

FILIERE : AGROBIOLOGIQUE

**MODULE : PHYSIQUE INDUSTRIELLE ET APPLIQUÉE ET
STATISTIQUES.**

ELEMENT : Physique Industrielle et Appliquée.

DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I- Fonction enthalpie, les transformations réversibles

1- définition

Enthalpie: Correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne qui est l'énergie nécessaire pour créer le système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume.

H: une fonction d'état extensive

2-Fonction enthalpie et la Chaleur spécifique molaire à pression constante

On sait que : $dU = nC_V dT$

★ $H = U + PV = U + nRT \Rightarrow H = U + nRT \Rightarrow dH = dU + nRdT = n(C_V + R)dT$

$$dH = \delta Q - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dH = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T dP + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$dH = nC_P dT + \left(\left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T + V \right) dP = nC_P dT$$

①

②

nC_P

①
②

$C_P - C_V = R$

Chaleur spécifique molaire à pression constante

Relation de Mayer

3- Transformation isobare

★ $dU = \delta Q + \delta W$

Application du 1^{ier} principe

★ $\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T dP$

★ $\delta W = -P_{ext} dV$

★ $P = Cst \Rightarrow \delta W = -PdV$

★ $\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P dT = nC_P dT$

Transformation isobare

$dU = nC_P dT - PdV$

$W = -P(V_2 - V_1)$

$Q = nC_P(T_2 - T_1)$

$\Delta U = nC_P(T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1)$

$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$

$\Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$

4-Transformation isochore



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

Application du 1^{ier} principe



$$\delta W = -P_{ext} dV$$

Transformation isochore



$$V = Cst \Rightarrow \delta W = 0$$



$$\delta Q = dU = nC_V dT$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q = nC_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = nC_P (T_2 - T_1)$$

5-Transformation isotherme

★ $dU = \delta Q + \delta W = nC_V dT$

★ $dH = nC_p dT$

★ $PV = nRT$

Transformation isotherme

$$dU = 0$$

$$dH = 0$$

$$Q = -W$$

$$PV = Cst$$

Application du 1^{ier} principe

6-Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

★ $dU = \delta Q_{..} + \delta W_{..}$

Application du 1^{ier} principe

★ $\delta S_{ext} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$

Transformation adiabatique

★ $PV = nRT$

Eq. d'état du gaz parfait

★ $C_P - C_V = R$


Relation de Mayer

★ $dU = nC_V dT$

Loi de joule

★ $\delta W_r = -PdV = -(nRT)\frac{dV}{V}$

Travail de pression



$dU = \delta W_r$

$n.C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \Rightarrow C_V \frac{dT}{T} = -(C_P - C_V) \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = -\left(\frac{C_P - C_V}{C_V}\right) \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\ln(T) = -(\gamma - 1) \ln(V) \Rightarrow \ln(T) = -\ln(V^{(\gamma-1)})$$

$$\ln(T) + \ln(V^{(\gamma-1)}) = 0 \Rightarrow \ln(T \cdot V^{(\gamma-1)}) = 0$$

$$\ln(T \cdot V^{(\gamma-1)}) = \ln(1) \Rightarrow T \cdot V^{(\gamma-1)} = 1$$

$$T_1 \cdot V_1^{(\gamma-1)} = T_2 \cdot V_2^{(\gamma-1)} = \text{constante}$$

On a

$$T.V^{(\gamma-1)} = 1$$

Et

$$T = \frac{P.V}{n.R}$$

$$\frac{P.V}{n.R} . V^{(\gamma-1)} = 1$$



$$\frac{P.V^\gamma}{n.R} = 1$$

$$P.V^\gamma = n.R$$

donc

$$P_1.V_1^\gamma = P_2.V_2^\gamma = n.R$$



$$PV^\gamma = \text{Constante}$$

On a

$$T.V^{(\gamma-1)} = 1$$

Et

$$V = \frac{n.R.T}{P}$$

$$T.\left(\frac{n.R.T}{P}\right)^{(\gamma-1)} = 1$$



$$T^\gamma . P^{1-\gamma} = (n.R)^{1-\gamma}$$

$$T.P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = (n.R)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

donc

$$T_1.P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2.P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$



$$T . P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{Constante}$$

I- INSUFFISANCE DU PREMIER PRINCIPE

1- INTRODUCTION

L'expression mathématique du premier principe appliqué à un système isolé ou subissant une transformation cyclique s'écrit :

