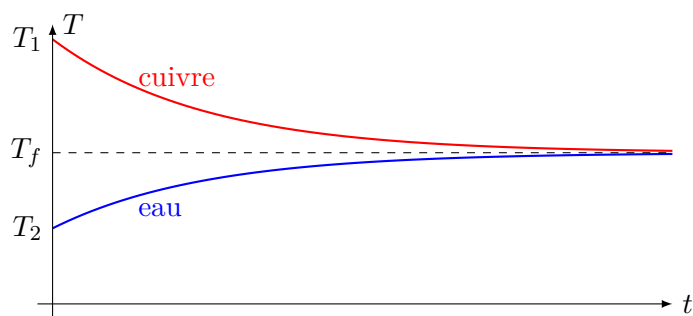


## 1 L'entropie

### 1.1 Irréversibilité

On place un bloc de cuivre chaud dans de l'eau. L'évolution de température a cette allure :

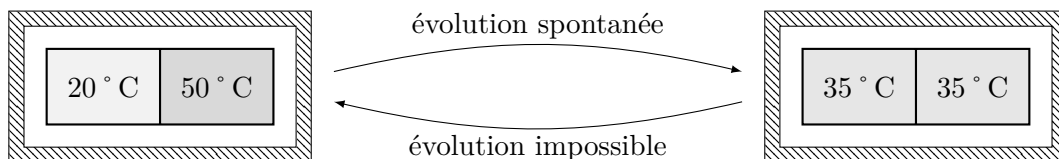


**Comment calculer  $T_f$  ?** On utilise le premier principe. On écrit :

$$\Delta H = m_e c_{\text{eau}} (T_f - T_2) m_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}} (T_f - T_1)$$

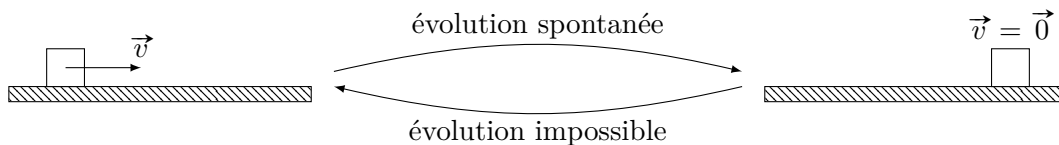
Puis, si le calorimètre est idéal,  $Q = 0$  donc, comme la transformation est monobare  $\Delta H = 0$  : on en déduit  $T_f$ .

**Problème :** on n'a pas démontré que la température  $T_f$  était la même pour les deux. C'est une observation expérimentale.



Une transformation entre deux états thermodynamique est irréversible si le « film passé à l'envers » décrit une évolution physiquement impossible.

On observe également l'irréversibilité en mécanique : si on lance un objet sur une table, il s'arrête à cause des frottements solides. On n'observe jamais la mise en mouvement spontanée d'un objet sur une table.



**Le billard :** une collision entre deux boules de billard est réversible (si on passe le film à l'envers, ça reste crédible). Lorsque que l'on casse le jeu avec 10 boules, le film passé à l'envers n'est pas crédible, les mouvements sont irréversibles.

## Causes de l'irréversibilité en thermodynamique :

- ▷ des inhomogénéités de température, de pression, etc.
- ▷ les frottements en mécanique ;
- ▷ les réactions chimiques.

**Objectif :** Donner des critères quantitatifs permettant de prédire l'irréversibilité d'une transformation thermodynamique.

## 1.2 Second principe de la thermodynamique

**Second principe de la thermodynamique.** On postule l'existence d'une **fonction d'état**, nommée entropie, notée  $S$  telle que :

▷  $S$  est extensive, et s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$  ;

▷ L'entropie ne se conserve pas :

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$

— l'entropie échangée est :

$$S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_e}$$

lorsque le système est en contact avec un thermostat à la température  $T_e$  ;

— l'entropie créée est positive strictement si la transformation est **irréversible** ou nulle sinon :

$$S_{\text{créée}} \geq 0$$

L'entropie est une quantité physique qui quantifie le manque d'information sur un système. On dit souvent qu'elle représente le désordre.

