

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

Le 1^{er} principe fournit le bilan énergétique d'une transformation sans fournir d'information sur le genre de processus qui a lieu. Il ne permet pas non plus de prédire quel sera l'état du système dans des conditions données.

Exemples :

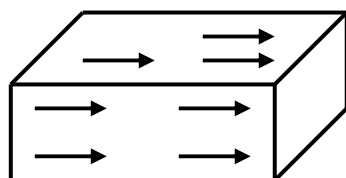
Dans le cas des réactions chimiques le 1^{er} principe permet de prédire quelle quantité d'énergie sera absorbée ou libérée. Par contre il ne permet pas de prédire l'état d'équilibre du système dans des conditions de température et de pression données.

Le 2^{ème} principe permet de répondre à toutes ces questions. Il est énoncé sous 2 versions, une microscopique et l'autre macroscopique.

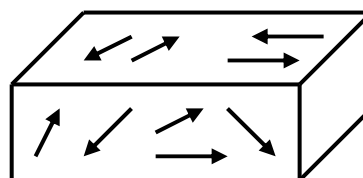
IV.1. Forme microscopique du 2^{ème} principe

Le 2^{ème} principe déclare que les systèmes ont tendance à évoluer à partir de configurations très 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.

Exemple :



mouvement très ordonné



mouvement chaotique

L'énergie interne du gaz est la même dans les deux cas mais le 1^{er} cas représente une situation hautement improbable.

Le 2^{ème} principe affirme qu'un état désordonné est plus probable qu'un état plus ordonné.

IV.2. Forme macroscopique du 2^{ème} 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 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 :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad : \text{pour un processus réversible}$$

Q en joules

T en Kelvin

ΔS 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^{ème} principe énonce que pour une transformation quelconque, l'entropie totale ne peut jamais décroître.

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

Avec : $\Delta S_{\text{(total)}} = \Delta S_{\text{(système)}} + \Delta S_{\text{(milieu extérieur)}}$

- 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^{ème} principe.

• Enoncé de Clausius

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

• Enoncé 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 quelle 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.

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

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

L'entropie du milieu ambiant a augmenté.

Exemple 3 :

Deux objets sont thermiquement isolés du milieu ambiant. Ils se trouvent à des températures T_1 et T_2 avec $T_2 > T_1$ et on les met en contact thermique. Il y a transfert d'une faible quantité de chaleur Q , les températures restant pratiquement inchangées.

Trouver les variations d'entropie.

Le système est isolé $\Rightarrow$ entropie du milieu extérieur ne change pas.

L'échange de chaleur entre des objets portés à des températures différentes est une transformation irréversible.

L'évaluation de l'entropie du système peut se faire en considérant des processus réversibles qui amènerait le système au même état final.

On pourrait procéder comme suit :



On placerait un cylindre de gaz en contact avec l'objet à T_2 et on pourrait retirer de la chaleur Q à l'objet plus chaud tout en permettant au gaz de se détendre de façon isotherme.

Ceci produirait une variation d'entropie :

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}.$$

On pourrait de même mettre un second cylindre en contact avec l'objet plus froid (T_1) et transférer de la chaleur de manière réversible.

Le changement d'entropie serait :

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1}$$

La variation d'entropie du système :

$$\begin{aligned} \Delta S_{(\text{système})} &= -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &= Q \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \end{aligned}$$

Comme $T_2 > T_1 \Rightarrow \Delta S_{(\text{total} = \text{système})} > 0$, en accord avec un processus irréversible.

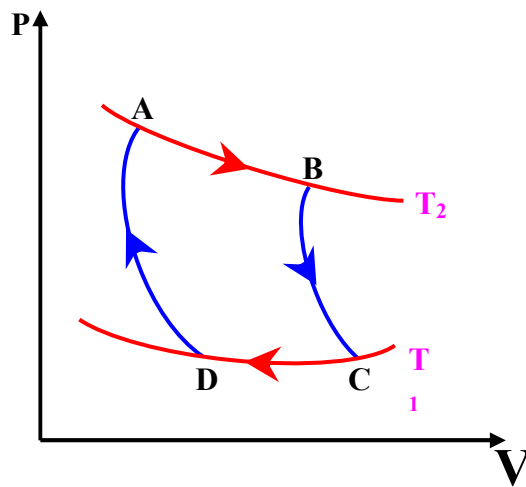
IV.3. Le théorème de Carnot et la conversion de l'énergie.

