Chapitre IV : *Second principe de la thermodynamique*

Module : Thermodynamique

Filières: SMI/A (S1)

Insuffisance du premier principe

le premier principe:

- Conservation qualitative des énergies mécanique et calorifique échangées entre le système et le milieu extérieur.
- Rien n'interdit d'inverser le sens d'une réaction thermique.

Anomalie:

Le premier principe n'explique pas pourquoi les transformations irréversibles se produisent toujours dans un sens bien déterminé

≠ ce sens ne peut être quelconque

Exemple

- Agitateur plongé dans de l'eau chaude ne tourne pas.
- Résistance électrique qu'on chauffe ne fournie pas de l'électricité

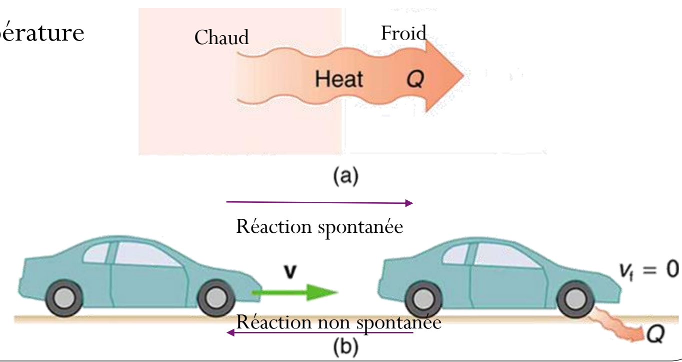
la nécessité d'avoir un principe d'évolution qui complétera le premier principe et prévoir le sens des échanges thermiques

Causes d'irréversibilité

Lorsque la transformation d'un système est dite irréversible, alors le système est siège d'au moins une cause d'irréversibilité.

Les principales causes d'irréversibilité sont :

- les frottements solides,
- les frottements fluides,
- les gradients de concentration ou de température qui donnent lieu aux phénomènes de diffusion,
- les réactions chimiques.



Enoncés du second principe

Objectif du second principe :

Prévoir la réversibilité ou non d'une réaction thermodynamique.

Le second principe de la thermodynamique, qu'on appelle encore, principe de Carnot, principe de l'entropie ou principe de l'évolution permet de montrer ce sens.

Définitions importantes

Source de chaleur (où Thermostat)

On appelle source de chaleur à la température T tout système capable de céder ou absorber de la chaleur sans variation de sa température

Cycle monotherme

On dit qu'un système effectue un cycle monotherme s'il est en contact avec une seule source de chaleur

Cycle ditherme

On dit qu'un système effectue un cycle ditherme s'il est en contact avec deux sources de chaleur

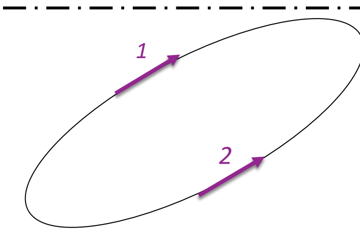
Cycle polytherme

On dit qu'un système effectue un cycle polytherme s'il est en contact avec plusieurs sources de chaleur

Enoncé de LORD KELVIN: **Cycle monotherme réversible :**

A l'aide d'un système qui effectue un cycle monotherme, il est impossible de recueillir du travail. Autrement dit le système, ne peut que recevoir du travail et fournir de la chaleur.

Soit un système pouvant effectuer un cycle monotherme réversible dans le sens (1) ou (2) au cours duquel, il échange les quantités de chaleur et du travail respectivement Q et W



D'après l'énoncé de L.KELVIN, nous avons:

- Dans le sens (1), $Q_1 < 0$ et $W_1 > 0$ (V.1)
- Dans le sens (2), $Q_2 < 0$ et $W_2 > 0$ (V.2)

Quand on change le sens de parcourt du cycle, seuls les signes des quantités d'énergie changent

$$\mathbf{Q_1 = -Q_2} \quad \textbf{et} \quad \mathbf{W_1 = -W_2} \qquad \text{(V.3)}$$

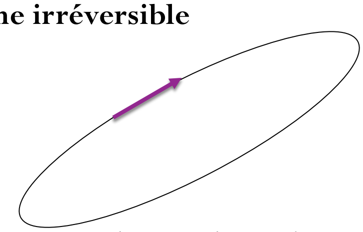
D'après les conditions (V.1), (V.2) et (V.3),

$$\Rightarrow \boxed{\begin{matrix} Q_1 = Q_2 = 0 \\ W_1 = W_2 = 0 \end{matrix}}$$

Enoncé de LORD KELVIN: **Cycle monotherme irréversible**

Dans ce cas, le retour par un chemin inverse est impossible. On a, d'après l'énoncé de KELVIN:

$$W > 0 \quad \text{et} \quad Q < 0$$



Cycle monotherme irréversible

Enoncé de CLAUSIUS:

La chaleur ne peut passer spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

Enoncé de CARNOT:

Pour produire du travail, il est nécessaire de disposer de deux sources de chaleur.