### Quelques cas particuliers

▷ Cas d'une transformation cyclique :  $S$  est une fonction d'état, donc sur un cycle :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0$$

Or  $S_{\text{créée}} \geq 0$  donc :

$$S_{\text{échangée}} \leq 0$$

▷ Cas d'un système isolé : pour un système isolé,  $Q = 0$  donc  $S_{\text{échangée}} = 0$ .

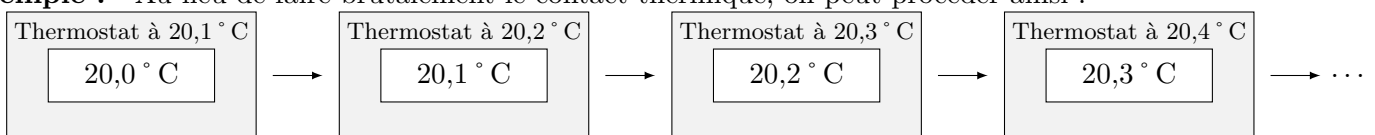
$$\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé ne peut que croître. Si la transformation est réversible, alors  $\Delta S = 0$ .

## 1.3 Comment réaliser une transformation réversible ?

Une transformation est réversible si elle est quasi-statique et que l'on peut en inverser le sens.

**Exemple :** Au lieu de faire brutalement le contact thermique, on peut procéder ainsi :



Nous démontrerons en TD qu'en procédant ainsi, l'entropie créée tend vers 0 : pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'elle soit effectuée assez lentement.

## 1.4 Interprétation statistique de l'entropie

L'entropie est une grandeur dont l'intérêt émerge du fait du grand nombre d'élément.

**Formule de Boltzmann :**

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

où  $\Omega$  désigne le nombre de configurations accessibles.

Par exemple, considérons 4 particules dans une enceinte fermée. Pour en placer 2 dans la moitié gauche et 2 dans l'autre moitié, il y a  $\binom{4}{2} = 6$  possibilités sur 16 au total (37,5%). Pour en placer 1 à gauche et 3 à droite, il y a 4 possibilités sur 16 (25%).

Considérons 20 particules. Pour en placer 10 du côté gauche et 10 du côté droit, il y a  $\binom{20}{10} = 184\,756$  possibilités (17,6%). Pour en placer 5 à gauche et 15 à droite, il y a 15 504 possibilités (1,5%).

Plus le nombre de particules est élevé, plus on tend à avoir l'homogénéité car celle-ci correspond à un plus grand nombre de configurations possibles.

## 1.5 Expressions de l'entropie

Il n'est pas demandé de connaître ces formules (il faut savoir utiliser les formules fournies).

### 1.5.1 Phases condensées

La variation d'entropie lors d'une transformation pour une phase condensée est :

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

$T_f$  est la température finale et  $T_i$  la température initiale (en K),  $c$  la capacité thermique massique et  $m$  la masse.



#### **Application** Mélange dans un calorimètre

On mélange 300 g d'eau à  $T_{1i} = 50^\circ \text{C}$  et 300 g d'eau à  $T_{2i} = 20^\circ \text{C}$ . On suppose le calorimètre parfaitement calorifugé et on néglige pour simplifier sa capacité calorifique.

La variation d'entropie du système est :

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_2}{T_{2i}}\right) + mc \ln\left(\frac{T_1}{T_{1i}}\right)$$

Or, si on néglige la capacité thermique du calorimètre :

$$\Delta H = mc_{\text{eau}}(T_2 - T_{2i}) + mc_{\text{eau}}(T_1 - T_{1i})$$

Si le calorimètre est isolé,  $Q = 0$  donc  $\Delta H = 0$  donc :

