

I Introduction**1- Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels**

Le terme technique qui désigne une transformation naturelle est **transformation spontanée**.

Une transformation spontanée est une transformation qui se produit sans influence extérieure.

L'expérience montre que les transformations spontanées se font dans un certain **sens**.

On appelle **transformation réversible** une transformation telle qu'il est constamment possible d'inverser le sens de la transformation en repassant par les mêmes états que ceux de la transformation directe. L'expérience montre qu'il en est tout autrement dans la réalité.

Considérons les transformations suivantes :

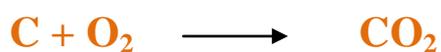
- Un corps chaud est mis en contact avec un corps froid. De la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'obtention d'une même température dans les deux cas

Corps chaud + Corps froid \longrightarrow **2 Corps à même température**

La transformation inverse n'est pas interdite dans le premier principe et pourtant on ne l'observe jamais.

2 corps à même température \longrightarrow **Corps chaud + corps froid**

- Mélanger deux gaz différents dans un récipient. Il est impossible de séparer les deux gaz spontanément dans deux récipients différents.
- Le mélange à 100 °C, de C et O₂ conduit au dioxyde de carbone



La réaction inverse ne redonne jamais à 100 °C, C et O₂. Pourtant cette réaction inverse est parfaitement concevable d'après le premier principe

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.

En conclusion : les évolutions naturelles réelles sont irréversibles

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.

Le 2^{ème} principe permet de répondre à toutes ces questions.

2- Enoncés du second principe de la thermodynamique

Est-ce qu'un système peut revenir à son état initial ??

- Si je fais intervenir une machine frigorifique, les deux corps seront ramenés à leurs états initiaux.
- On peut séparer les deux gaz en condensant l'un d'eux puis on le réinjecte dans son récipient
- On peut également décomposer le CO₂ en C et O₂ à très haute T puis effectuer un refroidissement brusque à 100 °C.

En conclusion : Ce retour n'a été possible que grâce à l'intervention du milieu extérieur. Le système n'est donc pas isolé

L'univers est donc un système isolé sans milieu extérieur

Ces faits font la base du second principe de thermodynamique :

Un système isolé qui a subi une évolution ne peut plus revenir à son état initial

II- Notion d'entropie

1- Introduction de la fonction entropie S d'un système

L'idée-clé qui explique les transformations spontanées est que **le désordre de l'énergie et de la matière a tendance à augmenter**. (voir les exemples précédents). En thermodynamique, c'est l'**entropie S** qui mesure le désordre d'un système. Si l'énergie interne est une mesure de la *quantité d'énergie*, l'entropie est une mesure de *la façon dont cette énergie est stockée*. Une entropie peu élevée correspond à un faible désordre ; une entropie élevée correspond à un désordre important. Le concept d'entropie, fonction d'état S, a été inventé par Clausius en 1854 sur des bases purement mathématiques. La variation dS de cette fonction au cours d'une transformation **infinitésimale réversible** s'exprime par la formule :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$\text{Avec : } \Delta S_{\text{(total)}} = \Delta S_{\text{(système)}} + \Delta S_{\text{(milieu extérieur)}} \quad \Delta S_{\text{(total)}} \geq 0$$

- pour un processus réversible :

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

- pour un processus irréversible :

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

2- Expression générale du second principe de la thermodynamique

Enoncé du second principe

« Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation de l'entropie globale du système et du milieu extérieur »

$$\Delta S_{REV} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = 0$$

$$\Delta S_{IRREV} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$

L'entropie est une grandeur extensive qui se mesure en $J mol^{-1} K^{-1}$.

On dit que l'entropie est une mesure du désordre de la matière :

$$\text{désordre} \nearrow \Rightarrow S \nearrow \Rightarrow \Delta S > 0$$

Bilan énergétique et entropique

transformations réversibles	transformations irréversibles
$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$	$dU = \delta Q_{irr} + \delta W_{irr}$
$dS = \delta Q_{rev}/T$	$dS > \delta Q_{rev}/T$

Exemple :

L'expansion d'un gaz de V_1 à V_2 par la voie réversible et irréversible à $T = cte$.

