

---

## Transformations Quasi statiques, Entropie et 2<sup>ème</sup> principe de thermodynamique

---

### 3. 1. Transformation quasi statique

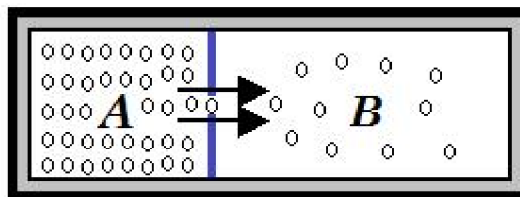
#### 3.1.1. Définition

Une transformation thermodynamique pour un système est le passage d'un état d'équilibre initial à un autre final. On sait que les variables d'état du système sont bien définies dans l'état initial et dans l'état final du système. Elles ne le sont pas en général au cours de la transformation, sauf si on suppose que les états intermédiaires du système constituent une **succession d'états infiniment voisins d'un état d'équilibre** : on dit alors que les états intermédiaires sont en **quasi-équilibre** et que la **transformation est quasi-statique**.

#### *Remarque :*

Une transformation quasi statique est une notion idéale. Elle exclut tout frottement, elle est infiniment lente. Une représentation commode d'une telle transformation est le **diagramme de Clapeyron**, soit la trajectoire décrite dans le système de coordonnées  $(P, V)$  le long de laquelle tous les points sont définis.

#### 3.1.2. Exemple de transformation quasi statique :



*Figure 3. 1. Transformation quasi statique*

On a  $P_A > P_B$ , il existe une micro fuite de  $A$  vers  $B$  qui sont des réservoirs à parois rigides. Donc  $A$  subit une transformation quasi statique ( $B$  extérieur pour  $A$ ) et  $B$  subit une transformation quasi statique ( $A$  extérieur pour  $B$ ). Par contre, le système  $(A+B)$  n'est pas en état d'équilibre interne à tout instant. Il ne l'est qu'au bout d'un temps infiniment long. Le système  $(A+B)$  ne subit donc pas **une transformation quasi statique**.

## 3.2. Transformation réversible

### 3.2.1. Définition :

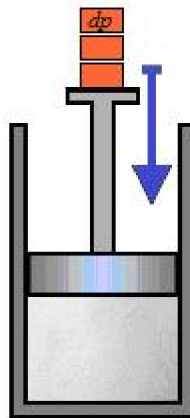
De plus une transformation quasi statique, Si, l'équilibre est réalisé à tout instant entre le système et le milieu extérieur, de telle façon qu'une très faible variation des paramètres extérieurs suffit pour inverser le sens de la transformation, cette transformation est dite **réversible**.

#### *Remarque :*

Une transformation quasi statique n'est pas nécessairement une transformation réversible, car elle peut se réaliser sans référence au milieu extérieur. Par contre, **une transformation réversible** est nécessairement **quasi statique**.

### 3.2.2. Exemple de transformation réversible :

Dans le système ci-dessous, on suppose qu'il n'y a pas de frottement entre le piston et les parois. Supposons que le poids  $p$  est obtenu par l'addition de poids infinitésimaux  $dp$ , soit :  $p = \int dp$  .



*Figure 3. 2. Exemple de transformation réversible*

A tout instant, la pression dans le récipient est en équilibre avec la pression exercée par le piston. On peut faire remonter ou abaisser le piston par retrait ou addition de  $dp$ .

### 3.3. Transformation irréversible

#### 3.3.1 Définition :

Par définition, une transformation qui n'est pas réversible est dite **irréversible**. En référence à la transformation réversible, on peut dire qu'une transformation est irréversible si le processus obtenu en changeant le signe du temps est très improbable. Ce sont les frottements qui sont la cause mécanique de l'irréversibilité.

