

Second principe

Plan du cours

I Réversibilité	1
I.A Des critères qualitatifs.	1
I.B Un critère quantitatif : le second principe de la thermodynamique	2
I.C Irréversibilité et dégradation d'énergie	3
II Fonction d'état entropie	4
II.A Interprétation microscopique	4
II.B Expression pour une phase condensée idéale.	5
II.C Expressions pour un gaz parfait.	7
III Exemples de bilans entropiques	8
III.A Thermalisation.	8
III.B Comparaison entre deux compressions.	8
IV Conséquences pour les machines thermiques	9
IV.A Moteur ditherme.	9
IV.B Pompe à chaleur ditherme	10
IV.C Machine réfrigérante ditherme	11
IV.D Cycle de Carnot	13

 Résultat à connaître par cœur.

 Méthode à retenir, mais pas le résultat.

 Démonstration à savoir refaire.

 Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

Ce chapitre a pour objectif d'approfondir la notion de réversibilité d'une transformation thermodynamique, que nous avons rencontrée qualitativement, mais sans la formaliser de manière quantitative. Nous en verrons également des conséquences importantes pour le fonctionnement des machines thermiques.

I - Réversibilité

I.A - Des critères qualitatifs



Une transformation est dite **réversible** si un changement infime des paramètres extérieurs permet d'en inverser le sens en repassant par les mêmes états intermédiaires.



↪ critère « du film à l'envers » : si on filme la transformation et qu'on le regarde en partant de la fin, ce qu'on observe est crédible.

(R) Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'elle soit

- ▷ **mécaniquement réversible**, c'est-à-dire suffisamment lente pour que le système soit à tout moment en équilibre mécanique avec son environnement, ce qui implique qu'à tout instant la pression dans le système est uniforme et égale à la pression extérieure apparente, qui peut inclure toutes les forces exercées sur les parois du système, et pas seulement des forces de pression au sens strict ;
- ▷ **thermiquement réversible**, c'est-à-dire suffisamment lente pour que le système soit à tout moment en équilibre thermique avec son environnement, ce qui implique qu'à tout instant la température du système est uniforme et égale à la température extérieure.

(Q) On peut alors identifier un certain nombre de causes d'irréversibilité :

- ▷ inhomogénéités de température : un transfert thermique se fait naturellement « du chaud vers le froid » ;
- ▷ inhomogénéités de pression : les parois se déplacent naturellement vers les zones de basse pression ;
- ▷ inhomogénéités de concentration, qui tend à s'égaliser dans un liquide ;
- ▷ frottements : naturellement dans le sens opposé au mouvement ;
- ▷ effet Joule : la chaleur dissipée ne peut pas être transformée en travail électrique ;
- ▷ transformations chimiques ;
- ▷ etc.

I.B - Un critère quantitatif : le second principe de la thermodynamique

(R)

Second principe de la thermodynamique :

Il existe une fonction d'état S appelée **entropie**, additive et extensive, s'exprimant en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, dont les variations au cours d'une transformation d'un système fermé s'écrivent comme la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} \quad \text{ou} \quad dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}.$$

Il n'y a pas d'échange d'entropie par travail, mais seulement par transfert thermique. Lors d'une transformation monotherme au contact d'un thermostat à température T_{ext} ,

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \quad \text{ou} \quad \delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

L'entropie n'est pas une grandeur conservative : elle peut être créée mais pas détruite,

$$S_{\text{créée}} \geq 0 \quad \text{ou} \quad \delta S_{\text{créée}} \geq 0.$$

Les transformations réversibles sont celles qui se font sans création d'entropie.

- ▷ Qualitativement, le bilan d'entropie peut s'interpréter de la façon suivante :

$$\text{entropie finale} = \text{entropie initiale} + \text{entropie reçue} - \text{entropie cédée} + \text{entropie créée}$$

$$\text{entropie finale} - \text{entropie initiale} = \text{entropie reçue} - \text{entropie cédée} + \text{entropie créée}$$

$$\begin{array}{c} \text{variation} \\ \text{d'entropie} \end{array} = \begin{array}{c} \text{entropie} \\ \text{échangée} \end{array} + \text{entropie créée}$$

(R)

- ▷ **Attention !** L'entropie (tout court) est une fonction d'état, sa variation ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final, mais pas des détails de la transformation. En revanche, l'entropie échangée et l'entropie créée dépendent de la façon dont la transformation est réalisée. Cela se retrouve dans les notations.
- ▷ L'entropie échangée est liée au sens d'algébrisation du transfert thermique : en toute rigueur, l'entropie échangée est ici l'entropie algébrique reçue par le système par transfert thermique.
- ▷ On peut comprendre le lien entre création d'entropie et réversibilité : si une transformation crée de l'entropie, alors la transformation inverse, repassant par les mêmes états intermédiaires, détruirait de l'entropie ... ce qui est justement interdit par le second principe.