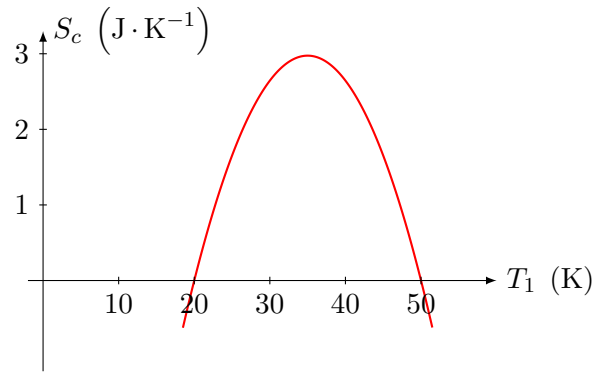
$$T_2 = T_{2i} + T_{1i} - T_1$$

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_{2i} + T_{1i} - T_1}{T_{2i}}\right) + mc \ln\left(\frac{T_1}{T_{1i}}\right)$$

Si le calorimètre est isolé,  $Q = 0$  donc  $S_e = 0$  :

$$S_c = mc \ln\left(\frac{T_{2i} + T_{1i} - T_1}{T_{2i}}\right) + mc \ln\left(\frac{T_1}{T_{1i}}\right)$$

Représentons  $S_c$  en fonction de  $T_1$  :



La température d'équilibre  $T_f = 35^\circ$  correspond au maximum de  $S_c$ .

### 1.5.2 Gaz parfait

La variation d'entropie lors d'une transformation pour un gaz parfait de  $(P_i, V_i, T_i)$  à  $(P_f, V_f, T_f)$  est :

$$\Delta S = C_V \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S = C_P \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right)$$

$$\Delta S = C_V \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right) + C_P \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

Une transformation adiabatique et quasi-statique est réversible donc isentropique.

En effet :

- Une évolution adiabatique est telle que  $Q = 0$  donc  $S_e = 0$ .
- Une évolution réversible est telle que  $S_c = 0$ .

Soit :

$$\Delta S = S_e + S_c = 0$$

On peut démontrer les lois de Laplace avec les expressions ci-dessus. Par exemple :

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \left( \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right) + \frac{C_P}{C_V} \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \right) \\ &= C_V \left( \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right) + \gamma \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \right) \\ &= C_V \ln \left( \frac{P_f V_f^\gamma}{P_i V_i^\gamma} \right) \end{aligned}$$

Pour une transformation adiabatique et réversible,  $\Delta S = 0$  donc :

$$\frac{P_f V_f^\gamma}{P_i V_i^\gamma} = 1$$

C'est la loi de Laplace pour  $(P, V)$ . On peut retrouver les autres de façon analogue.

Les lois de Laplace s'applique pour une évolution **adiabatique** et **réversible** d'un **gaz parfait**.

## 2 Machines thermiques

### 2.1 Introduction

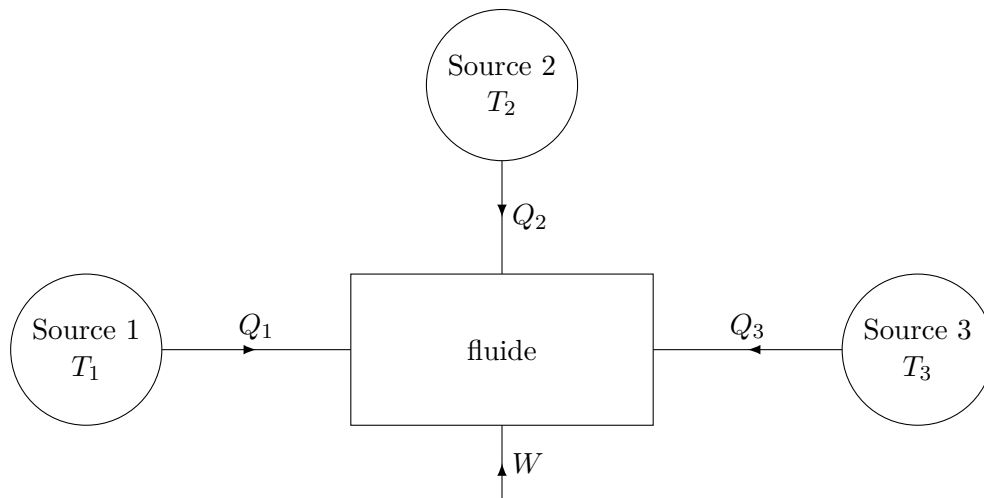
**Définition.** Une machine thermique est un dispositif qui fait subir à un fluide un cycle thermodynamique dans le but d'extraire du travail mécanique ou un transfert thermique.