Supposons un échange entre un corps à une température  $T_1$  et un autre à température  $T_2$ . Le corps chaud va se refroidir en transférant de l'énergie vers le corps froid jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit rétabli. Cet échange ne pourra se faire qu'avec création d'une entropie. Si on veut faire revenir les deux corps à leur état antérieur, il faudra mettre en jeu plus d'énergie qu'il en a été échangé. Il n'est pas possible de revenir à un état antérieur sans apport d'énergie, les transformations réelles sont toujours irréversibles.

#### 3.3.2. Exemples de transformations irréversibles :

##### Exemple 02 :

Une roue de voiture en mouvement est freinée progressivement jusqu'à son arrêt, par conséquent un échauffement des plaquettes, disque de frein et du pneu de la roue. En aucun cas, on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remonter la pente.

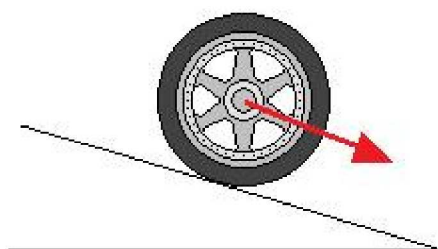


Figure 3. 3. Freinage d'une roue

##### Exemple 02:

Dans le schéma ci-dessous, à l'état initial (cloison en place), les molécules les plus agitées sous température ( $T_2$ ) dans le compartiment (A) et les molécules les moins agitées ( $T_1$ ) dans le compartiment (B): ceci correspond à un certain ordre où les molécules ( $T_2$ ) sont séparées des molécules ( $T_1$ ): c'est un état hors équilibre.

Dans l'état final (cloison enlevée), les molécules plus chaudes ( $T_2$ ) diffusent vers la droite et communiquent par chocs une partie de leur énergie aux molécules plus froides ( $T_1$ ), pour atteindre finalement un état d'équilibre où les deux compartiments sont à la même température. Dans cet état final d'équilibre, les molécules ont en moyenne même énergie cinétique et le système est caractérisé par un **plus grand désordre**.

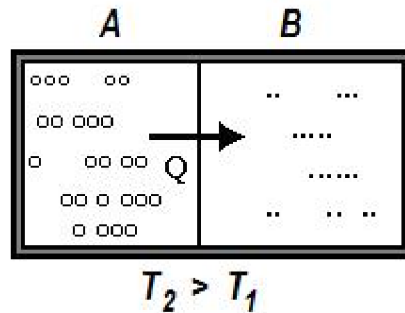


Figure 3. 4. Transfert de chaleur

Le transfert spontané de la chaleur, caractérisé par:

- L'écoulement de la chaleur des Hautes Températures → Basses Températures
- Ce transfert de chaleur est spontané et *irréversible*.

### 3.3.3. Enoncé de Clausius

Une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide (*BT*) vers une source chaude (*HT*).

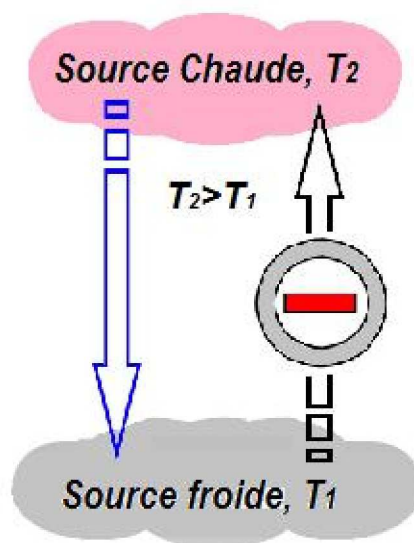


Figure 3.5. Processus de transfert de chaleur impossible

Les travaux de Clausius sur les cycles de Carnot l'ont amené à définir une fonction d'état,  $S$  dite entropie, telle que pour toute transformation passant d'un état 1 à un état 2, elle peut être définie comme suit :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_e} \leq S_2 - S_1 \quad (3.1)$$

Où  $\delta Q$  est la quantité de chaleur échangée à chaque instant avec un milieu extérieur à la température  $T_e$ .

