Chapitre 5

Second principe de la thermodynamique Entropie Machines thermiques

Chapitre 5 – Second principe, entropie & machines thermiques Plan

I. Second principe de la thermodynamique – L'entropie

- I.1. Introduction
- I.2. Phénomènes irréversibles
- I.3. Entropie
- I.4. Calcul de la variation d'entropie lors d'une transformation irréversible
- I.5. Thermostats ou Sources de chaleur
- I.6. Entropie d'une système isolé : inégalité de Clausius

II. Les machines thermiques

- II.1. Définitions & propriétés
- II.2. Machines thermiques monothermes énoncé de Kelvin
- II.3. Machines thermiques dithermes
- II.4. Moteur ditherme
- II.5. Le cycle de Carnot : moteur ditherme idéal (1824)
- II.6. Récepteur ditherme

A retenir

I.1. Introduction

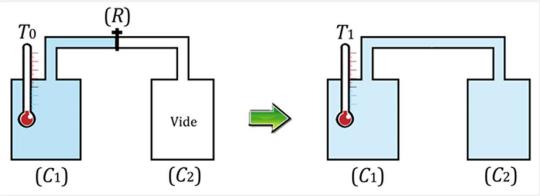
✓ Le 1^{er} principe est un bilan d'énergie. Il ne prévoit en aucun cas le sens d'évolution d'une transformation.

- → Nécessité de préciser ce sens d'évolution spontanée
- ⇒ Entropie (2nd principe) donne la flèche du temps, du passé vers le futur. Elle permet de définir le principe d'évolution.

I.2. Phénomènes irréversibles

• Exemple 1 : détente de Joule-Gay-Lussac

La détente de Joule - Gay Lussac est un dispositif expérimental permettant de discriminer si un gaz obéit ou non à la première loi de Joule (c'est-à-dire s'il satisfait au modèle du gaz parfait), en vérifiant si l'énergie interne de ce gaz ne dépend que de la température. Dans la détente de Joule - Gay Lussac, un récipient C_1 de volume V_1 , contenant initialement le gaz à la température C_1 , est mis en communication à l'aide d'un robinet avec un autre récipient C_2 de volume C_2 . Le récipient C_2 est initialement vide. Les parois des deux récipients sont supposées rigides et parfaitement athermanes.



Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz s'engouffre dans le récipient C_2 et, au bout de quelques instants, la pression du gaz se stabilise : l'équilibre thermodynamique est de nouveau atteint. On note T_2 la température du gaz dans ce nouvel état d'équilibre thermodynamique. Expérimentalement, on mesure qu'au cours de cette détente, la plupart des gaz se refroidissent $T_2 < T_1$, mais cet effet demeure toujours très faible.

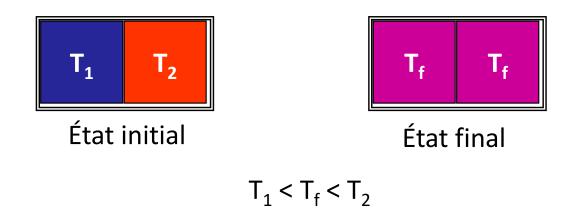
Détente dans le vide $\Rightarrow \Delta U = 0$

A partir de l'état final, on ne peut revenir spontanément vers l'état initial

⇒ phénomène irréversible

I.2. Phénomènes irréversibles

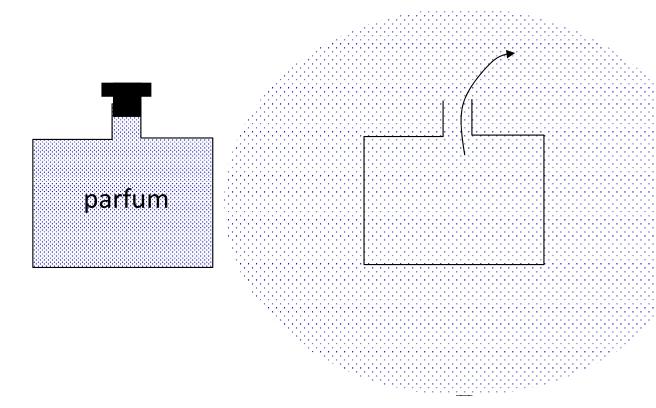
• Exemple 2 : deux solides de température respective T₁ et T₂, isolés de l'extérieur