1) calcul du travail

a) $W_{rev} = -\int P_{ext} dV$
 $= -nRT \ln V_2/V_1$

b) $W_{irr} = -\int P_{ext} dV = -\int P_2 dV = -P_2 \int dV = -P_2 (V_2 - V_1)$, la transformation est rapide.

2) calcul de la variation de l'entropie

a) $Q_{rev} = -W_{rev}$ (par application du 1^{er} principe), $dS_{sys} = \delta Q_{rev}/T$

b) $Q_{irr} = -W_{irr}$ (par application du 1^{er} principe), $dS_{ext} = \delta Q_{irr}/T$

$$\Delta S_{sys} = Q_{rev}/T = nR \ln V_2/V_1$$

$$\Delta S_{ext} = Q_{irr}/T = -W_{irr}/T$$

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

$$= nR \ln V_2/V_1 - nR \ln V_2/V_1 = 0 \text{ (transformation réversible)}$$

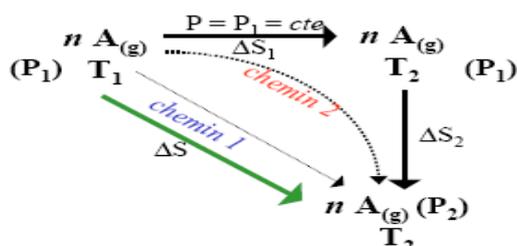
$$\Delta S_{univ} = nR \ln V_2/V_1 - P_2 (V_2 - V_1) > 0 \text{ (transformation irréversible)}$$

3- La fonction entropie S dépend de la p et de T ; $S = f(P, T)$

S est une fonction d'état extensive qui dépend de T et de P.



On peut décomposer cette transformation en deux étapes de telle sorte qu'un seul paramètre varie à la fois :



ΔS étant une fonction d'état, on a : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

4- Entropie d'un solide

Il vient donc pour une mole de solide pur dans son état standard :

$$S_{\text{solide}, T} = \int_0^T \frac{C_{p, \text{solide}}}{T} dT$$

cela si le composé i reste à l'état solide dans l'intervalle de température de 0 à T K.

Si au contraire le composé i passe à l'état liquide à T_{fus} K et bout à T_{eb} K, alors il vient :

$$S_T = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p\text{solide}}}{T} dT + \Delta_{\text{fus}} S_{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{eb}}} \frac{C_{p\text{liquide}}}{T} dT + \Delta_{\text{eb}} S_{T_{\text{eb}}} + \int_{T_{\text{eb}}}^T \frac{C_{p\text{gaz}}}{T} dT$$

où $\Delta_{\text{fus}} S_{T_{\text{fus}}} = \text{entropie de fusion} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{T_{\text{fus}}}}{T_{\text{fus}}}$

et $\Delta_{\text{eb}} S_{T_{\text{eb}}} = \text{entropie d'ébullition} = \frac{\Delta_{\text{eb}} H_{T_{\text{eb}}}}{T_{\text{eb}}}$.

5- Entropie d'un liquide

- pour le solide avec $0K \leq T \leq T_{fus}$:

$$S_{sol}(P, T) = n \cdot \int_0^T \frac{\bar{C}_{p,sol}}{T} \cdot dT$$

- pour le liquide avec $T_{fus} \leq T \leq T_{vap}$:

$$S_{liq}(P, T) = n \cdot \int_0^{T_{fus}} \frac{\bar{C}_{p,sol}}{T} \cdot dT + n \cdot \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + n \cdot \int_{T_{fus}}^T \frac{\bar{C}_{p,liq}}{T} \cdot dT$$

- pour le gaz avec $T \geq T_{vap}$:

$$S_{gaz}(P, T) = n \cdot \int_0^{T_{fus}} \frac{\bar{C}_{p,sol}}{T} \cdot dT + n \cdot \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + n \cdot \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{\bar{C}_{p,liq}}{T} \cdot dT + n \cdot \frac{L_{vap}}{T_{vap}} + n \cdot \int_{T_{vap}}^T \frac{\bar{C}_{p,gaz}}{T} \cdot dT$$