Pour toutes transformations réversibles, l'inéquation précédente devienne une égalité.

### 3.3.4. Enoncé de Kelvin-Planck

Il est impossible de prélever une quantité de chaleur  $Q$  d'une source d'énergie et de la transformer intégralement en travail  $W$ .

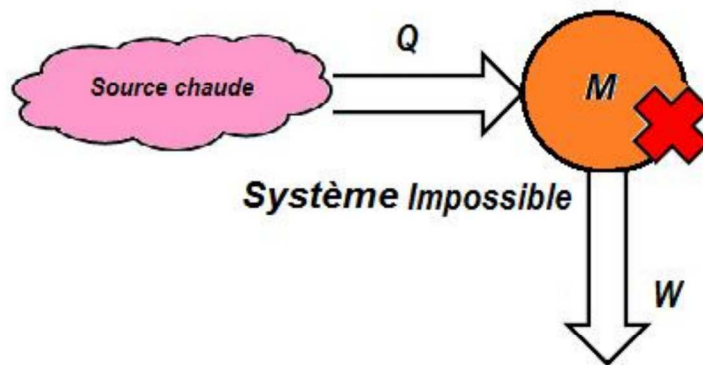


Figure 3.6. La conversion intégrale d'une quantité de chaleur en un travail est impossible

### 3.4. Postulats d'irréversibilité

Les facteurs qui causent une transformation irréversible sont appelés irréversibilités. Ils comprennent les frottements, la détente sans contrainte, le mélange de deux fluides, transfert de chaleur sous gradient de température fini, la résistance électrique, et les réactions chimiques. La présence de l'un de ces effets rend une transformation irréversible. Une transformation réversible implique qu'aucun des ceux-ci n'a lieu.

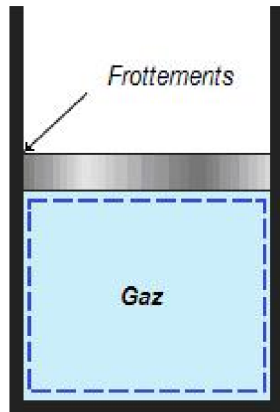


Figure 4. 7. Les frottements rendent une transformation irréversible

L'irréversibilité est considérée comme étant le potentiel de travail perdu ou la possibilité ratée de produire du travail. Elle représente l'énergie qui aurait pu être converti en un travail, mais elle n'était pas. Toute différence entre le travail réversible  $W_{rev}$  et le travail utile  $W_u$  est due à des irréversibilités présentes au cours de la transformation, et cette différence est appelée **irréversibilité**  $I$ . Elle est illustrée sur la (Figure 3.8.). Elle est évaluée par la relation suivante :

$$I = W_{réversible} - W_{utile} \quad (3.2)$$

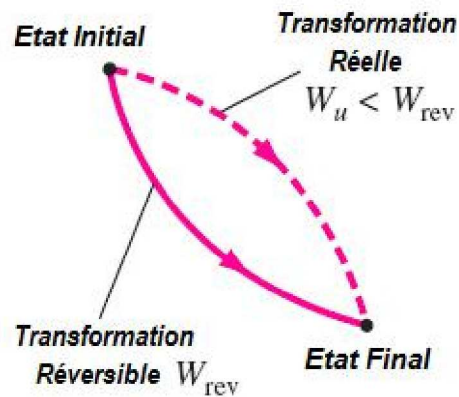


Figure 3. 8. Travail et irréversibilité

L'irréversibilité est équivalente à l'énergie perdue. Pour une transformation réversible, le travail réel et le travail réversible sont identiques, et ainsi l'irréversibilité est nulle. Plus l'irréversibilité est associée à un procédé, plus le travail produit est inférieur au travail consommé.

La performance d'un système peut être améliorée en réduisant l'irréversibilité associée. En conclusion, l'irréversibilité est le synonyme des pertes de travail d'un système.