#### Exemple

- L'eau subit un cycle dans une centrale thermique (charbon, gaz, fuel, nucléaire, biomasse, déchets) : elle reçoit un transfert thermique de la part du combustible ( $Q > 0$ ) et cède un travail à la turbine ( $W < 0$ ).
- Dans un moteur thermique, le mélange air+carburant joue ce rôle.
- Dans un réfrigérateur, un fluide frigorigène reçoit un transfert thermique de la part des aliments et un travail de la part du compresseur et cède un transfert thermique à l'extérieur.

Dans le cas où  $W_{\text{cycle}} < 0$  et  $Q_{\text{cycle}} > 0$ , le cycle est qualifié de **moteur**. Dans le cas contraire,  $W_{\text{cycle}} > 0$  et  $Q_{\text{cycle}} < 0$ , le cycle est qualifié de **récepteur**. C'est le cas des réfrigérateurs et des pompes à chaleur par exemple.

### 2.2 Principe général d'une machine thermique



**Premier principe de la thermodynamique** Sur un cycle :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

Donc :

$$W + Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_1 + Q_2 + Q_3 = -W$$

**Second principe de la thermodynamique** Sur un cycle :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0$$

Or :

$$S_{e,1} = \frac{Q_1}{T_1}, \dots \quad \Rightarrow \quad S_e = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3}$$

Or  $S_e \geq 0$  donc :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leq 0$$

Cette inégalité est appelée **inégalité de Clausius**. C'est une des formulations possible du second principe.

De façon générale, pour une machine en contact avec  $n$  sources de chaleurs, le premier principe implique que :

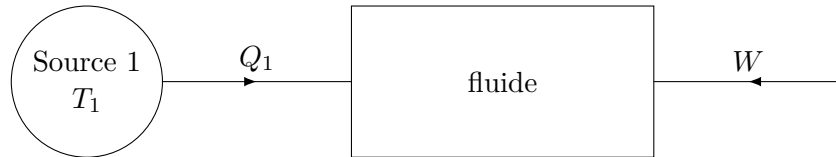
$$W + \sum_{i=1}^n Q_i = 0$$

Le second principe implique l'inégalité de Clausius :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

## 2.3 Première application : la machine monotherme

**Définition.** Une machine monotherme ne possède qu'une seule source de température.



L'inégalité de Clausius donne :

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq 0$$

Donc :

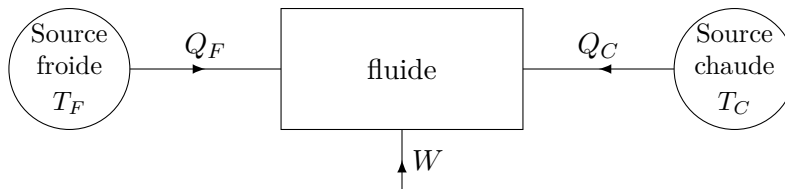
$$Q_1 \leq 0 \quad \text{donc} \quad W \geq 0$$

Il est impossible de réaliser un moteur monotherme.