Cycles thermodynamique

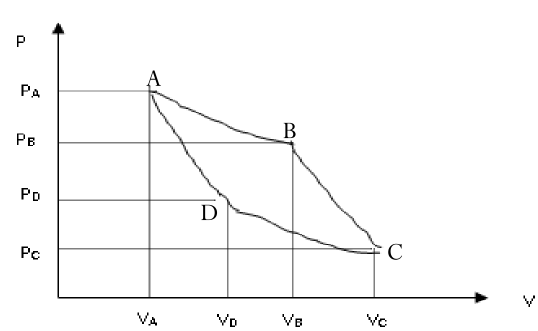
Un système est ditherme s'il échange la chaleur avec deux sources de chaleur, l'une représente le corps chaud à la température T_1 et l'autre le corps froid à la température T_2 ($T_1 > T_2$).

<u>Cycles ditherme:</u> cycle de CARNOT :

Le cycle de CARNOT est un cycle ditherme réversible. Il est constitué de deux isothermes et deux adiabatiques.

Supposons que l'on a ***n*** moles de gaz parfait décrivant un cycle de CARNOT dans le sens des aiguilles d'une montre

- **AB transformation isotherme**
- **BC transformation adiabatique de T_1 à T_2**
- **CD transformation isotherme à T_2**
- **DA transformation adiabatique de T_2 à T_1**



Cycle de CARNOT

Cycles thermodynamique: Cycles ditherme :Cycle de CARNOT :

Soient W_{tot} et Q_{tot} le travail et la quantité de chaleur respectivement développés au cours de ce cycle tels que :

$$W_{tot} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

$$Q_{tot} = Q_{AB} + Q_{CD}$$

Avec

$$W_{AB} = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) < 0 \qquad Q_{AB} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \succ 0 \qquad (V_B > V_A)$$

$$W_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$$

$$W_{CD} = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) > 0 \qquad Q_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) < 0 \qquad (V_D < V_C)$$

$$W_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2)$$

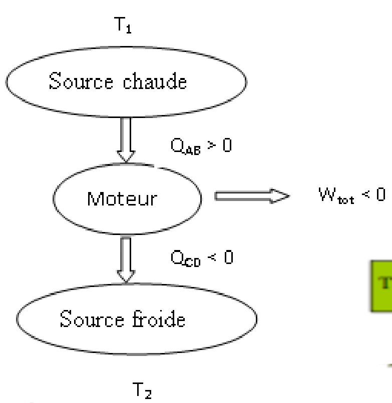
$\Rightarrow$ $\boxed{W_{tot} = -nR\left[T_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + T_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)\right] = -Q_{tot}}$ $\Rightarrow$ $\boxed{\Delta U_{cycle} = W_{tot} + Q_{tot} = 0}$

$\Rightarrow$ **Le premier principe appliqué au cycle est vérifié.**

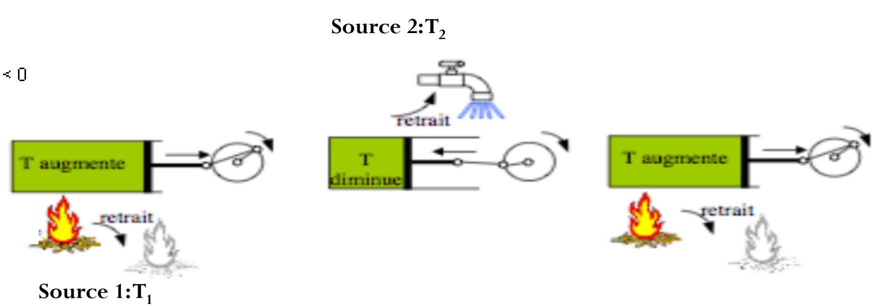
Constat:

Le système qui fonctionne selon ce cycle est capable de produire de l'énergie mécanique $W_{tot} < 0$ en empruntant la quantité de chaleur $Q_{AB} > 0$ à la source chaude et restituant la quantité de chaleur $Q_{CD} < 0$.