6- Entropie d'un gaz parfait

1^{er} principe sous forme différentielle : $dU = \delta Q + \delta W$

Pour une transformation réversible : $\delta Q = TdS$ $\delta W = -PdV$

On a donc l'**identité thermodynamique** :

$$dU = TdS - PdV$$

Au cours d'une transformation **élémentaire et réversible**, on a :

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV$$

soit pour l'entropie

$$dS = dQ/T = (dU + pdV)/T$$

6.1. Transformation isochore ($V = \text{cte}$)

alors, $dS = dU/T = mc_v dT/T \Rightarrow$ soit, $\Delta S = mc_v \ln(T_2/T_1)$

6.2. Transformation isobare ($p = \text{cte}$)

alors, $dS = (dH - Vdp)/T = mc_p dT/T \Rightarrow$ soit, $\Delta S = mc_p \ln(T_2/T_1)$

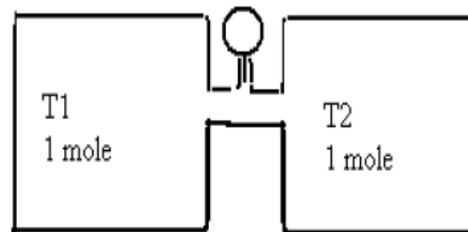
6.3. Transformation isotherme ($T = \text{cte}$)

$$dS = pdV/T = nR(dV/V) \Rightarrow \Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$$

car à $T = \text{cte}$ et pour un gaz idéal: $\Delta U = \Delta H = 0$

7- Entropie de mélange de gaz parfaits

6.7.1. Mise en contact thermique de deux gaz parfaits à des températures différentes



Pour chacun des compartiments on a $dU = \delta Q + 0 = C_v dT$ car les parois sont indéformables. Si on considère une transformation équivalente réversible pour chacun des compartiments, on a

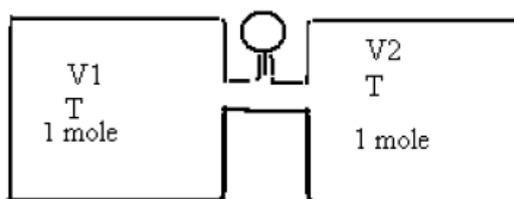
$dS_{\text{rév}} = C_v dT$. On sait que le système va s'équilibrer à la température $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$

$$\text{D'où : } \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{T_1+T_2}{2T_1}\right) \dots \text{et } \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{T_1+T_2}{2T_2}\right)$$

$$\text{Ainsi } \Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_v \ln\left(\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1 * T_2}\right) \dots$$

Donc, on voit bien que pour toutes températures T1 et T2, l'entropie du système total (isolé), augmente, car la transformation est réversible.

6.7.2 Mise en contact de deux gaz parfaits à des températures identiques

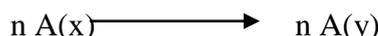


Isotherme $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ on sait que: $V_f = V_1 + V_2$ et que $\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \ln\left(\frac{V_f}{V_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_f}{V_2}\right)$

$$\text{Ainsi on obtient : } \Delta S_T = R \left[\ln\left(\frac{V_f}{V_1}\right) + \ln\left(\frac{V_f}{V_2}\right) \right] = R \left[\ln\left(\frac{V_f}{V_1}\right) \times \left(\frac{V_f}{V_2}\right) \right] = R \left[\ln\left(\frac{V_f^2}{V_1 V_2}\right) \right] = R \left[\ln\left(\frac{(V_1 + V_2)^2}{V_1 V_2}\right) \right]$$

8- Entropie de changement d'état (ΔS_{fus} , ΔS_{vap} , ...) T et P ctes

Considérons l'équation bilan de la réaction de changement d'état physique (de l'état x à l'état y) :



Pendant toute la durée du changement d'état effectué de façon réversible, à pression constante, la température du système reste constante.