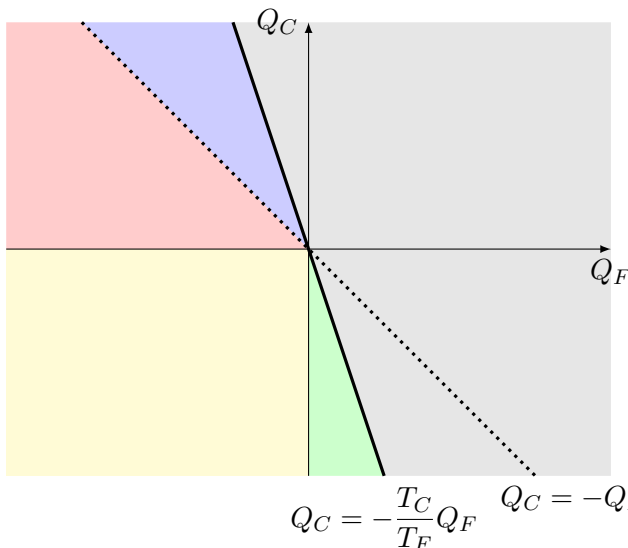
## 2.4 Les machines dithermes

### 2.4.1 Le diagramme de Raveau

C'est une visualisation permettant de voir les machines thermiques possibles.



Le diagramme de Raveau est une visualisation permettant de voir les machines thermiques possibles.



Premièrement :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad Q_C \leq -\frac{T_C}{T_F} Q_F$$

Les valeurs de  $Q_C$  et  $Q_F$  permises par le second principe sont sous la droite d'équation  $Q_C = -\frac{T_C}{T_F} Q_F$ .

Un cycle est moteur si le travail reçu par le fluide est négatif soit  $W < 0$  d'où  $Q_C + Q_F > 0$ .

$$Q_C > -Q_F$$

Les valeurs de  $Q_C$  et  $Q_F$  donnant un fonctionnement moteur sont au-dessus de la droite d'équation  $Q_C = -Q_F$ . Les autres sont des récepteurs.

On distingue alors plusieurs domaines possibles :

- ①  $Q_C > 0$ ,  $Q_F < 0$  et  $W < 0$  (bleu) : c'est le seul fonctionnement moteur possible. Pour un moteur ditherme, une partie de la chaleur cédée par la source chaude sera cédée à la source froide, et une fraction sera convertie en énergie mécanique.
- ②  $Q_C > 0$ ,  $Q_F < 0$  et  $W > 0$  (rouge) : c'est une machine peu utile : elle accélère le transfert thermique du chaud vers le froid.
- ③  $Q_C < 0$ ,  $Q_F < 0$  et  $W > 0$  (jaune) : c'est une machine peu utile : elle permet de chauffer la source froide et la source chaude à partir d'un travail (cela se rapproche de la machine monotherme).
- ④  $Q_C < 0$ ,  $Q_F > 0$  et  $W > 0$  (vert) : de la chaleur est prélevée à la source froide et est transférée à la source chaude. Cette inversion du sens normal du transfert thermique coûte un travail. C'est le domaine des réfrigérateurs et des pompes à chaleur.

## 2.5 Applications

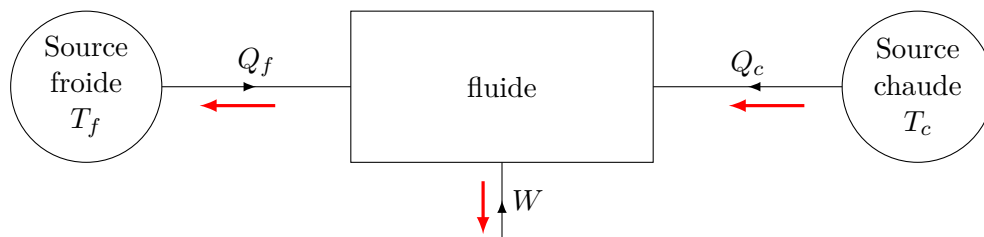
### 2.5.1 Moteur ditherme

C'est le domaine bleu du diagramme de Raveau :

$$Q_C > 0, Q_F < 0 \text{ et } W < 0$$

- Le transfert thermique fourni par la source chaude au fluide est positif;
- Le transfert thermique fourni par la source froide au fluide est négatif;
- Le travail mécanique fourni au fluide est négatif.

Le sens réel des échanges est indiqué en rouge, le sens conventionnel en noir.