$\Rightarrow$ **c'est un moteur.**

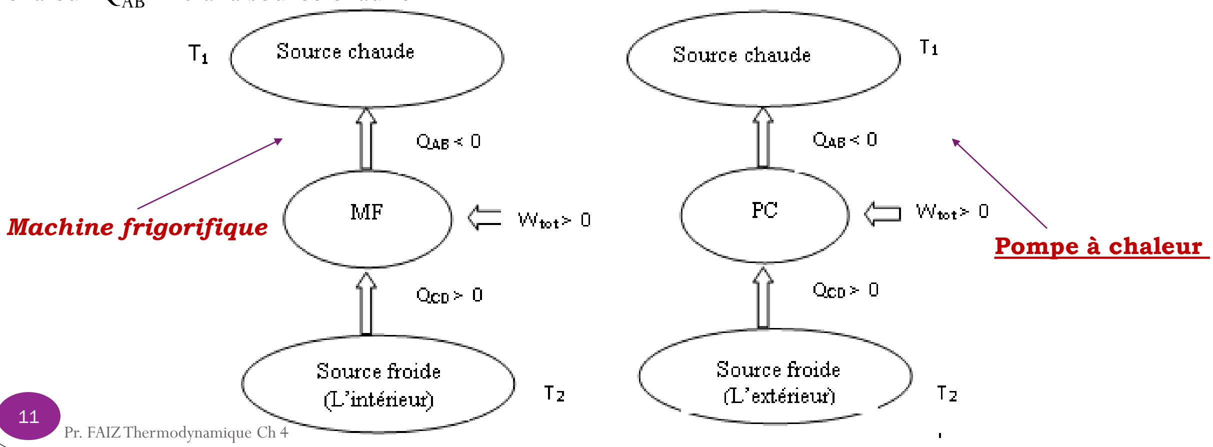


Exemple:



Remarque

Si le cycle de Carnot est décrit dans le sens contraire des aiguilles d'une montre, on aurait $W_{tot} > 0$, $Q_{AB} < 0$ et $Q_{CD} > 0$. Dans ce cas, on dispose d'une machine thermique fonctionnant comme machine frigorifique (MF) ou une pompe à chaleur (PC). Une telle machine qui en recevant du travail $W_{tot} > 0$, est capable d'extraire la quantité de chaleur $Q_{CD} > 0$ de la source froide, et de fournir la quantité de chaleur $Q_{AB} < 0$ à la source chaude



Cycles thermodynamique: **Cycles ditherme:** Egalité de Clausius-Carnot :

Nous avons trouvé:

$$\begin{cases} Q_{AB} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ Q_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{Q_{AB}}{T_1} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ \frac{Q_{CD}}{T_2} = nR \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \end{cases} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = nR \ln\left(\frac{V_B V_D}{V_C V_A}\right)}$$

En appliquant les relations de LAPLACE sur les transformations adiabatiques BC et DA du cycle de CARNOT, on obtient:

$$\begin{cases} T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_B^{\gamma-1}} \\ \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_D^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} \end{cases} \Rightarrow \frac{V_D}{V_A} = \frac{V_C}{V_B} \Rightarrow \boxed{V_D V_B = V_A V_C}$$

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

Avec: $Q_1 = Q_{AB}$ et $Q_2 = Q_{CD}$.

Egalité de Clausius-Carnot

Cycles thermodynamique:

Cycle ditherme irréversible: inégalité de CLAUSIUS

Pour un cycle ditherme irréversible $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$

→ **D'une manière générale**, pour un cycle quelconque on écrit:

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

= si le cycle est réversible.
< si le cycle est irréversible

Cycles thermodynamique:

Cycles polytherme: généralisation de l'inégalité de CLAUSIUS

Soit un système décrivant un cycle polytherme quelconque au cours duquel il échange de la chaleur avec:

- **N sources de chaleur de températures discontinues:**

Soit Q_i est la quantité de chaleur échangée avec la source de chaleur i. L'inégalité de Clausius peut s'écrire, donc:

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

= si le cycle est réversible.
< si le cycle est irréversible

- **N sources de chaleur de températures continues:**

L'inégalité peut s'écrire, dans ce cas:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

= si le cycle est réversible.
< si le cycle est irréversible