Transfert thermique \Rightarrow phénomène irréversible

I.2. Phénomènes irréversibles

Exemple 3 : diffusion moléculaire



Les particules de parfum diffusent et se dispersent dans l'atmosphère

⇒ phénomène irréversible

I.2. Phénomènes irréversibles

• Causes d'irréversibilité :

Forces de frottement visqueux ou solide :
 transformation du travail en énergie interne ou en chaleur

Non uniformité des grandeurs intensives dans le système :

Exemple : densité de particules

température

pression

I. Second principe de la thermodynamique - Entropie I.3. Entropie

Le second principe introduit la fonction d'état extensive S, appelée entropie.

Pour une système fermé quelconque, la variation élémentaire d'entropie entre 2 instants t et t+dt s'écrit :

 $dS = \delta S_{\text{\'echange}} + \delta S_{\text{cr\'eation}}$

 $\delta S_{\acute{e}change}$: variation externe d'entropie (entropie reçue par le système du milieu extérieur). Elle est liée à la chaleur reçue par le système :

$$\delta S_{\text{\'e}change} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

 T_{ext} est la température du milieu extérieur au moment où le système en reçoit la quantité de chaleur δQ

 $\delta S_{création}$: création d'entropie : variation interne d'entropie due au caractère irréversible de l'évolution

$$\delta S_{cr\acute{e}ation} \geq 0 \quad \begin{cases} \delta S_{cr\acute{e}ation} > 0 : \text{ \'evolution irr\'eversible : donne la flèche du temps} \\ \delta S_{cr\'{e}ation} = 0 : \text{\'evolution r\'eversible} \end{cases}$$

I. Second principe de la thermodynamique - Entropie I.3. Entropie

$$dS = \delta S_{\acute{e}change} + \delta S_{cr\acute{e}ation}$$

$$\delta S_{\text{\'e}change} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

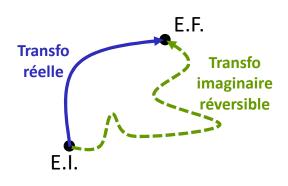
$$\delta S_{cr\acute{e}ation} \geq 0 \quad \begin{cases} \delta S_{cr\acute{e}ation} > 0 : \text{ \'evolution irr\'eversible} \\ \delta S_{cr\acute{e}ation} = 0 : \text{\'evolution r\'eversible} \end{cases}$$

Remarques:

- Une transformation adiabatique **et** réversible est isentropique (S = cste)
- ATTENTION: la réciproque n'est pas vraie puisqu'en particulier toute transformation cyclique est isentropique
- S dépendra de P, T, U... mais pas des paramètres du mouvement macroscopique puisque c'est le travail et pas le transfert thermique qui les fait varier
- $S_{création}$ est toujours positive ou nulle (nulle si la transformation est réversible). En revanche $S_{\acute{e}change}$ peut être positive ou négative
- Il peut y avoir création de *S*, il ne s'agit donc pas d'une grandeur conservative.
- Si la transformation est réversible, on a nécessairement $T = T_{ext}$ puisque à chaque instant on a équilibre thermique.

I.4. Calcul de la variation d'entropie lors d'une transformation irréversible

- Si la transformation est irréversible, le calcul de ΔS n'est pas direct puisque nous n'avons pas d'expression pour $S_{création}$
- L'entropie S est une fonction d'état, sa variation ΔS est donc indépendante du chemin suivi.
- Nous pouvons donc imaginer une transformation réversible joignant le même état initial (E.I.) et le même état final (E.F.)



$$S$$
 fonction d'état $\Rightarrow \Delta S = \Delta S_{r\'eelle} = \Delta S_{r\'ev} = \int \frac{\delta Q_{r\'ev}}{T}$

Attention: Les caractéristiques de la transformation réelle (isotherme, isobare, ...) ne sont pas applicables à la transformation imaginaire.