L'application du 2^{ème} 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**.

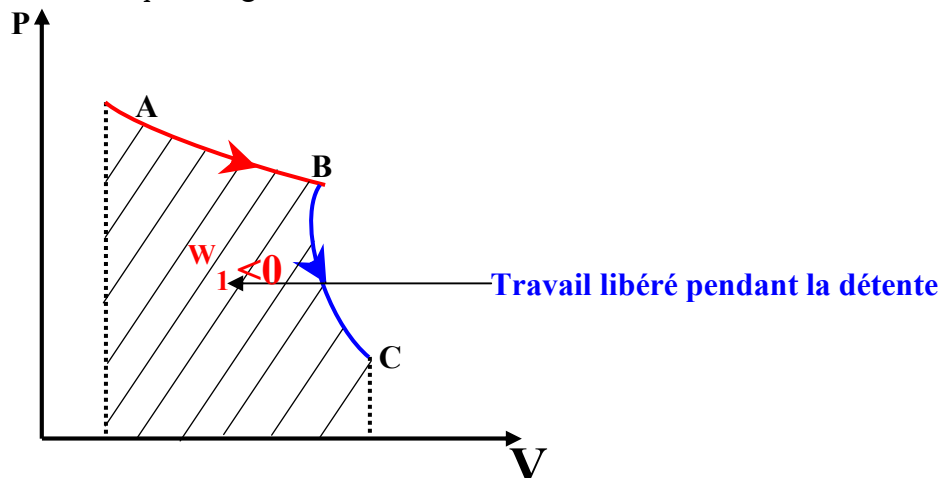
Ce cycle consiste en une suite de 4 processus réversibles illustrés dans la figure suivante :



- 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 ($T_1 < T_2$) pendant laquelle une quantité de chaleur Q_1 quitte le système.
- le système retourne à son état initial en subissant une compression adiabatique DA.

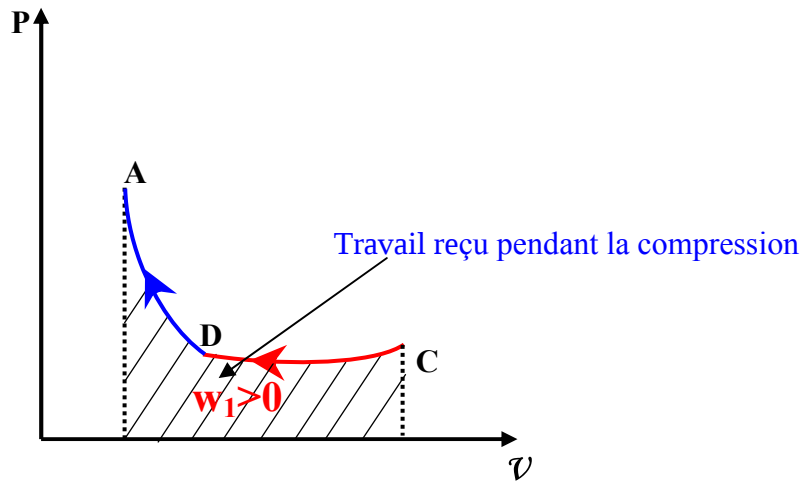
Pendant la détente du chemin ABC :