Dans un moteur ditherme, le fluide reçoit un transfert thermique de la source chaude, en cède une partie à la source froide et convertit le reste en travail.

**Définition.** On appelle **efficacité thermodynamique** et on note  $e$  la grandeur :

$$e = \frac{\text{production}}{\text{dépense}}$$

Pour un moteur, ce que l'on veut obtenir est du travail mécanique, soit  $-W$  (vu que  $W$  est le travail reçu par le fluide). On « paye »  $Q_C$  donc :

$$e = \frac{-W}{Q_C}$$

Or  $-W = Q_C + Q_F$  donc :

$$e = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

Puis :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

Comme  $Q_C > 0$  :

$$\frac{Q_F}{Q_C} \leq -\frac{T_F}{T_C}$$

Donc :

$$e \leq 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Le **théorème de Carnot** indique que l'efficacité d'un moteur ditherme  $e$  est inférieure au rendement idéal de Carnot  $e_C$  :

$$e \leq e_C = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

où  $T_F$  est la température de la source froide et  $T_C$  la température de la source chaude. L'efficacité de Carnot  $e_C$  correspond au rendement idéal d'une machine réversible.

### Exemple

Pour  $T_C = 700$  K et  $T_F = 300$  K :

$$e_C = 0,6$$

En pratique, les rendements observés sont de 35-40 %. En effet, le rendement de Carnot est le meilleur rendement énergétique possible, mais correspond à des transformations réversibles donc assez lentes : la puissance fournie est faible. Un compromis est à trouver.

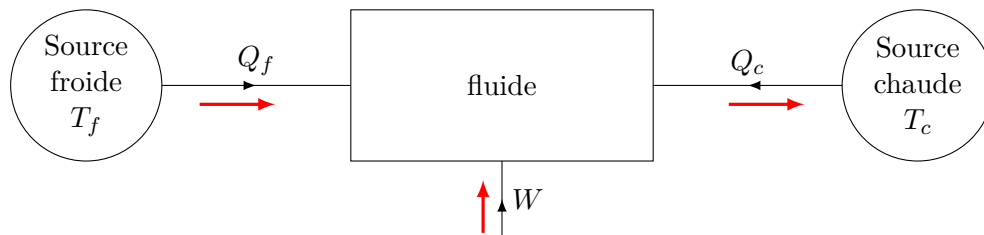
### 2.5.2 Réfrigérateur

C'est le domaine vert du diagramme de Raveau :

$$Q_C < 0, Q_F > 0 \text{ et } W > 0$$

- Le transfert thermique fourni par la source chaude au fluide est négatif ;
- Le transfert thermique fourni par la source froide au fluide est positif ;
- Le travail mécanique fourni au fluide est positif.

Un réfrigérateur inverse le sens spontané de l'échange thermique. Sur le schéma, le sens réel des échanges est indiqué en rouge, le sens conventionnel en noir.



Dans un réfrigérateur ditherme, le fluide reçoit un travail et un transfert thermique de la source froide, il cède la somme à la source chaude.

Pour un réfrigérateur, on veut prélever un transfert thermique aux aliments, donc à la source froide, ce qui nous intéresse est donc  $Q_F$ . On « paye »  $W$  donc :

$$e = \frac{Q_F}{W}$$

Donc :

$$e = -\frac{Q_F}{Q_F + Q_C} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_C}{Q_F}}$$

On peut là encore obtenir une limite à l'efficacité :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad Q_C \leq -\frac{T_C}{T_F} Q_F$$

Comme  $Q_F > 0$  :

$$\frac{Q_C}{Q_F} \leq -\frac{T_C}{T_F}$$



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

$$e \leq \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Le **théorème de Carnot** indique que l'efficacité d'un réfrigérateur ditherme  $e$  est inférieur à l'efficacité idéale de Carnot  $e_C$  :

$$e \leq e_C = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

où  $T_F$  est la température de la source froide et  $T_C$  la température de la source chaude. L'efficacité de Carnot  $e_C$  correspond au rendement idéal d'une machine réversible.