C'est seulement dans le cas d'une transformation réversible que l'on est en droit de remplacer T_{ext} par la température T du système

• La transformation réelle est-elle réversible ou irréversible ?

$$\Delta S = \Delta S_{r\acute{e}elle} = \Delta S_{r\acute{e}v} \Rightarrow \int \frac{\delta Q_{r\acute{e}elle}}{T_{ext}} + S_{cr\acute{e}ation_{r\acute{e}elle}} = \int \frac{\delta Q_{r\acute{e}v}}{T}$$

$$S_{cr\acute{e}ation_{r\acute{e}elle}} = \int \frac{\delta Q_{r\acute{e}v}}{T} - \int \frac{\delta Q_{r\acute{e}elle}}{T_{ext}} \ \Rightarrow \ \begin{cases} S_{cr\acute{e}ation_{r\acute{e}elle}} > 0 \ \rightarrow \ \text{irr\'eversible} \\ S_{cr\acute{e}ation_{r\acute{e}elle}} = 0 \ \rightarrow \ \text{r\'eversible} \\ S_{cr\acute{e}ation_{r\acute{e}elle}} < 0 \ \rightarrow \ \text{impossible} \end{cases}$$

I.4. Thermostat ou source de chaleur

Définition:

Un thermostat, ou "source de chaleur" est un système modèle toujours à l'équilibre thermodynamique interne à une température constante T_0 , n'échangeant aucun travail et capable d'échanger de la chaleur sans que sa température ne varie.

Pour un tel système tout transfert thermique est réversible :

si Q_0 est la chaleur qu'il reçoit, sa variation d'entropie est : $\Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0}$

Remarque: un système réel s'approche d'autant mieux d'une source de chaleur que sa température est élevée (par exemple lorsqu'il est très grand)

Transformation monotherme : le système évolue en échangeant de la chaleur avec un seul thermostat

$$\Delta S \ge \frac{Q}{T_0}$$

- $\Delta S \geq \frac{Q}{T_0} \qquad \begin{tabular}{ll} \bullet & Q \mbox{ la chaleur reçue par le système } (Q=-Q_0) \\ \bullet & T_0 \mbox{ la température du thermostat} \\ \bullet & T_0 \mbox{ la tem$

 - Egalité si réversible

Transformation polytherme: N sources de chaleur

$$\Delta S \ge \frac{Q_1}{T_2} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots$$

Ici également égalité si et seulement si tous les échanges sont réversibles. Dans ce cas le système doit être en équilibre avec chaque source (c.a.d. $T = T_i$) à l'étape de la transformation où il échange de la chaleur avec celle-ci.

I.5. Entropie d'un système isolé ; Inégalité de Clausius

Système isolé :

$$\delta Q = 0 \implies \delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} = 0$$

$$\Rightarrow dS_{isol\acute{e}} = \delta S_{cr\acute{e}ation} \ge 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{isol\acute{e}} = S_{cr\acute{e}ation} \ge 0$$

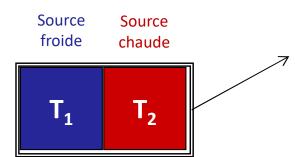
L'entropie d'un système fermé et isolé ne peut qu'augmenter.

L'état d'équilibre d'un tel système est donc atteint lorsque son entropie ne peut plus augmenter c'est-à-dire lorsqu'elle atteint un maximum.

I.5. Entropie d'un système isolé ; Inégalité de Clausius

Enoncé de Clausius :

Il n'existe par de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude



Système isolé : $dU = \delta W + \delta Q = 0$

U extensive : $dU = dU_C + dU_F = \delta Q_C + \delta Q_F$

$$\Rightarrow \delta Q_C = -\delta Q_F$$

Rappel : une "source de chaleur" est une système modèle n'échangeant aucun travail et capable d'échanger de manière réversible de la chaleur sans que sa température ne varie.

$$dS_{isol\acute{e}} = \delta S_{cr\acute{e}ation} \geq 0 \ \text{ or } \textbf{S} \ \textbf{extensive}: \ dS = dS_C + dS_F = \frac{\delta Q_C}{T_C} + \frac{\delta Q_F}{T_F} = \delta Q_C \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_F}\right) \geq 0$$

$$\text{Or } T_C > T_F \ \Rightarrow \frac{1}{T_C} < \frac{1}{T_F} \Rightarrow \frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_F} < 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \delta Q_C \leq 0 \\ \delta Q_F \geq 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{array}{c} \text{Le corps le plus chaud ne peut que céder} \\ \text{de la chaleur au corps le plus froid} \end{cases}$$

I.6. Première identité thermodynamique

Soit une transformation réversible où seules les forces de pression travaillent. On a alors :

$$\begin{cases} dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = \delta Q_{rev} - PdV \\ dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \end{cases}$$