Les transformations **naturels** sont **irréversibles** et respectent le premier principe (conservation de l'énergie), Le premier principe n'exclut donc pas ces transformations inverses, mais, il n'explique pas leur sens privilégié et donc leur **irréversibilité**.

On a vu dans les deux exemples précédents que les systèmes évoluent vers un **plus grand désordre** pour atteindre un état final d'équilibre. Les **transformations irréversibles** sont **spontanées** et **elles satisfont à la règle d'augmentation de l'entropie** des systèmes, qui prend sa valeur maximale à l'équilibre.

Le **deuxième principe** va répondre aux insuffisances du 1<sup>er</sup> principe par la définition du **sens privilégié** suivant lequel les transformations peuvent se dérouler et préciser les conditions d'équilibre du système. C'est un principe basé sur des observations expérimentales.

### 3.5. Notion d'entropie

L'entropie est une fonction d'état qui sert à mesurer le degré de désordre d'un système. Elle nous permet de pouvoir définir le sens d'une transformation. Plus on a de variation d'Entropie, plus il faut d'énergie pour avoir un échange entre deux systèmes, c'est à dire avoir une différence de température.

#### Exemple : Fusion de la glace

Voir la [figure \(3.9.\)](#), lorsque le flocon de neige (glace) fond, il devient plus désordonné et moins structuré. L'agencement systématique de molécules dans la structure cristalline est remplacé par un mouvement plus aléatoire et non ordonné des molécules sans sens fixes. Son entropie augmente car il reçoit de la chaleur. L'entropie est une mesure du désordre. Ainsi, il n'est pas surprenant que l'entropie d'une substance est plus basse en sa phase solide et la plus élevée en sa phase gazeuse.

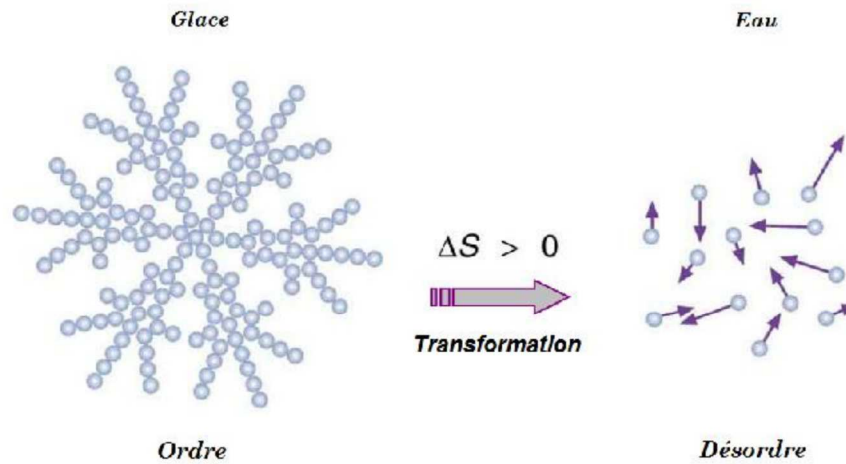


Figure 3. 9. L'accroissement de l'entropie d'un système lors d'une transformation

### 3.5.1. Transformations réversibles

L'entropie est désignée par  $S$ , son unité est [kJ/K], la variation élémentaire d'entropie d'un système thermodynamique est définie par :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (3.3)$$

Avec,

$$dQ_{rev} = C_V \cdot dT + L_V \cdot dV \quad (3.4)$$

$$dQ_{rev} = C_P \cdot dT + L_P \cdot dP \quad (3.5)$$

L'entropie d'un système peut être exprimée selon le choix des variables de la manière suivante :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{L_V}{T} dV \quad (3.6)$$

Où,

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{L_P}{T} dP \quad (3.7)$$

La variation d'entropie d'un système lors d'une transformation réversible peut être déterminée par l'intégration de l'équation (3.3) entre les deux états initial et final d'équilibre, elle est donnée par:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (3.8)$$



Notez que nous avons effectivement défini la variation d'entropie à la place de l'entropie, tout comme nous avons défini la variation d'énergie interne à la place de l'énergie elle-même lorsque nous avons développé le 1<sup>er</sup> principe. Donc, l'entropie ne dépend que des états initial et final de la transformation c.à.d. qu'elle ne dépend pas du chemin suivi.