Application 1 : Quelques cas particuliers

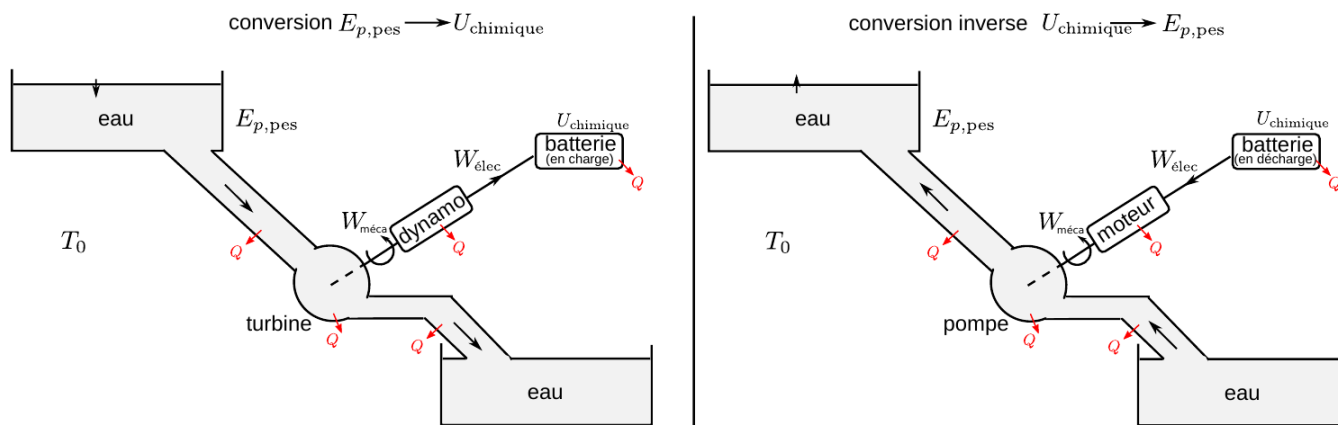
- 1 - Que dire de l'entropie d'un système isolé ?
- 2 - Que dire de l'entropie d'un système au cours d'une transformation adiabatique et réversible ?
- 3 - Peut-on réaliser une transformation *irréversible* au cours de laquelle l'entropie du système *diminue* ?

I.C - Irréversibilité et dégradation d'énergie

L'approche développée dans ce paragraphe est peu habituelle en CPGE, bien que couramment utilisée en école d'ingénieur et dans le champ de la thermodynamique industrielle. Elle me semble très intéressante pour mieux comprendre le sens physique de la création d'entropie, mais doit être maniée avec prudence, en particulier en concours.

Exemple : L'énergie potentielle de pesanteur de l'eau d'un lac d'altitude peut être convertie en énergie interne chimique, en la faisant s'écouler au travers d'un barrage et en chargeant une batterie avec l'électricité produite, voir figure 1. On peut récupérer cette énergie en alimentant une pompe avec la batterie pour faire remonter l'eau ... mais toutes les pertes thermiques, dues aux frottements ou à l'effet Joule, sont toujours vers l'environnement.

→ il faut davantage d'énergie pour faire remonter l'eau qu'il n'en a été gagné lors de sa descente, car une partie est **dissipée** dans l'environnement.



Source image : cours en ligne de Mickaël Melzani

Figure 1 – Dissipation d'énergie entre deux réservoirs d'eau.

⇒ **Généralisation :** Une partie de l'énergie est donc passée d'une forme où elle était convertible en travail mécanique à une forme où elle l'est moins : on parle alors de **dégradation de l'énergie**.



Une transformation irréversible est une transformation dans laquelle il y a dégradation d'énergie.

