas constante et elle ne peut qu'augmenter

En thermodynamique il est commode de diviser l'univers en 2

- 1) Le système thermodynamique**
 - 2) Son milieu extérieur ou son environnement**

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext}$$

$$\text{Variation de l'entropie de l'univers} = \text{Variation d'entropie du système} + \text{Variation d'entropie de l'extérieur}$$

3. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique

Comment reconnaître si un processus sera spontané ou impossible?

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

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

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

Pour déterminer si un processus est spontanée, il faut prendre en considération les variations d'entropie qui ont lieu à la fois dans le système et dans l'environnement du système

3. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique

Sous sa forme macroscopique, pour des raisons de similitude avec le premier principe de la thermodynamique qui est énoncé en fonction d'une fonction d'état extensive et additive, soit l'énergie interne U pour un système fermé, soit l'enthalpie H pour un système ouvert, le deuxième principe est énoncé en fonction d'une fonction d'évolution S nommée entropie du système thermodynamique.

Entropie vient du grec εντροπή, “*cause d'évolution*”, qu'on peut comparer à l'étymologie du mot énergie qui provient du grec ενέργεια “*cause de travail*”. L'entropie S s'exprime en J/K. Elle vérifie les identités thermodynamiques suivantes :

$$dU = TdS - PdV \quad dH = TdS + VdP$$

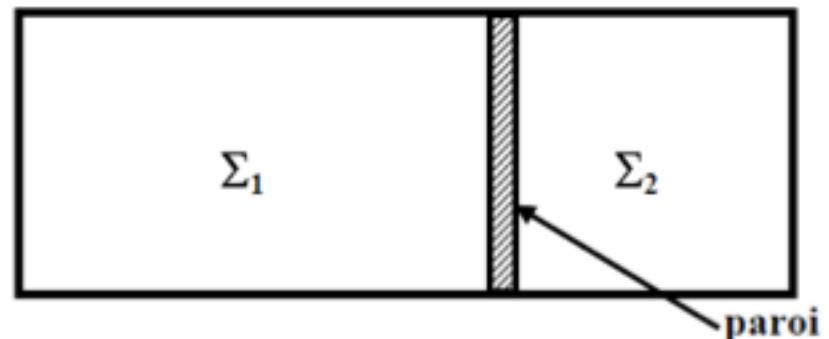
On obtient ainsi

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}$$

Cela confirme le fait que l'entropie S est bien une fonction d'état extensive car U, H, V, le sont.

4. Conséquence du deuxième principe de la thermodynamique

On considère un système isolé composé de deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 séparés par une paroi adiabatique autorisant des variations de volume $dV_1 = dV = -dV_2$ et d'énergie $dU_1 = dU = -dU_2$.



La position d'équilibre finale sera celle qui maximise S donc celle telle que $dS = 0$:

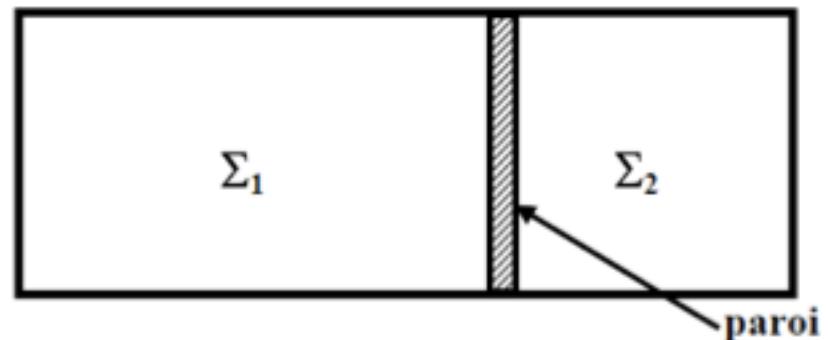
$$\begin{aligned} dS = dS_1 + dS_2 &= 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 = 0 \\ &\quad \longrightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV = 0 \end{aligned}$$

Il faut donc avoir équilibre thermique :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \Rightarrow T_1 = T_2$$

4. Conséquence du deuxième principe de la thermodynamique

On considère un système isolé composé de deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 séparés par une paroi adiabatique autorisant des variations de volume $dV_1 = dV = -dV_2$ et d'énergie $dU_1 = dU = -dU_2$.



La position d'équilibre finale sera celle qui maximise S donc celle telle que $dS = 0$:

$$\begin{aligned} dS = dS_1 + dS_2 &= 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 = 0 \\ &\quad \longrightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV = 0 \end{aligned}$$

Et équilibre mécanique :

$$\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \Rightarrow P_1 = P_2$$

5. Deuxième principe de la thermodynamique: approche macroscopique

Deuxième principe : pour toute transformation **réversible** dans un **système fermé**, le rapport $\delta Q/T$ est la différentielle exacte d'une **fonction d'état S** appelée *entropie* du système.