Soit:

Première identité thermodynamique

$$dU = TdS - PdV$$
 ou $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$

Cette relation ne fait intervenir que des paramètres d'état et des fonctions d'état, elle reste donc valable indépendamment du caractère réversible ou non de la transformation

II.1. Définition et propriétés

Les machines thermiques désignent tous les dispositifs destinés à réaliser des transferts d'énergie, quelque soit leur nature, travail ou transfert thermique (propulsion automobiles ou avions, réfrigérateurs, climatiseur, pompes à chaleur...). Une machine étant destinée à fonctionner aussi longtemps que souhaité, sont fonctionnement doit reposer sur une cycle. Nous pouvons ainsi définir :

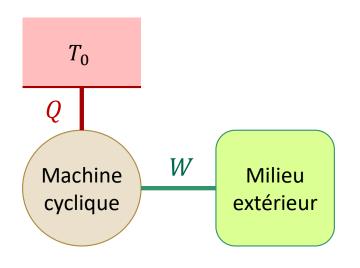
Une machine thermique est un mécanisme qui fait subir à un fluide des transformations cycliques au cours desquelles le fluide échange avec l'extérieur de l'énergie sous forme de travail et de chaleur.

Sur un cycle, la variation de toute fonction d'état est nulle :

$$\begin{cases} \Delta U_{cycle} = \mathbf{0} \\ \Delta S_{cycle} = \mathbf{0} \end{cases}$$

II.2. Machines thermiques monothermes – énoncé de Kelvin

Dans une machine cyclique monotherme, un système thermodynamique fermé décrit une évolution cyclique en recevant algébriquement au cours de chaque cycle un travail W et de la chaleur Q en provenance d'une seule source de chaleur :



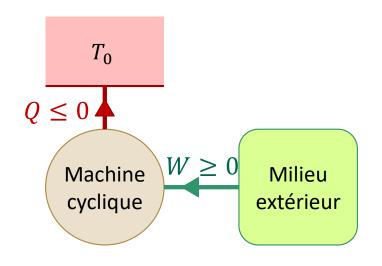
• Bilan énergétique et entropique après un cycle :

$$\begin{cases} \Delta U_{cycle} = 0 = W + Q & \Leftrightarrow W = -Q \\ \Delta S_{cycle} = 0 = \frac{Q}{T_0} + S_{création} & \Leftrightarrow Q = -T_0 S_{création} \end{cases}$$

$$\text{Or } T_0 > 0 \text{ et } S_{création} \ge 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} Q \le 0 \\ W > 0 \end{cases}$$

II.2. Machines thermiques monothermes – énoncé de Kelvin



Énoncé de Kelvin :

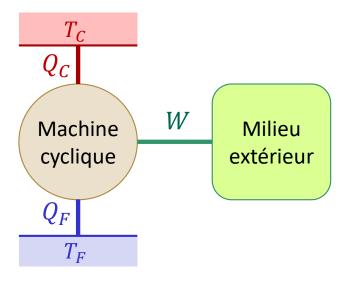
Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut que recevoir du traval et fournir de la chaleur. Un moteur (fourni du travail au milieu extérieur) monoterme est impossible.

• Exemple:

Un radiateur électrique est une machine réceptrice monotherme : il reçoit du travail sous forme électrique et le restitue par transfert thermique à la pièce qu'il doit chauffer.