→ quand de l'entropie est créée, c'est que de l'énergie est « mal utilisée », c'est-à-dire dissipée dans l'environnement plutôt que récupérée sous forme de travail.

On peut alors relire les causes d'irréversibilité à la lumière du concept de dégradation de l'énergie :

- ▷ frottements : une partie de l'énergie mécanique est transférée sous forme thermique au milieu ambiant, où elle ne peut plus être récupérée.
- ▷ inhomogénéités de température : un transfert thermique d'une zone à T_{ch} vers une zone à $T_{fr} < T_{ch}$ dégrade de l'énergie.
 - comment aurait-on pu l'utiliser pour récupérer un travail ?

- ▷ effet Joule : idem.

Espace 1

La réversibilité est-elle le but ultime du thermodynamicien ?

Comment faire pour rendre une transformation réversible ?

Espace 2

Comment p.ex. refroidir un système rapidement ?

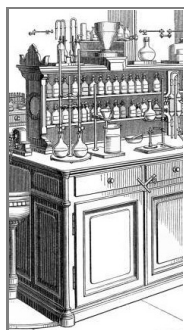
Espace 3



→ schématiquement, ce sont les inhomogénéités qui sont responsables de la vitesse à laquelle les transformations thermodynamiques ont lieu : il y a donc un compromis à trouver entre réversibilité, c'est-à-dire utilisation optimale de l'énergie, et vitesse des transformations, c'est-à-dire puissance fournie ou récupérée.

II - Fonction d'état entropie

II.A - Interprétation microscopique



Un peu d'histoire : Ludwig Boltzmann, né en 1844 à Vienne, est une figure centrale de la thermodynamique statistique. Il développe une approche novatrice reliant le comportement microscopique des atomes aux lois macroscopiques de la thermodynamique. Sa contribution majeure est l'interprétation statistique de l'entropie via la formule qui porte son nom, proposée en 1870 et dont la forme actuelle sera posée par Max Planck en 1901. Défenseur de l'atomisme malgré de fortes critiques, il souffre de troubles psychologiques et se suicide en 1906. Après sa mort, ses idées sont largement confirmées et reconnues, notamment grâce aux progrès expérimentaux validant l'existence des atomes, faisant de lui un pilier de la physique moderne.

II.A.1 - Formule de Boltzmann

Rappel : Un **micro-état** d'un système la donnée de la position et de la vitesse de toutes les molécules qui le constituent (description microscopique), alors qu'un **macro-état** est la donnée des variables d'état thermodynamiques permettant de le caractériser complètement (description macroscopique).



Formule de Boltzmann :

L'entropie d'un système thermodynamique isolé est donnée par

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω est le nombre de micro-états compatibles avec le macro-état du système
et $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la **constante de Boltzmann**.

Ainsi, plus l'entropie est élevée, moins on connaît le micro-état du système ... puisqu'il y a plus de « choix » possibles. L'entropie mesure donc le *manque d'informations* sur le micro-état apportées par la connaissance du macro-état. On dit couramment¹ que l'entropie « mesure le désordre » au sein du système : plus le système est ordonné à l'échelle microscopique (p.ex. un solide cristallin plutôt qu'un gaz), plus son entropie sera plus faible. Le fait que l'entropie d'un système isolé ne puisse qu'augmenter signifie qu'il évolue spontanément vers le macro-état le plus probable microscopiquement.

1. Mais je n'aime pas cette expression, que je trouve trompeuse.

II.A.2 - Sens de variation de l'entropie d'un système monophasé

▷ avec la quantité de matière n :



Espace 4

▷ avec le volume V :

Espace 5

▷ avec la température T :

Espace 6

▷ avec la pression P :

Espace 7

II.B - Expression pour une phase condensée idéale

L'objectif est d'exprimer la fonction d'état entropie S d'une phase condensée indilatable et incompressible en fonction de ses variables d'état.

Idée de la démonstration : établir une relation entre les variations infinitésimales d'entropie dS et celles des variables d'état, puis l'intégrer.

↪ comme il s'agit uniquement de grandeurs d'état, cette relation ne va pas dépendre des hypothèses faites sur la transformation sur laquelle on raisonne pour l'établir.

↪ on considère donc une transformation « pratique » du point de vue des calculs.