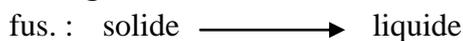
$$\Delta_r S = \Delta_{c.e.} S = \frac{\Delta_{c.e.} H}{T_{c.e.}} \quad (\text{c.e.} = \text{changement d'état})$$

$\Delta_{c.e.} H$ = enthalpie molaire de changement d'état ou chaleur latente molaire du changement d'état à P = cte

$T_{c.e.}$ = température de transformation à laquelle les deux états sont **en équilibre**.

A l'état standard, on a : $\Delta_r S^o = \Delta_{c.e.} S^o = \frac{\Delta_{c.e.} H^o}{T_{c.e.}}$

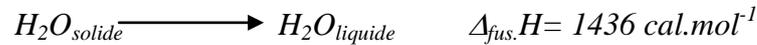
Changement d'état (c.e.) Fusion :



Vaporisation : vap. : liquide \longrightarrow gaz

Exemples :

Lors de la fusion d'une mole de glace à 273,15 K, sous une pression d'une atmosphère :



La variation d'entropie est positive et correspond à un état initial plus ordonné que l'état final :

$$\Delta S = \frac{\Delta_{fus}H}{T} = \frac{1436}{273,15} = 5,257 \text{ cal. mol}^{-1}K^{-1}$$

Entropie du mélange

$$\Delta S = -R \sum n_i \ln X_i$$

Où n_i est le nombre de moles du constituant i

X_i est la fraction molaire du constituant i

Exemple :

Quelle est la variation d'entropie qui accompagne la préparation du mélange constitué par 1 mole de $O_2(g)$ et de 2 moles de $H_2(g)$. on suppose qu'il y a absence de réaction chimique et que le processus est réversible.

Solution :

$$\begin{aligned} \Delta S &= -8,314(1.\ln 0,333 + 2.\ln 0,66) \\ &= + 15,88 \text{ J/K} \end{aligned}$$

9- Entropie d'une réaction chimique

• La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température constante se calcule selon la loi de Hess.

A l'état standard ($T=298$), la variation de l'entropie de la réaction est :

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{produits}) - \sum S^\circ(\text{réactifs})$$

• A la température variable, sa détermination passe par la loi de Kirchoff.

$$c_p \neq f(T) : \Delta S_T = \Delta S^\circ + \Delta c_p \int_{298}^T \frac{dT}{T}$$

$$c_p = f(T) : \Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) \frac{dT}{T}$$

10- Entropie de transformations adiabatiques réversibles et irréversibles

- 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 $Q \Rightarrow \Delta S_{(\text{milieu extérieur})} = 0$

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

$$\delta Q_{\text{rév}} = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = C^{te}$$

\rightarrow Toute transformation adiabatique réversible est en même temps isentropique.

Cherchons la variation d'entropie dans le cas de cette expérience, c'est-à-dire en considérant une **transformation irréversible adiabatique** sur un gaz parfait.

Comme la transformation est adiabatique ($S_{\text{ech}} = 0$) irréversible ($S_{\text{cr}} > 0$), on peut conclure que $\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{cr}} > 0$

L'entropie étant une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin parcouru entre A et B mais seulement de l'entropie aux points A et B. Pour calculer la variation d'entropie ΔS , nous allons donc considérer la transformation réversible associée, qui passe par le même état initial (V_A, T_A) et le même état final ($V_B, T_B = T_A$).

$$\text{On obtient donc : } dS = \delta S_{\text{ech}} = \frac{\delta Q}{T_A}$$

Or, d'après le premier principe : $\delta Q = dU - \delta W = -\delta W = P \cdot dV$ (car la transformation est isoénergétique et réversible)

$$\text{D'où : } dS = P \cdot \frac{dV}{T} = nR \cdot \frac{dV}{V} \text{ (d'après la loi des gaz parfaits)}$$

$$\text{On intègre et on obtient finalement : } \Delta S = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

11- Création d'entropie due aux transformations irréversibles

Cette fonction mesure le manque d'information, et ne peut qu'augmenter pour un système isolé et fermé. Que devient ce principe si le système n'est plus isolé, c'est à dire si il y a des échanges avec l'extérieur, par exemple par transfert calori...que ? En réalité, l'entropie peut aussi s'échanger avec l'extérieur.