### 3.5.2. Transformations irréversibles

Considérons le **cycle irréversible** formé d'une transformation réversible 1-2 et d'une transformation irréversible 2-1, (figure 3.10).

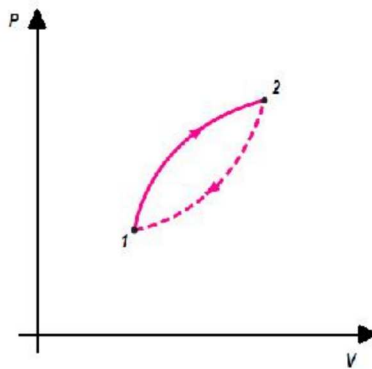


Figure 3.10. Cycle irréversible

D'après la relation (3.1), on a alors:

$$\sum \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3.9)$$

$$\text{soit, } \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} - \sum_{2-1} \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3.10)$$

Finalement, pour une transformation **irréversible**, on a:

$$\sum_{2-1} \frac{dQ}{T} \geq \Delta S = S_2 - S_1 \quad (3.11)$$

$$\text{c.à.d. } \Delta S \geq \sum_{1-2} \frac{dQ}{T}$$

$$\text{Où : } dS \geq \frac{dQ_{\text{irrév}}}{T} \quad (3.12)$$

Cette inégalité est l'énoncé général du 2<sup>ème</sup> principe. C'est-à-dire, au cours d'une transformation irréversible, une partie du travail se transforme en chaleur à cause des frottements ce qui augmente l'entropie du système thermodynamique en conséquence.

Pour une transformation *irréversible* élémentaire, on a donc:

$$dS = \frac{dQ_{\text{irrév}}}{T} + \sigma \quad (3.13)$$

Où  $\sigma$  est une **source d'entropie** caractérisant l'irréversibilité de la transformation: il y a création d'entropie.

### 3.6. Deuxième principe de la thermodynamique

Reprenons l'exemple du freinage d'une roue. L'application du premier principe, basé sur la conservation de l'énergie totale, nous a permis de montrer que le freinage provoquait une diminution de l'énergie mécanique du système, compensée par une augmentation de son énergie interne, laquelle se traduisait par une élévation de sa température. La question qui se pose est : une fois la roue freinée, peut-elle spontanément remonter à sa position initiale en absorbant la chaleur dégagée par le freinage?

La transformation envisagée (remontée spontanée de la roue) n'est donc pas interdite par le premier principe : l'augmentation d'énergie mécanique provoquée par la montée de la roue serait alors compensée par une diminution équivalente de l'énergie interne, se traduisant ici par une baisse de la température du système. Or, une telle transformation est quasi-impossible, ce que le premier principe ne se prononce pas sur. Il est donc nécessaire de lui ajouter un principe d'évolution, qui nous permette de déterminer dans quel sens une transformation va se faire. C'est précisément l'objet du *deuxième principe de la thermodynamique*.

#### 3.6.1. Énoncé du deuxième principe

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état, extensive, non conservative, telle que sa variation au cours d'une transformation élémentaire s'écrit :

$$dS = \delta S_{Tr} + \delta S_{Pr} \quad (3.14)$$

Avec,

$$\delta S_{Tr} = \frac{\delta Q}{T_e} \quad (4.15)$$

Où :  $S$  est l'entropie du système,

$\delta S_{Pr} > 0$  Pour une transformation irréversible,

$\delta S_{Pr} = 0$  Pour une transformation réversible,

$\delta S_{Tr}$  : Entropie reçue par le système,

$\delta S_{Pr}$  : Entropie produite (créée) dans le système lors de la transformation,

$\delta Q$  : Quantité de chaleur reçue par le système,

$T_e$  : Température du milieu extérieur.