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

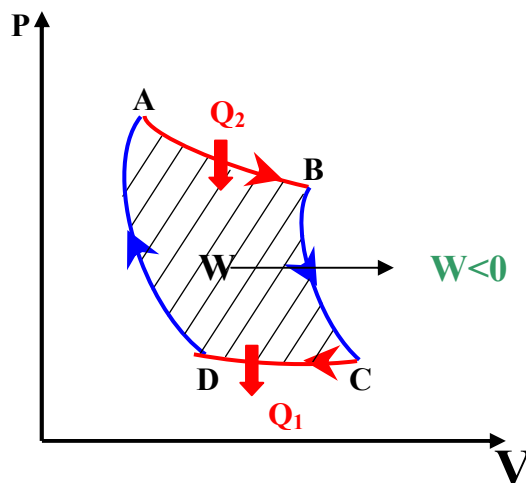


Pendant la compression du chemin CDA :

Le système reçoit du travail du milieu extérieur qui 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 : $\Delta U = 0$

$$\text{Or} \quad \Delta U = -W + Q_2 - Q_1 = 0$$

$$\Rightarrow \quad W = Q_2 - Q_1$$

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°C et 0°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.

IV.4. 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 %.

$\Rightarrow$ Problème d'excédent de chaleur cédée pendant la condensation de la vapeur qui est envoyé soit dans un lac ou une rivière soit dans l'atmosphère.

$\Rightarrow$ Problème de réchauffement de l'atmosphère (Effet de Serre)

- Les rendements des centrales nucléaires actuellement en service sont de 34 % comparativement à 44 % du cycle théorique de Carnot. Le problème de pollution thermique posé est plus grave.

Le rendement plus faible des centrales nucléaires est dû au fait que l'oxyde d'uranium doit être maintenu au dessous de sa température de fusion.

Quel que soit le type de la centrale, la température T_2 de fonctionnement est toujours limitée par la nature des matériaux utilisés et par les problèmes de construction.

La température T_1 est déterminée par celle des eaux de refroidissement en provenance des lacs et des rivières.

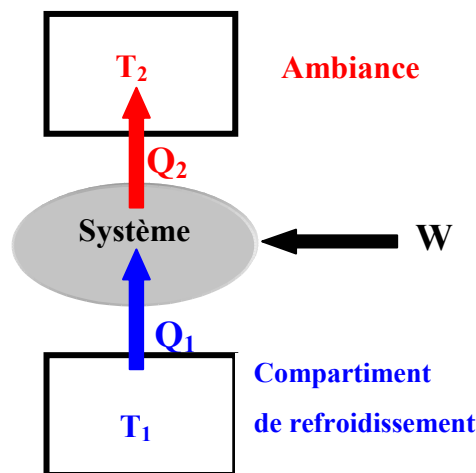
Exercice

Une centrale nucléaire produit $500 \text{ MW} = 510^8 \text{ W}$ de puissance électrique avec un rendement de 34 %. La chaleur non utilisée est évacuée par une rivière d'importance moyenne, dont le débit moyen est de 310^4 kg.s^{-1} . De combien la température de l'eau s'élève-t-elle ?

N.B : il faut $4.18 \cdot 10^3 \text{ J}$ pour augmenter d'un degré ou 1K la température d'un kg d'eau.

IV.5. 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^{er} Principe:

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

$$\Rightarrow W = Q_2 - Q_1$$

2^{ème} Principe:

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

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

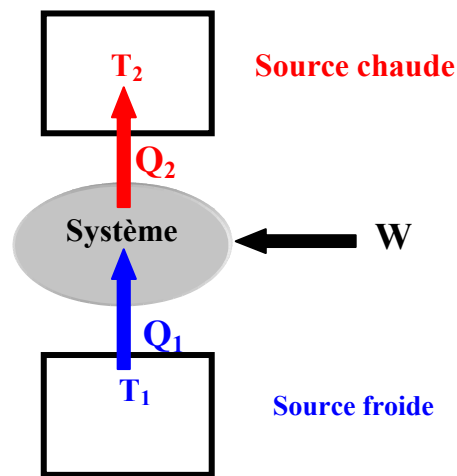
On définit le coefficient de performance COP par :

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

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.

IV.6. 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.

