

# Second principe

## Plan du cours

<b>I Réversibilité</b>	<b>1</b>
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
<b>II Fonction d'état entropie</b>	<b>4</b>
II.A Interprétation microscopique . . . . .	4
II.B Expression pour une phase condensée idéale. . . . .	5
II.C Expressions pour un gaz parfait. . . . .	7
<b>III Exemples de bilans entropiques</b>	<b>8</b>
III.A Thermalisation. . . . .	8
III.B Comparaison entre deux compressions. . . . .	8
<b>IV Conséquences pour les machines thermiques</b>	<b>9</b>
IV.A Moteur ditherme. . . . .	9
IV.B Pompe à chaleur ditherme . . . . .	10
IV.C Machine réfrigérante ditherme . . . . .	11
IV.D Cycle de Carnot . . . . .	13

**R** Résultat à connaître par cœur.

**M** Méthode à retenir, mais pas le résultat.

**D** Démonstration à savoir refaire.

**Q** 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 Il existe une fonction d'état  $S$  appelée **entropie**, additive et extensive, s'exprimant en  $J \cdot K^{-1}$ , 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  $T_{\text{ext}}$ ,

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

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 :

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

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

$$\text{variation d'entropie} = \text{entropie échangée} + \text{entropie créée}$$

- 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'algébriisation 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* ?

- 1 Elle ne peut qu'augmenter, quelle que soit la transformation.
- 2 Elle est constante.
- 3 Oui, s'il cède un transfert thermique tel que  $|Q| > T_{\text{ext}} S_{\text{créée}}$ .

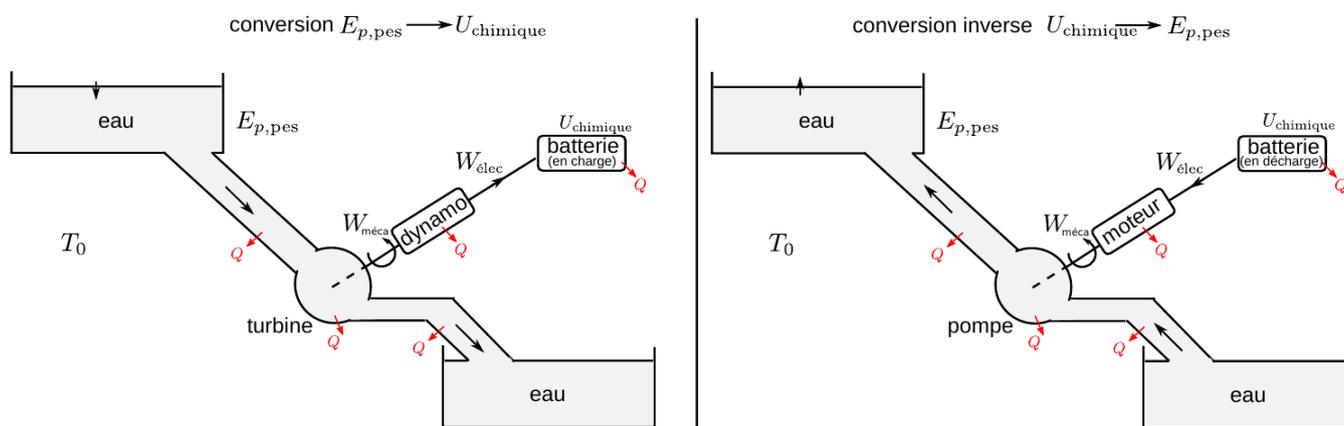
Espace 1

## 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 ?  
moteur entre les deux sources

Espace 2

▷ effet Joule : idem.

**La réversibilité est-elle le but ultime du thermodynamicien ?**

Comment faire pour rendre une transformation réversible ?

Diminuer toutes les inhomogénéités et les frottements, ce qui exige d'aller infiniment lentement.

Espace 3

Comment p.ex. refroidir un système rapidement ?

En le mettant dans un milieu beaucoup plus froid que lui, donc en créant de grandes inhomogénéités de température

Espace 4

→ 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

L'interprétation microscopique de l'entropie a été formulée par Ludwig Boltzmann à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. D'abord marginalisé, Boltzmann a vu ses idées pleinement reconnues après sa mort, lorsque les expériences ont confirmé le lien profond entre entropie et comportement statistique des systèmes physiques.

#### • 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 d'un nombre suffisant de 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  $\Omega$  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 couramment<sup>1</sup> 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.