Si **la transformation est irréversible**, elle conduit nécessairement à produire de l'entropie ( $\delta S_{Pr} > 0$ ). Dans le cas d'une **transformation réversible**, la production d'entropie s'annule ( $\delta S_{Pr} = 0$ ).

Enfin, une transformation qui aboutirait à une production d'entropie négative est impossible. C'est en cela que le deuxième principe est **un principe d'évolution** : son application nous dira si une transformation est possible ou pas, et dans quel sens elle se fera.

En résumé, **l'entropie est créable** (donc non conservative), mais **indestructible**. En pratique, toutes les transformations réelles sont irréversibles, et conduisent donc **à créer de l'entropie**.

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation  $\delta S$  lors d'une transformation quelconque entre deux états d'équilibre ne dépend que de **l'état initial** et de **l'état final** du système, et non du chemin suivi. Le calcul de la variation d'entropie du système est basé sur cette propriété ; en effet, si l'on imagine une transformation réversible entre le même état initial et le même état final que la transformation réelle, on obtient :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \quad (3.16)$$

Où,  $\delta Q_{rev}$  est la quantité de chaleur reçue dans le cas de la transformation réversible.

### 3.6.2. 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*).

### 3.6.2.1. 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 :

$$\Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0 \quad (3.17)$$

Et

$$\Delta S = 0 \Rightarrow \frac{Q}{T} \leq 0 \quad (3.18)$$

D'après l'équation (3.18),  $Q \leq 0$  car  $T > 0$

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

$W \geq 0$ , voir figure (3.11).

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).

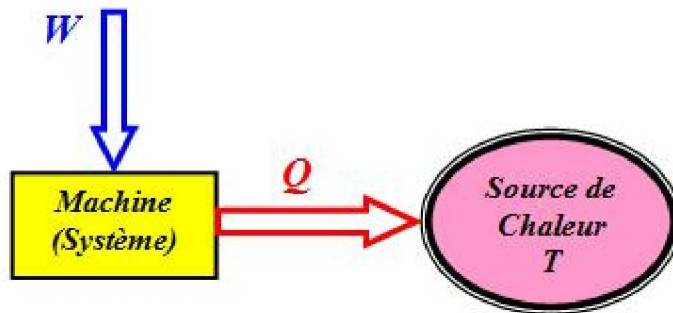


Figure 3.11. Système monotherme

### 3.6.2.2. 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 types de machines thermiques**:

1. Les machines **thermo-dynamiques**,
2. Les machines **dynamo-thermiques**.

Leurs principes de fonctionnement sont illustrés comme suit :

*a) Machines thermo-dynamiques*

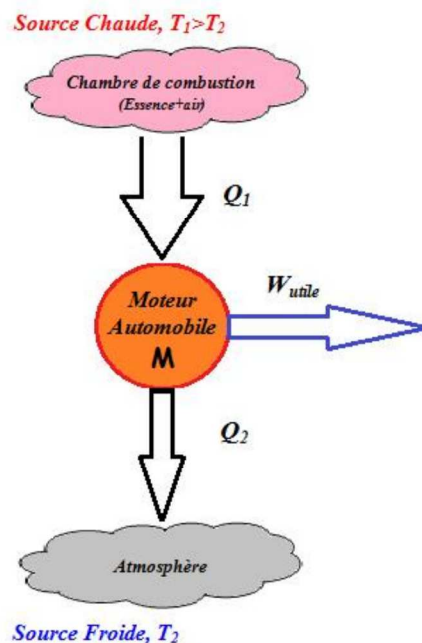


Figure 3.13. Machines thermodynamiques (Moteur thermique).