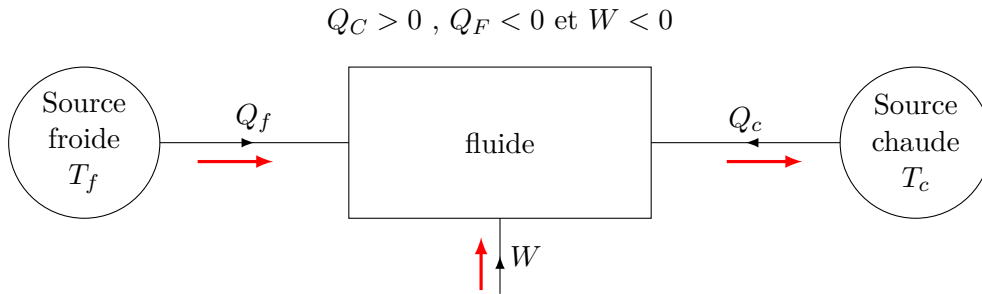
### Exemple

On peut prendre  $T_C = 298$  K et  $T_F = 278$  K donc :

$$e_C \approx 13$$

### 2.5.3 Pompe à chaleur

C'est le même domaine que pour le réfrigérateur :



L'efficacité thermodynamique d'une pompe à chaleur est (ce qui nous intéresse est le transfert thermique reçu par la source chaude, c'est-à-dire  $-Q_C$ , on paye un travail mécanique) :

$$e = \frac{-Q_C}{W}$$

Donc :

$$e = \frac{Q_C}{Q_F + Q_C} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}}$$

On peut là encore obtenir une limite à l'efficacité :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad Q_F \leq -\frac{T_F}{T_C} Q_C$$

Comme  $Q_C < 0$  :

$$\frac{Q_F}{Q_C} \geq -\frac{T_F}{T_C}$$

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

$$e \leq \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

Dans une pompe à chaleur, le fluide reçoit un travail et un transfert thermique de la source froide, il cède la somme à la source chaude. Le **théorème de Carnot** indique que l'efficacité d'une pompe à chaleur ditherme  $e$  est inférieur à l'efficacité idéale de Carnot  $e_C$  :

$$e \leq e_C = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

où  $T_F$  est la température de la source froide et  $T_C$  la température de la source chaude. L'efficacité de Carnot  $e_C$  correspond au rendement idéal d'une machine réversible.

### Exemple

On peut prendre  $T_C = 293$  K et  $T_F = 278$  K donc :

$$e_C \approx 20$$

L'intérêt d'une pompe à chaleur est qu'une partie de l'énergie servant à chauffer est prélevée dans l'environnement et ne nous coûte donc rien. L'efficacité d'une pompe à chaleur peut donc dépasser 1.

Elle est d'autant plus élevée que l'écart  $T_C - T_F$  est petit, donc que l'on chauffe peu ou qu'il fasse doux dehors.

## 2.6 Exemples de machines thermiques

On peut étudier les cycles réels en mesurant  $(P, V)$  en fonction du temps. On peut modéliser ces cycles par des transformations simples que nous avons déjà étudié. Même si les cycles idéaux sont assez éloignées des cycles réels, leur étude est utile pour mettre en évidence les facteurs influençant le rendement des moteurs.

### Exemples

- ▷ le moteur à explosion : modélisation par le cycle de Beau de Rochas (deux adiabatiques quasi-statique, deux isochores) : voir TD.
- ▷ le moteur diesel : (compression adiabatique, chauffage isobare, détente adiabatique, refroidissement isochore) : voir DM.
- ▷ le moteur de Stirling (deux isothermes, deux isochores).
- ▷ la turbine à gaz, modélisé par le cycle de Joule-Brayton (deux adiabatiques, deux isobares).

**Remarque.** Les réfrigérateurs et pompes à chaleur font intervenir des transformations thermodynamique sur des systèmes ouverts (du fluide entre et sort à tout moment de l'échangeur thermique par exemple).