Il devient donc nécessaire, pour effectuer des bilans d'entropie de système non isolés, de séparer les deux variations d'entropie : les gains de S dus à l'irréversibilité éventuelle des

phénomènes notés $S_{créée}$ (et toujours positifs), et les variations d'entropie dues à l'échange avec l'extérieur notés S_{ech} (positifs ou négatifs) :

$$\Delta S_{syst} = S_{éch} + S_{créée}.$$

$S_{créée} \geq 0$ nécessairement, alors que ΔS_{syst} ou $S_{éch}$ peuvent avoir n'importe quel signe.

Remarque 4.6 Dans le cas particulier d'un système isolé, $S_{éch} = 0$ donc :

$$\Delta S_{syst} = S_{créée} \geq 0.$$

Remarque 4.7 Dans le cas particulier d'une évolution réversible non isolée :

$$\Delta S_{syst} = S_{éch}.$$

En résumé, pour une évolution réversible :

$$\delta W_{rév} = -PdV;$$

$$\delta Q_{rév} = TdS.$$

Si l'évolution est **irréversible**, on admettra que l'on a :

$$dS = \delta S_{éch} + \delta S_{créée}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{éch}} + \delta S_{créée}.$$

12- Bilan entropique

Nous allons donner ici seulement une méthode possible pour effectuer des bilans d'entropie. Effectuer un bilan d'entropie signifie effectuer le calcul des divers termes ΔS , S_{ech} , $S_{créée}$ lors d'une évolution quelconque et conclure sur son caractère réversible ou non. La première étape consiste à calculer ΔS du système, c'est à dire la variation d'entropie globale. Pour cela, il faut partir de

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad \text{ou} \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T},$$

puis intégrer la relation choisie (des exemples concrets sont donnés dans le paragraphe suivant). La première relation est utilisée préférentiellement si l'on souhaite exprimer l'entropie en fonction du volume (intégration de dV), et la seconde en fonction de la pression (intégration de dP).

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \\ &= \frac{1}{T}C_V dT + \frac{P}{T}dV. \end{aligned}$$

C_V peut être considérée comme une constante, alors que P/T ne l'est pas. D'après le loi des gaz parfaits $P/T = nR/V$, donc

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V},$$

soit

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right).$$

Deuxième cas

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP \\ &= \frac{1}{T}C_P dT - \frac{V}{T}dP \\ &= C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \end{aligned}$$

$$\Delta S = C_P \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) - nR \ln\left(\frac{P_F}{P_I}\right).$$

La seconde étape consiste à calculer $S_{éch}$. On sait :

$$S_{éch} = \int_{début}^{fin} \delta S_{éch} = \int \frac{\delta Q}{T_{éch}}.$$

Le dernière étape consiste à déterminer $S_{créé}$. L'entropie créée ne peut pas être calculée directement mais simplement déduite des deux premières étapes avec

$$S_{créé} = \Delta S - S_{éch}.$$

Deux cas se présentent alors : soit $S_{créé}$ est nul et on peut conclure que l'évolution est réversible, soit $S_{créé}$ est strictement positive, et on en conclue que l'évolution est irréversible.

13- Critères d'évolution d'un système isolé ($dS_{créé} \geq 0$)

Une autre formulation est possible comme nous l'avons vu précédemment, en considérant l'entropie du système et l'entropie du milieu extérieur. Cette formulation est totalement compatible avec la précédente.

$$\Delta S_{\text{global}} = S_{\text{création}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

En effet

$S_{\text{échange}}$ correspond à l'entropie échangée par le système avec le milieu extérieur. Si l'on se place du côté du milieu extérieur le signe s'inverse d'après la [règle des signes](#) et donc :

$$\Delta S_{\text{ext}} = -S_{\text{échange}}$$

Il s'ensuit

$$\Delta S_{\text{syst}} = -\Delta S_{\text{ext}} + S_{\text{création}}$$

D'où

$$S_{\text{création}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

La variation d'entropie globale correspond à l'entropie créée et est égale à la somme des variations d'entropie du système et du milieu extérieur. Elle est toujours positive dans le cas des transformations réelles [irréversibles](#). En revanche dans le cas idéal des transformations réversibles elle est nulle.