Les *machines thermo-dynamiques* transformant de la chaleur en un travail mécanique ( $Q \rightarrow W$ ), elles sont productrices du travail (*machines motrices*), c'est le cas :

- Des moteurs thermiques à combustion interne
- Des machines à vapeur (moteur à vapeur, turbine à vapeur...)

D'après le *1<sup>er</sup> principe* :

$$Q_1 + Q_2 + W = \Delta U = 0 \quad (3.19)$$

D'après le *2<sup>e</sup> principe* :

Pour un cycle réversible, on a :

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.20)$$

Notion de rendement

$$\eta = \frac{W_{\text{Fourni}}}{Q_{\text{Prélevée}}} = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 \quad (\text{Rendement de Carnot}) \quad (3.21)$$

### b) Machines dynamo-thermiques

Les *machines dynamo-thermiques* transformant du travail mécanique reçu en une chaleur ( $W \rightarrow Q$ ), elles sont par contre des machines de transfert de chaleur, c'est le cas des *machines frigorifiques* ou les  *pompes à chaleur*.

#### b.1.) Cas d'une machine frigorifique (le réfrigérateur)

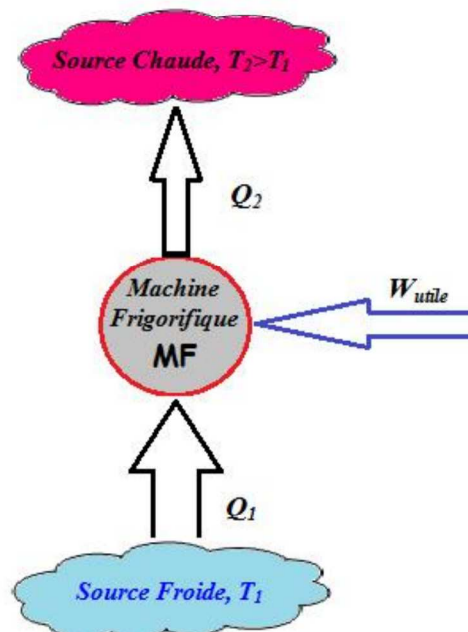


Figure 3.12. Machines dynamo-thermiques (Réfrigérateur)

D'après le **1<sup>er</sup> principe**, on a:

$$Q_1 + Q_2 + W = \Delta U = 0 \quad (3.22)$$

D'après le **2<sup>ème</sup> principe**:

Pour un cycle réversible, on a :

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.23)$$

Le coefficient de performance (*COP*) d'une machine dynamothermique,  $\eta$  est donné par:

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} > 1 \quad (3.24)$$

### b.2.) Cas d'une pompe à chaleur

Elle est basée sur le même principe qu'un réfrigérateur mais avec un objectif différent, c'est pomper de la chaleur d'une source froide et la restituer à une source chaude (c'est pour chauffer).

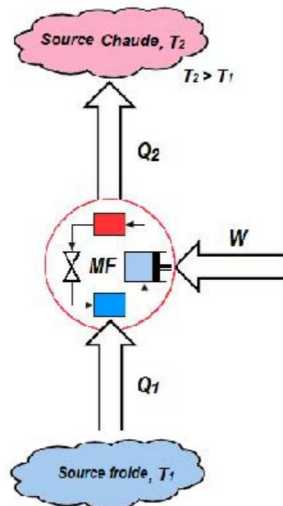


Figure 3.13. Machines dynamo-thermiques (Pompe à chaleur)

D'après le **1<sup>er</sup> principe**, on a:

$$Q_1 + Q_2 + W = \Delta U = 0 \quad (3.25)$$

D'après le **2<sup>ème</sup> principe**:

Pour un cycle réversible, on a :

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.26)$$

Le coefficient de performance (*COP*) d'une machine dynamothermique,  $\eta$  est donné par:

$$\eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1 \quad (3.27)$$