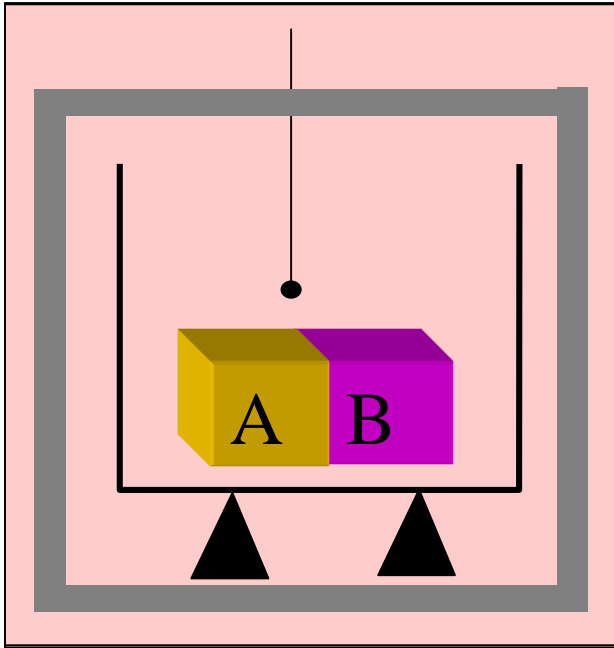
$$\Delta U = W + Q = 0$$

Mais cette expression qui traduit la conservation d'énergie ne nous renseigne pas du tout sur le signe de la quantité de chaleur Q et du travail W échangés avec le milieu extérieur. Deux cas sont mathématiquement possibles :

$$W < 0 ; Q > 0$$

$$W > 0 ; Q < 0$$

2 Expériences



L'équilibre thermique entre deux corps portés initialement à deux températures différentes T_1 et T_2 .

Le système :
(corps A + corps B)

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad ; \quad W = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = Q_A + Q_B = 0$$
$$\Rightarrow \quad Q_A = -Q_B$$

Le premier principe ne s'oppose pas au transfert de chaleur d'un corps froid à un corps chaud.

3- CONCLUSION :

Le premier principe ne s'oppose pas au transfert de chaleur d'un corps froid à un corps chaud. Vu l'insuffisance du 1er principe, Il est nécessaire de disposer d'un 2ème principe qui caractérise le sens d'une évolution (transformation) et qui rend compte de son éventuel caractère irréversible.