Considérons une transformation effectuée soit de façon réversible soit de façon irréversible, à la température T . L'entropie étant une [fonction d'état](#) sa variation sera la même pour les deux chemins envisagés. En revanche la chaleur dépendra du chemin suivi car elle n'est pas une fonction d'état.

- **Transformation réversible :**

$$\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{échange}} = \frac{Q(\text{rév})}{T} \text{ puisque l'entropie créée est nulle.}$$

- **Transformation irréversible :**

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{syst}} &= S_{\text{échange}} + S_{\text{création}} \\ \Delta S_{\text{syst}} &= \frac{Q(\text{irrév})}{T} + S_{\text{création}} \end{aligned}$$

Puisque l'entropie créée est positive, il s'ensuit que :

$$\boxed{\Delta S_{\text{syst}} > \frac{Q(\text{irrév})}{T}}$$

III Machines thermiques

On a vu qu'un système thermodynamique peut subir des transferts de chaleur ou de travail.

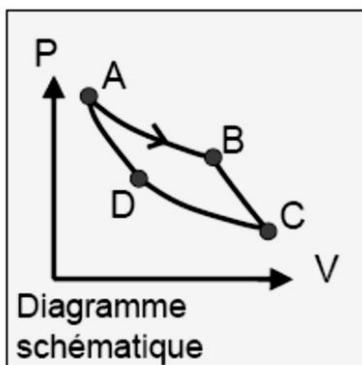
On aimerait ici utiliser des sources de chaleur pour produire un travail, donc une puissance motrice.

Terminologie : un système effectue une transformation cyclique (ou **cycle**) lorsqu'il revient après contacts et échanges avec le milieu extérieur dans un état final identique à son état initial. Si le cycle peut se reproduire indéfiniment, on appelle alors le système machine. Si la machine ne reçoit de l'extérieur que de la chaleur ou du travail mécanique, elle est appelée **machine thermique** (exemple : réfrigérateur). Si au contraire elle fournit un travail, c'est un **moteur thermique** (exemple : moteur de voiture ou centrale électrique). On appellera « **monotherme** » un moteur en contact avec une source de chaleur unique, et « **ditherme** » celui en contact avec deux sources de chaleur.

1. Applications du cycle de Carnot : moteurs thermiques ; machines frigorifiques, Le rendement thermique d'une machine

Cycle de Carnot

Par définition, un cycle de Carnot est un cycle ditherme décrit de manière réversible. (Il fonctionne entre deux réservoirs thermiques et toutes les transformations sont réversibles). Le plus souvent on le réalise par deux étapes adiabatiques et deux étapes isothermes. Considérons comme fluide un gaz parfait



Expansion isotherme (A→B) : $W_{AB} = -nRT_{ch} \ln \frac{V_B}{V_A}$

$dU = 0 = \delta Q + \delta W$ (Loi de Joule) $\Rightarrow Q_{ch} = -W_{AB}$

$= nRT_{ch} \ln \frac{V_B}{V_A}$

Compression isotherme (C→D) :

$W_{CD} = -nRT_{fr} \ln \frac{V_D}{V_C}$

et

$Q_{fr} = -W_{CD}$

$= -nRT_{fr} \ln \frac{V_C}{V_D}$

BC est une Expansion adiabatique ($Q_{BC} = 0$) ; W_{BC}

DA est une Compression adiabatique ($Q_{DA} = 0$) ; W_{DA}

3-

Le travail utile du cycle est donné par : $W_{cycle} = Q_{cycle} \Rightarrow$

$W_{cycle} = -(Q_{ch} + Q_{fr})$

4- $W_{cycle} = -\left(nRT_{ch} \ln \frac{V_B}{V_A} \right) + \left(nRT_{fr} \ln \frac{V_C}{V_D} \right)$

Pour simplifier cette expression, il faut utiliser la propriété que V_B et V_C sont deux états d'une transformation adiabatique. (V_A et V_D aussi.)