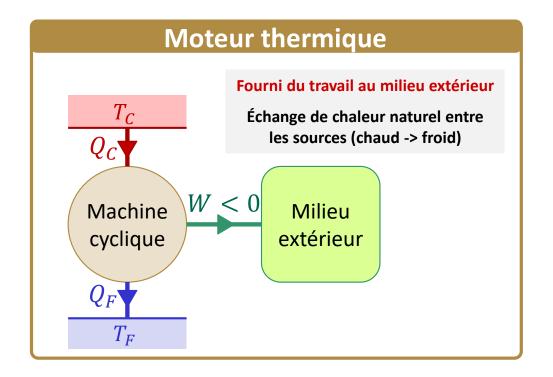
II.3. Machines thermiques dithermes

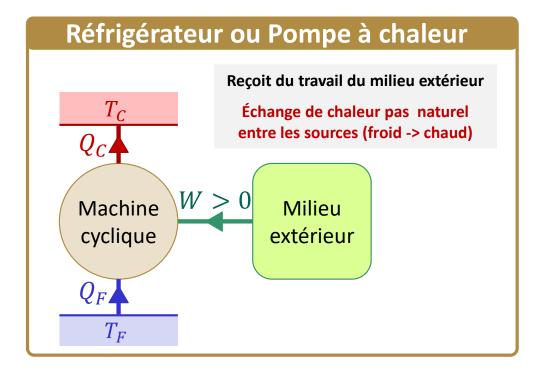
Dans une machine cyclique ditherme, un système thermodynamique fermé décrit une évolution cyclique en recevant algébriquement au cours de chaque cycle un travail W et de la chaleur en provenance de deux sources de chaleur, une source chaude (T_C) et une source froide $(T_F < T_C)$



II.3. Machines thermiques dithermes

2 types de machines cycliques dithermes :

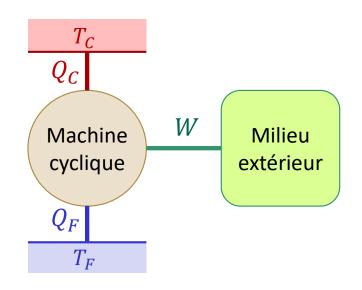


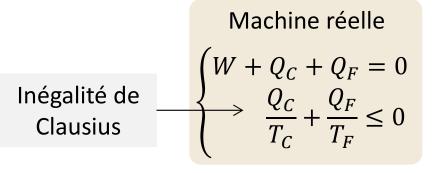


II.3. Machines thermiques dithermes

• Bilans énergétiques et entropiques après un cycle:

$$\begin{cases} \Delta U_{cycle} = 0 \\ \Delta S_{cycle} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S_{création} = 0$$





Machine réversible
$$\begin{cases} W + Q_C + Q_F = 0 \\ \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0 \end{cases}$$
 Egalité de Clausius

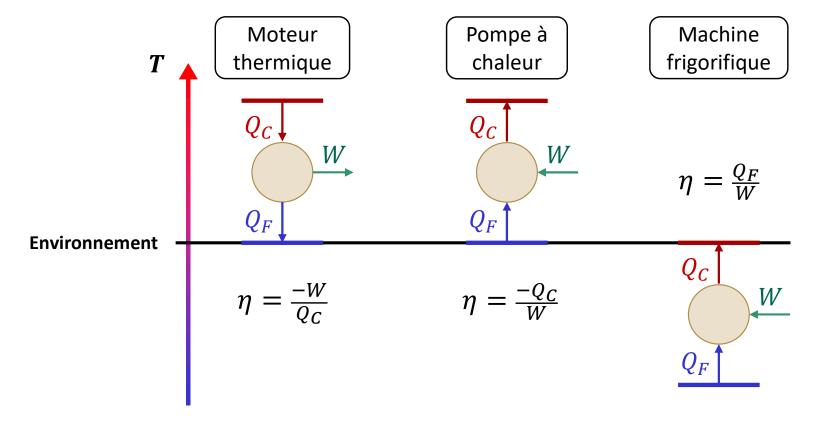
II.3. Machines thermiques dithermes

• Efficacité et rendement :

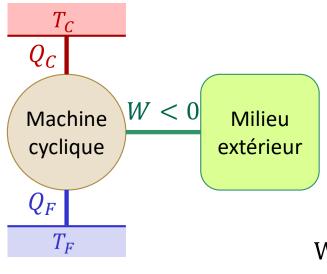
Efficacité :
$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie payante}}$$

Rendement :
$$r = \frac{\eta}{\eta_{max}}$$

2 schémas de principe pour 3 types de machine thermique :



II.4. Moteur ditherme



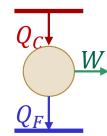
$$\begin{cases} W + Q_C + Q_F = 0 \ (1) \\ \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \le 0 \ (2) \end{cases}$$
$$(1) \Longrightarrow W = -Q_C - Q_F$$

Puisque l'on souhaite réaliser un moteur :

W < 0 et donc
$$-Q_C - Q_F < 0$$
 soit $-\frac{Q_C}{T_F} - \frac{Q_F}{T_F} < 0$ (3)