Première étape : identité thermodynamique (programme 2^e année, mais pas de MPSI)

Identité thermodynamique :

$$dU = T dS - P dV$$

Cette relation est toujours valable, quelle que soit la transformation considérée.

→ l'argument central sur sa validité systématique est qu'elle n'implique que des différentielles, c'est-à-dire des variations, insensibles aux détails des transformations.

Deuxième étape : particularisation au cas d'une phase condensée

L'entropie d'une phase condensée idéale ne dépend que de la température.

Au cours d'une transformation $I \rightarrow F$,

$$\Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I}.$$

La capacité thermique C étant extensive, S l'est aussi, et il s'agit bien d'une fonction croissante de la température, conformément à l'intuition microscopique.

Remarque : Pour obtenir l'expression de l'entropie dans un état quelconque, le raisonnement est analogue en partant d'un état initial de référence où l'entropie $S_{\text{réf}}$ et la température $T_{\text{réf}}$ sont supposées connues.

II.C - Expressions pour un gaz parfait

II.C.1 - Variation d'entropie d'un gaz parfait

L'entropie d'un gaz parfait dépend de deux variables d'état.

Au cours d'une transformation $I \rightarrow F$,

▸ en fonction des variables d'état (T, V) :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{V_F}{V_I},$$

▸ en fonction des variables d'état (T, P) :

$$\Delta S = nR \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I},$$

▸ en fonction des variables d'état (P, V) :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P_F}{P_I} + nR \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{V_F}{V_I}.$$

Ces expressions ne sont pas à connaître et sont données par l'énoncé lorsqu'elles sont utiles.

Quel que soit le jeu de variables choisi, on vérifie que S est toujours extensive, toujours une fonction croissante de V et de T ... et qu'il n'y a pas d'influence simple de la pression.

► Pour approfondir : Démontrons ces expressions. Pour un gaz parfait,

$$dU \underset{\text{IT}}{=} T dS - P dV \underset{\text{GP}}{=} C_V dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

En réorganisant et en utilisant l'équation d'état,

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

et en intégrant sur une transformation $I \rightarrow F$

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{V_F}{V_I}.$$

Pour établir la deuxième forme, utilisons l'équation d'état pour remplacer le rapport des volumes,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \times \frac{P_I}{P_F} \right) \\ &= nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} + 1 \right) \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I} \end{aligned}$$

$$\Delta S = nR \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I}.$$

Un raisonnement analogue permet d'aboutir à la troisième expression. ■

II.C.2 - Retour sur la loi de Laplace

Au cours d'une transformation adiabatique et réversible d'un gaz parfait,

$$PV^\gamma = \text{cte} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte} \quad TP^{1-\gamma} = \text{cte}$$

La valeur des constantes est déterminée par l'état initial de la transformation.

⚠ **Attention !** Ne pas oublier qu'il y a **trois** hypothèses : adiabatique + réversible + gaz parfait.

Une transformation adiabatique et réversible étant isentropique, il n'est pas étonnant de voir la loi de Laplace apparaître « naturellement » à partir de l'expression de l'entropie d'un gaz parfait.

Espace 10

Les autres formes de la loi de Laplace s'établissent à partir des autres expressions de l'entropie, ou en passant de l'une à l'autre par l'équation d'état.

III - Exemples de bilans entropiques

« Procéder à un bilan entropique » signifie concrètement calculer l'entropie créée au cours de la transformation et interpréter physiquement le résultat en utilisant le fait qu'elle est nécessairement positive.

III.A - Thermalisation

M

Application 2 : Bilan entropique d'une thermalisation

Considérons un solide de masse m et capacité thermique massique c , initialement à la température T_1 que l'on place à l'air libre, de température T_0 , jouant le rôle de thermostat.

Procéder au bilan entropique de la transformation. Qu'en conclure ?

III.B - Comparaison entre deux compressions

M

Application 3 : Compression monobare vs. compression réversible

On cherche à comparer deux compressions d'une quantité $n = 2 \cdot 10^{-3}$ mol d'un gaz parfait se trouvant dans un cylindre fermé par un piston pouvant coulisser librement. Les deux compressions vont d'un état 1 ($P_1 = 1$ bar, $V_1 = 50$ cm³) vers un état 2 ($P_2 = \alpha P_1 = 20$ bar, $V_2 = V_1/\alpha = 2,5$ cm³) et sont monothermes, au contact d'un thermostat à température $T_0 = T_1 = T_2 = 20$ °C.