Pour les transformations adiabatiques nous avons :

$TV^{\gamma-1} = const.$

Alors $T_{ch} V_B^{\gamma-1} = T_{fr} V_C^{\gamma-1} = const.1$ [1]

et $T_{ch} V_A^{\gamma-1} = T_{fr} V_D^{\gamma-1} = const.2$ [2]

En divisant [1] / [2] : $\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} = const.3$

$\left(\frac{V_B}{V_A} \right) = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)$

5- Et du fait qu'il s'agit de deux transformations adiabatiques entre les
6- mêmes températures on a :

$\frac{Q_{ch}}{T_{ch}} = \frac{Q_{fr}}{T_{fr}} \Rightarrow \frac{Q_{ch}}{T_{ch}} + \frac{Q_{fr}}{T_{fr}} = 0$

Le système a effectué un cycle réversible au cours duquel il a échangé une chaleur Q_{ch} avec une source de température T_{ch} , une chaleur Q_{fr} avec une source de température T_{fr} . Nous avons trouvé une expression qui peut être généralisée à un cycle réversible quelconque du gaz parfait. On aura donc :

$$7- \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{et cette relation s'écrit pour le cycle réversible} \quad \oint \frac{\delta Q_{rév}}{T} = 0$$

Cette relation est l'expression différentielle du 2^{ème} principe de la thermodynamique
Efficacité du cycle moteur

On a vu (§ 9.1.4) que par définition $\eta = -W/Q_C$. D'où l'on obtient :

$$\eta = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

L'efficacité du cycle de Carnot est évidemment égale à l'efficacité η_R du cycle réversible d'un moteur fonctionnant entre deux réservoirs d'énergie thermique (9.14).

1. Application à quelques cycles moteurs

- **Cycle de Joule (ou cycle de Brayton)**

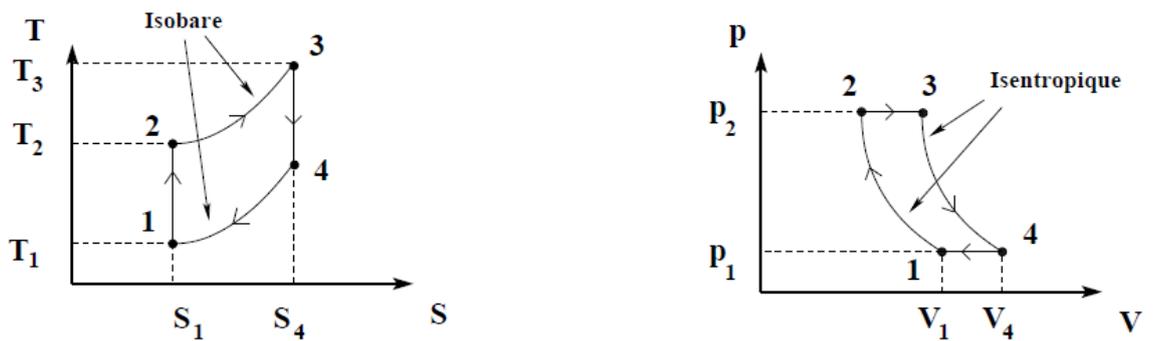


FIGURE 9.25 – Cycle de Brayton d'un moteur dans les diagrammes (T, S) et (p, V)

d'après le 1^{er} principe. Si l'on suppose que le gaz est un gaz parfait, on a :

$$Q_C = \Delta H_{2 \rightarrow 3} = C_p(T_3 - T_2) > 0 \quad \text{et} \quad Q_F = \Delta H_{4 \rightarrow 1} = C_p(T_1 - T_4) < 0$$

d'où l'efficacité du cycle :

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont des isentropiques donc :

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1-1/\gamma} \quad \text{et} \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{p_3}{p_4}\right)^{1-1/\gamma} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1-1/\gamma}$$

d'après (4.26). On en déduit que :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3}$$

De plus, on a :

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} = \frac{T_1}{T_2}$$