Procédé réversible

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad TdS - \delta Q = 0$$

Si le procédé est irréversible :

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad TdS - \delta Q > 0$$



Mesure de spontanéité ou irréversibilité

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}, \delta Q' = TdS - \delta Q$$

Chaleur non compensée de Clausius

6. Entropie échangée avec l'environnement + entropie créée au sein du système

L'entropie d'un système peut varier pour deux raisons et pour deux raisons seulement:

- 1) À la suite d'un échange d'entropie, positif ou négatif, avec le milieu extérieur;
- 2) À la suite d'une production d'entropie au sein du système.

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{échangée} + \left(\frac{\delta Q'}{T} \right)_{créée}$$

L'entropie d'un système peut donc croître ou décroître; ce qui est essentiellement positif ce n'est pas l'accroissement d'entropie dS , c'est la **production d'entropie au sein du système** et c'est là que s'exprime le deuxième principe

7. Formes du deuxième principe de la thermodynamique

$$(dS)_{univers} = (dS)_{syst} + (dS)_{ext}$$
$$(dS)_{univers} = \delta Q'/T \geq 0$$
$$(dS)_{syst} = \delta(Q+Q')/T$$
$$(dS)_{ext} = -\delta Q/T$$

Q est la chaleur échangée entre le système et l'environnement et
 T la température de l'environnement à laquelle se réalisent les échanges

$$(dS)_{univers} \geq 0$$

$(dS)_{univers} = 0$ le processus est réversible (équilibré)

$(dS)_{univers} < 0$ le processus est impossible (ne se fait pas)

$(dS)_{univers} > 0$ le processus est irréversible (spontané)

8. Influence de la température et la spontanéité

Pour que le processus soit spontanée :

$$|\Delta S_{sys}| > |\Delta S_{ext}|$$

$$\Delta S_{ext} = \frac{\delta Q}{T}$$

Les variations d'entropie de l'extérieur sont déterminées principalement par des transferts de chaleur entre le système et son environnement.

Pour une quantité d'énergie échangée Q , plus élevée est la température de l'environnement, moindre est la variation d'entropie de celui-ci.

10. Entropie spécifique: processus réversible

Au cours d'une transformation **réversible où le seul travail échangé est le travail d'expansion/compression**, la première et la deuxième loi de la thermodynamique conduisent aux expressions suivantes pour la variation d'entropie du système :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH - VdP}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{PdV}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dH}{T} - \int_1^2 \frac{VdP}{T}$$

11. Processus isotherme réversible

$$dT = 0$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH - VdP}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{1}{T} \left[\int_1^2 dH - \int_1^2 V dP \right]$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{1}{T} \left[\int_1^2 dU + \int_1^2 P dV \right]$$

12. Processus isobare réversible

$$dP = 0$$

$$dS = \frac{(\delta Q)_p}{T} = \frac{(dH)_p}{T} = \frac{c_p dT}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \int_1^2 \frac{c_p dT}{T}$$

13. Processus isochore réversible

$$dV = 0$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{dU}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{(\delta Q)_V}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T}$$

Ou encore:

$$dS = \frac{(\delta Q)_V}{T} = \frac{(dU)_V}{T} = \frac{c_v dT}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{c_v dT}{T}$$

14. Cas des gazs parfaits

Le système change de l'état 1 à un autre état 2 par un processus réversible

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

ΔS = ?

$$\Delta S = \int_1^2 d(c_p \ln T)$$

$$\Delta S = c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

14. Cas des gazs parfaits

Processus adiabatique réversible

$$dS = ?$$

Processus isentropique

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$dT = ?$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{\delta Q}{T c_p} = 0$$

14. Cas des gazs parfaits

Un cycle quelconque

Réversible:

$$\Delta S = ?$$

$$\Delta S = 0 = \oint \frac{\delta Q}{T}$$

Irréversible:

$$\Delta S = ?$$

$$\Delta S = 0 > \oint \frac{\delta Q}{T}$$

14. Cas des gazs parfaits

**Changement d'entropie en fonction des variations de volume et température:
cas réversible**

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

14. Cas des gazs parfaits

**Changement d'entropie en fonction des variations de pression et température:
cas réversible**

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = c_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

15. Inégalité de Clausius

Premier principe :

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

Deuxième principe :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow TdS \geq \delta Q$$

$$\delta Q \leq TdS$$

Premier principe + deuxième principe

$$dU \leq TdS + \delta W$$

15. Inégalité de Clausius

Cas où le seul travail considéré est le **travail de changement de volume**

$$dU \leq TdS + \delta W \quad \text{et} \quad \delta W = -PdV$$

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dH \leq TdS + Vdp$$

En résumé

Il existe deux caractéristiques importantes des variations d'entropie dans le milieu extérieur:

- Le signe de ΔS_{ext} dépend de la direction du transfert de chaleur. Il sera positif si le processus est exothermique et négatif si le processus est endothermique.
- L'importance de ΔS_{ext} dépend de la température. La tendance d'un système à faire baisser son niveau d'énergie devient une force agissante vers la spontanéité plus importante à basses températures.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Force agissante} \\ \text{fournie par un} \\ \text{transfert d'énergie} \\ (\text{chaleur}) \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} \text{Importance de} \\ \text{la variation} \\ \text{d'entropie du} \\ \text{milieu extérieur} \end{array} \right\} = \frac{\text{quantité de chaleur (J)}}{\text{température (K)}}$$