Première méthode : compression réversible

1 - Justifier que la compression est isotherme mais ne peut être ni isobare, ni monobare. Comment un opérateur peut-il réaliser « concrètement » (ça reste très théorique ...) cette compression ?

2 - Déterminer le travail W fourni au gaz et le transfert thermique Q qu'il reçoit.

3 - Calculer sa variation d'entropie et interpréter son signe.

Seconde méthode : compression monobare

Cette fois, l'opérateur appuie sur le piston avec une force constante, si bien que le gaz perçoit une pression extérieure apparente constante.

4 - Que vaut cette pression apparente ?

5 - Déterminer le travail W' fourni au gaz, le transfert thermique Q' qu'il reçoit, sa variation d'entropie et l'entropie S'_c créée au cours de la transformation. Les comparer au cas précédent.

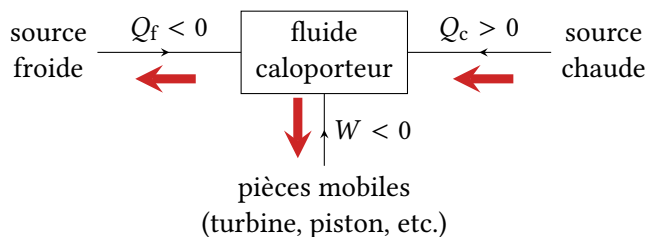
6 - Quelle relation observe-t-on entre W , W' et S'_c ?

IV - Conséquences pour les machines thermiques

Le second principe doit être vérifié pour chaque étape du cycle suivi par le fluide de la machine, et évidemment sur l'ensemble du cycle. Ce faisant, nous allons montrer qu'il limite les rendements et efficacités accessibles.

IV.A - Moteur ditherme

• Rappels



Un moteur permet de produire un travail mécanique, à partir de chaleur apportée par une source chaude.

~> rendement :

(R)

Espace 11

• Rendement de Carnot

Plusieurs façons sont possibles pour aborder la démonstration. On choisit ici de conserver jusqu'au bout l'entropie créée, mais il est également possible de l'éliminer dès le début du calcul en formulant le second principe sous forme de l'inégalité de Clausius, cf. paragraphes suivants.

Principes appliqués au fluide caloporteur sur l'ensemble du cycle :

Espace 12

Expression générale du rendement :

(D)

Espace 13

Conclusion :

Espace 14

R



Le rendement d'un moteur ditherme est borné par le **rendement de Carnot**, atteint lorsque le cycle suivi est totalement réversible :

$$\eta = -\frac{W}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

• Interprétation physique

En fonction de l'énergie coûteuse Q_c et du rendement,

Espace 15

→ si le rendement diminue, alors pour une même énergie coûteuse Q_c le travail fourni diminue et l'énergie cédée à la source froide augmente.

Q

On retrouve l'interprétation qualitative du paragraphe I.C : la création d'entropie traduit une « mauvaise » utilisation de l'énergie coûteuse. Au lieu d'être récupérée sous forme de travail, elle est dissipée dans l'environnement par transfert thermique.

Par ailleurs, en reprenant l'expression du rendement en fonction de l'entropie créée,

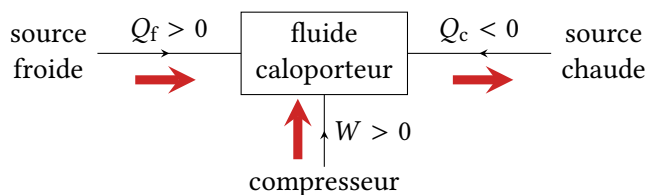
$$|W| = \eta Q_c = \underbrace{\left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) Q_c}_{\text{travail maximal récupérable}} - T_f S_c.$$

Le terme d'entropie créée multipliée par la température de l'environnement correspond exactement à l'énergie « inutilement » dissipée dans l'environnement par rapport à un moteur idéal qui produirait le même travail. On retrouve ainsi un résultat analogue à celui de l'application 3.

IV.B - Pompe à chaleur ditherme

• Rappels

R



Une pompe à chaleur permet de réaliser un transfert thermique effectif de la source froide vers la source chaude en vue de réchauffer cette dernière, en exploitant un travail mécanique.