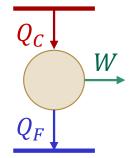
$$(2) + (3) \Rightarrow Q_C \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_F}\right) < 0 \quad \text{or } T_C > T_F \quad \Rightarrow \frac{1}{T_C} < \frac{1}{T_F} \Rightarrow \frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_F} < 0$$

$$\Longrightarrow Q_{\mathcal{C}} > 0$$
 et donc $Q_{\mathcal{C}} > 0$



Conclusion: pour qu'une machine thermique ditherme soit un moteur et donc fournisse du travail au milieu extérieur, il faut nécessairement qu'elle prélève de la chaleur à une source chaude pour en céder à une source froide

II.4. Moteur ditherme



$$\begin{cases} \Delta U_{cycle} = W + Q_C + Q_F = 0 \\ \Delta S_{cycle} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S_{création} = 0 \ (2) \end{cases}$$

Efficacité :
$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie payante}} = \frac{-W}{Q_C}$$

$$(1) \Longrightarrow -W = Q_C + Q_F \Longrightarrow \eta = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

$$(2) \Longrightarrow \frac{Q_F}{T_F} = -\frac{Q_C}{T_C} - S_{création} \Longrightarrow \frac{Q_F}{Q_C} = -\frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F}{Q_C} S_{création}$$

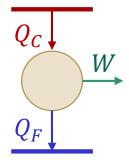
Donc:
$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F}{Q_C} S_{création}$$
 avec $T_F > 0$, $Q_C > 0$ et $S_{création} \ge 0$

$$\eta \leq \eta_{max} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Rendement :
$$r=rac{\eta}{\eta_{max}} < 1$$

Théorème de Carnot: Tous les moteurs dithermes réversibles ont la même efficacité qui ne dépend que des températures des sources. Cette efficacité des moteurs réversibles est l'efficacité maximale de tout moteur ditherme.

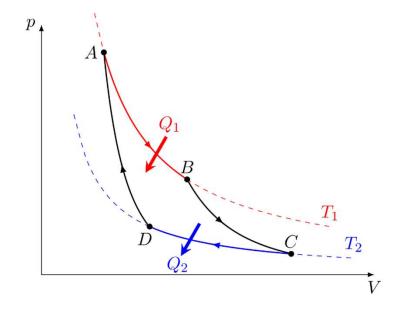
II.5. Le cycle de Carnot : moteur ditherme idéal (1824)

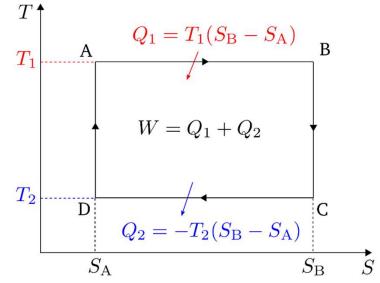


Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur ditherme, constitué de quatre processus réversibles :

- 2 isothermes réversibles (une détente et une compression)
- 2 adiabatiques réversibles (une détente et une compression)

Voir TD4 – exercice 1 pour les bilans énergétiques et entropiques

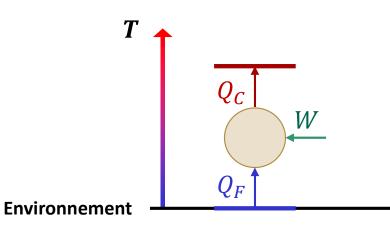




Lorsque les transformations sont réversibles, le diagramme (T,S) permet d'accéder aux échanges de chaleur à partir de l'aire sous la courbe

II.6. Récepteur ditherme

Pompe à chaleur :



$$\begin{cases} \Delta U_{cycle} = W + Q_C + Q_F = 0 \\ \Delta S_{cycle} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S_{création} = 0 \ (2) \end{cases}$$

Efficacité :
$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie payante}} = \frac{-Q_C}{W}$$

$$(1) \Longrightarrow W = -Q_C - Q_F \Longrightarrow \eta = \frac{Q_C}{Q_C + Q_F} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}}$$

$$(2) \Longrightarrow \frac{Q_F}{T_F} = -\frac{Q_C}{T_C} - S_{création} \Longrightarrow \frac{Q_F}{Q_C} = -\frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F}{Q_C} S_{création}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F}{Q_C} S_{création}}$$