III- NÉCESSITÉ D'UN DEUXIÈME PRINCIPE

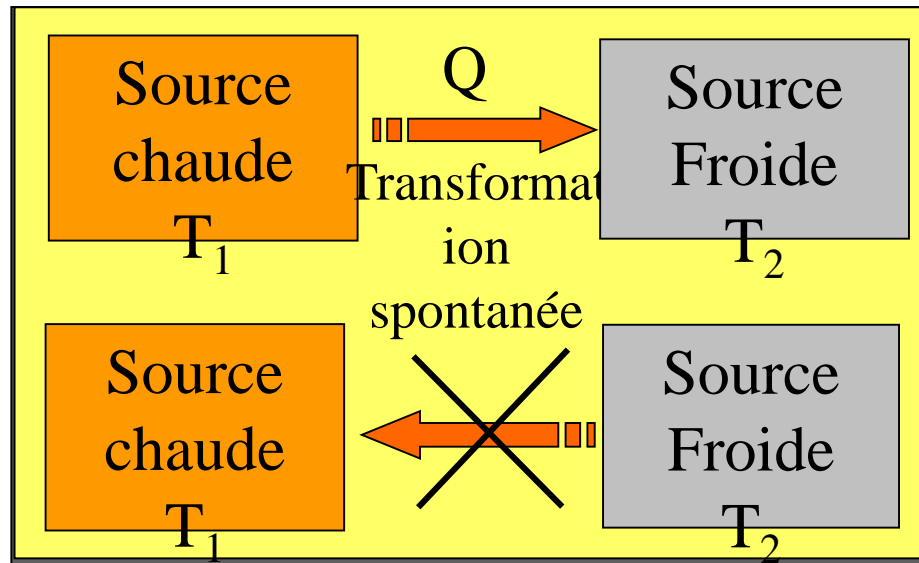
1- PRÉLIMINAIRES

C'est l'objectif du deuxième principe. Celui-ci doit par exemple être capable de prédire le sens de l'évolution d'une transformation.

2- A ENONCÉ DE CLAUSIUS (THOMSON)

« Postulats d'irréversibilité »

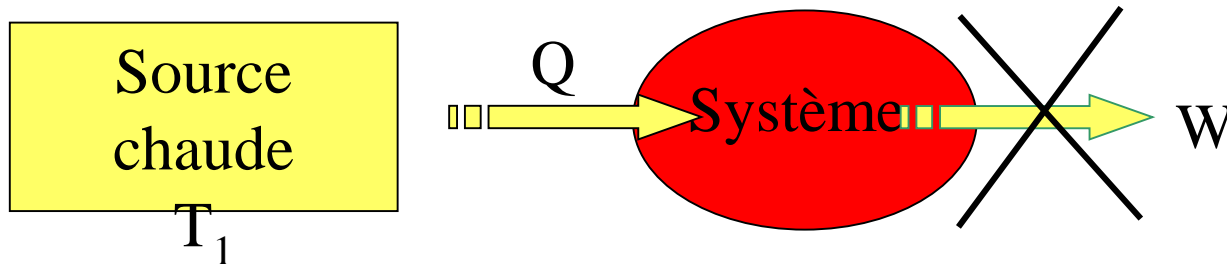
2-1- A ENONCÉ DE CLAUSIUS (THOMSON)



Une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide (SF) vers une source chaude (SC)

2-1- ENONCÉ DE KELVIN (PLANK)

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



Remarque : Sans cette impossibilité, on pourrait construire un moteur qui pomperait de la chaleur d'une source et de la transformer complètement en travail (machine parfaite)

3- *Enoncé mathématique du second principe*

Tout système fermé est caractérisé par une fonction d'état S (extensive) appelée entropie.

Lors de l'évolution infinitésimale d'un système physique fermé, la variation de S est donnée par:

$$dS = \delta S_{ext} + \delta S_{int} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{int}$$

$$\delta S_{ext} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

: est l'entropie élémentaire échangée entre le système et le milieu extérieur

(Entropie reçue algébriquement par le système.): ce n'est pas une fonction d'état.

δQ : La quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

T_{ext} : étant la température absolue de la source qui fournit ou reçoit de la chaleur c.à.d la température de l'extérieur.

δS_{int} : est l'entropie créée (ou produit) à l'intérieur du système. Ce n'est pas une fonction d'état.

L'entropie S s'exprime en J/K .

- Si on fait le bilan de l'entropie lors d'une transformation, on peut alors écrire:

$$\Delta S = \int dS = \int \delta S_{\text{ext}} + \int \delta S_{\text{int}} = S_{\text{ext}} + S_{\text{int}}$$

$\delta S_{\text{int}} = 0$ lorsque la transf. est réversible.

$\delta S_{\text{int}} > 0$ lorsque la transf. est irréversible.

$\delta S_{\text{int}} < 0$ lorsque la transf. est impossible.

La variation d'entropie ne dépend que de l'état initial et de l'état final, l'entropie est une fonction d'état