→ efficacité ou COP :

Espace 16

• Efficacité de Carnot

Principes appliqués au fluide caloporteur sur l'ensemble du cycle :

$$\Delta U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} Q_c + Q_f + W \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cycle}}}{=} 0 \quad \text{et} \quad \Delta S \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{=} \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{\text{créée}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cycle}}}{=} 0$$

Le second principe peut se réécrire sous forme de l'**inégalité de Clausius**²,

R

D

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0.$$

2. Qui est l'une des formulations historiques du second principe.



L'efficacité d'une pompe à chaleur ditherme est bornée par l'**efficacité de Carnot**, atteinte lorsque le cycle suivi est totalement réversible :

$$e = -\frac{Q_c}{W} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$



Remarque : en conservant l'entropie créée dans le calcul, on aboutit à

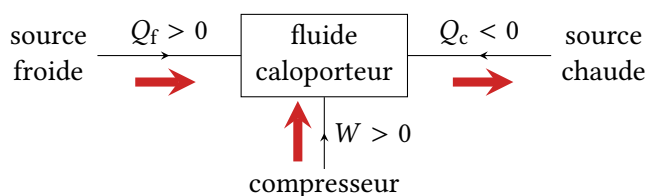
$$e = \frac{T_c}{T_c - T_f + \frac{T_f T_c S_{cr}}{|Q_c|}} \leq e_{rév},$$

l'égalité étant atteinte pour un fonctionnement réversible où $S_{cr} = 0$.

Les mêmes interprétations physiques que pour le moteur sont possible : plus il y a d'entropie créée, plus l'efficacité est faible, et pour un même transfert thermique $|Q_c|$ cédé à la source chaude il faut fournir davantage de travail ($|W|$ augmente) alors que le transfert thermique Q_f gratuit prélevé à la source froide est plus faible.

IV.C - Machine réfrigérante ditherme

• Rappels



Une machine réfrigérante permet de réaliser un transfert thermique effectif de la source froide vers la source chaude en vue de refroidir la source froide, en exploitant un travail mécanique.

↪ efficacité :



- **Efficacité de Carnot**

L'efficacité maximale est atteinte pour un fonctionnement totalement réversible de la machine. Les principes s'écrivent dans ce cas

$$\Delta U = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{Q_c} + Q_f + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cycle}}}{W} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{\frac{Q_c}{T_c}} + \frac{Q_f}{T_f} + \cancel{S_{\text{créée}}} = 0$$

D

Espace 19

R



L'efficacité d'une machine réfrigérante ditherme est bornée par l'**efficacité de Carnot**, atteinte lorsque le cycle suivi est totalement réversible :

$$e = \frac{Q_f}{W} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Dans les deux derniers cas, on retiendra l'expression de l'efficacité de Carnot sous la forme

R

$$e_{\text{rév}} = \frac{\text{température de la source intéressante}}{\text{différence de température entre sources}}$$

Remarque : en conservant l'entropie créée dans le calcul, on aboutit à

$$e = \frac{T_f}{T_c - T_f + \frac{T_f T_c S_{cr}}{Q_f}} \leq e_{\text{rév}},$$

l'égalité étant atteinte pour un fonctionnement réversible où $S_{cr} = 0$.

IV.D - Cycle de Carnot

Le cycle qui donne le meilleur rendement est appelé **cycle de Carnot**. Il est totalement réversible, donc sans jamais aucune inhomogénéité puisque ce sont les sources d'irréversibilité. Le second principe autorise donc qu'il soit parcouru dans les deux sens : c'est le même pour un moteur ou un récepteur thermique. Seul change le sens de parcours du cycle, et bien sûr les échanges d'énergie auxquels on s'intéresse.

Conséquence de la réversibilité :

- pour les étapes au contact des sources :



Espace 20

- pour les étapes intermédiaires : ce sont évidemment des adiabatiques (pas de contact avec les sources), dans lesquelles un travail permet de modifier la température sans transfert thermique, et comme elles sont réversibles par hypothèse, ce sont des isentropiques.

Limitation :



Espace 21



La réversibilité n'est pas le Graal de l'ingénieur thermodynamicien !

Le dimensionnement d'une machine thermique nécessite un compromis entre optimisation du rendement, optimisation de la puissance échangée ... et faisabilité technologique.