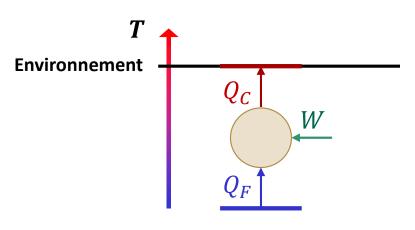
$$\eta_{max} = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C}}$$

Exemple: Chauffer une maison en hiver grâce à une PAC

$$T_F = 263K$$
; $T_F = 293K$
 $\eta_{max} = 9,77$

Comparé au chauffage électrique dans lequel toute la puissance électrique dépensée est transformée en chaleur par effet Joule, ici, pour une même puissance électrique dépensée, l'apport de chaleur est 10 fois plus élevé (efficacité réelle plus faible et coût de l'installation élevé)

II.6. Récepteur ditherme



Machine frigorifique (réfrigérateur, climatisation....):
$$\begin{cases} \Delta U_{cycle} = W + Q_C + Q_F = 0 \\ \Delta S_{cycle} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S_{création} = 0 \ (2) \end{cases}$$

Efficacité :
$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie payante}} = \frac{Q_F}{W}$$

$$(1) \Rightarrow W = -Q_C - Q_F \Rightarrow \eta = \frac{Q_F}{Q_C + Q_F} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_C}{Q_F}}$$

$$(2) \Rightarrow \frac{Q_C}{T_C} = -\frac{Q_F}{T_F} - S_{création} \Rightarrow \frac{Q_C}{Q_F} = -\frac{T_C}{T_F} - \frac{T_C}{Q_F} S_{création}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{-1}{1 - \frac{T_C}{T_E} - \frac{T_C}{O_E} S_{création}}$$

$$\eta_{max} = \frac{-1}{1 - \frac{T_C}{T_F}}$$

Chapitre 5 – Second principe de la thermodynamique & Machines thermiques

Transformation élémentaire

Transformation entre les états (1) et (2)

L'entropie S est une fonction d'état extensive

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$
$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c$$

$$\Delta S = \int_{1}^{2} dS = S_{2} - S_{1} = S_{e} + S_{c}$$

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T_{ext}} + S_{c} \text{ avec} \begin{cases} \text{réversible} : S_{c} = 0 \text{ et } T_{ext} = T \\ \text{irréversible} : S_{c} > 0 \end{cases}$$

Première identité thermodynamique

$$dU = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

 $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$ valable quelle que soit la nature de la transformation

La transformation est-elle réversible ou irréversible ?

$$S$$
 fonction d'état $\Rightarrow \Delta S = \Delta S_{r\'eelle} = \Delta S_{r\'ev}$

$$S_{c_{r\acute{e}elle}} = \int \frac{\delta Q_{r\acute{e}v}}{T} - \int \frac{\delta Q_{r\acute{e}elle}}{T} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} S_{c_{r\acute{e}elle}} > 0 \quad \to \quad \text{irr\'eversible} \\ S_{c_{r\acute{e}elle}} = 0 \quad \to \quad \text{r\'eversible} \\ S_{c_{r\acute{e}elle}} < 0 \quad \to \quad \text{impossible} \end{cases}$$

Machine thermique

$$\begin{cases} \Delta U_{cycle} = 0 = W_{cycle} + \sum Q_i \\ \Delta S_{cycle} = 0 = \sum \frac{Q_i}{T_i} + S_{création} \end{cases}$$
 Efficacité ou rendemen
$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie payante}}$$

Efficacité ou rendement

$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie payante}}$$

Cycle de Carnot (machine idéale ditherme)

2 adiabatiques réversibles

2 isothermes réversibles

Rendement du moteur

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Machine thermique ditherme

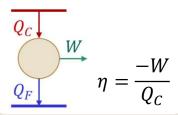
Machine réelle

$$\begin{cases} W + Q_C + Q_F = 0 \\ \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \end{cases}$$
 Inégalité de Clausius

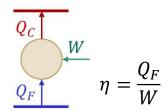
Machine réversible

$$\begin{cases} W + Q_C + Q_F = 0 \\ \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \le 0 \\ \text{Inégalité de Clausius} \end{cases} \begin{cases} W + Q_C + Q_F = 0 \\ \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0 \\ \text{Egalité de Clausius} \end{cases}$$

Moteur



Machine frigorifique



Pompe à chaleur