### • Sens de variation de l'entropie d'un système monophasé

▷ avec la quantité de matière  $n$  :

$S$  est extensive, donc proportionnelle à  $n$



Espace 5

▷ avec le volume  $V$  :

si le volume augmente, plus de positions sont accessibles aux molécules, donc plus de micro-états :  $S$  est toujours une fonction croissante de  $V$

Espace 6

▷ avec la température  $T$  :

si la température augmente, plus de vitesses sont accessibles aux molécules, donc plus de micro-états :  $S$  est toujours une fonction croissante de  $T$

Espace 7

▷ avec la pression  $P$  :

pas d'effet microscopique évident, ça dépend des fois

Espace 8

## 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<sup>e</sup> année, mais pas de MPSI)

Considérons une transformation réversible infinitésimale sans travail autre que celui des forces pressantes. Premier principe :



$$dU \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} \delta W_P + \delta Q = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q \underset{\substack{\uparrow \\ \text{méca.rév.}}}{=} -P dV + \delta Q$$

Second principe :

$$dS \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{=} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{cr}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{rév}}}{=} \frac{\delta Q}{T}$$

En substituant  $\delta Q$ ,

$$\boxed{dU = T dS - P dV}$$

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

**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.

Q

**Deuxième étape : particularisation au cas d'une phase condensée** Une phase condensée idéale évolue toujours de manière isochore donc  $dV = 0$ . Ainsi,

$$dU \underset{\uparrow \text{IT}}{=} T dS \underset{\uparrow \text{ph.cond.}}{=} C dT \quad \text{soit} \quad dS = C \frac{dT}{T}.$$

Par intégration entre un état initial  $I$  et un état final  $F$ ,

$$\int_{S_I}^{S_F} dS = C \int_{T_I}^{T_F} \frac{dT}{T} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I}}.$$

R

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

### • Variation d'entropie

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,

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

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. ■

### • 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.

$$\frac{nR}{\gamma - 1} \left( \ln \frac{P_F}{P_I} + \gamma \ln \frac{V_F}{V_I} \right) = 0 \quad \text{donc} \quad \ln \frac{P_F V_F^\gamma}{P_I V_I^\gamma} = 0 \quad \text{et} \quad \boxed{P_F V_F^\gamma = P_I V_I^\gamma}$$

Espace 11

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 le résultat en utilisant le fait qu'elle est nécessairement positive.

#### III.A - Thermalisation

##### 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

##### 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,  $V_1 = 50$  cm<sup>3</sup>) vers un état 2 ( $P_2 = \alpha P_1 = 20$  bar,  $V_2 = V_1/\alpha = 2,5$  cm<sup>3</sup>) 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.

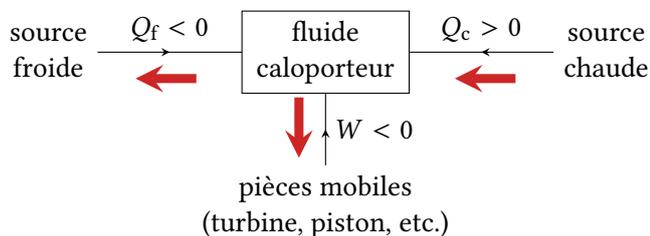
6 - Quelle relation observe-t-on entre  $W$ ,  $W'$  et  $S'_c$  ?

## 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. (R)

$$\leadsto \text{rendement : } \eta = -W/Q_c$$

Espace 12

#### • 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 :

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

Espace 13

Expression générale du rendement :

$$\begin{aligned} \frac{Q_c}{T_c} + \frac{-Q_c - W}{T_f} &= -S_c & (D) \\ T_f Q_c - T_c Q_c - T_c W &= -T_c T_f S_c \\ -T_c W &= (T_c - T_f) Q_c - T_c T_f S_c \\ -\frac{W}{Q_c} &= \frac{T_c - T_f}{T_c} - T_f \frac{S_c}{Q_c} \\ \eta &= \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) - T_f \frac{S_c}{Q_c} \end{aligned}$$

Espace 14

Conclusion : comme  $S_c \geq 0$ , alors le rendement est limité :  $\eta \leq \eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$

Espace 15

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,  $|W| = \eta Q_c$  et  $|Q_f| = Q_c - |W| = (1 - \eta)Q_c$ .

Espace 16

→ 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,

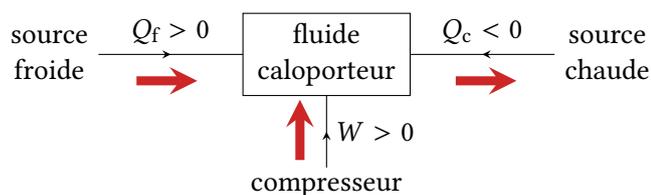
$$|W| = \eta Q_c = \underbrace{\left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) Q_c}_{\text{travail maximal récupérable}} - T_f S_c.$$

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 :  $e = -Q_c/W$

Espace 17

### • 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**<sup>2</sup>,

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.

On déroule alors le calcul pour faire apparaître  $e$  dans l'inégalité,

$$\begin{aligned} \frac{Q_c}{T_c} - \frac{W}{T_f} - \frac{Q_c}{T_f} &\leq 0 \\ \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f}\right) Q_c &\leq \frac{W}{T_f} \\ -\frac{T_c - T_f}{T_c T_f} Q_c &\leq \frac{W}{T_f} \\ \boxed{e = -\frac{Q_c}{W} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}} \end{aligned}$$

Le sens de l'inégalité ne change pas car on ne divise que par des quantités positives.

Espace 18

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*

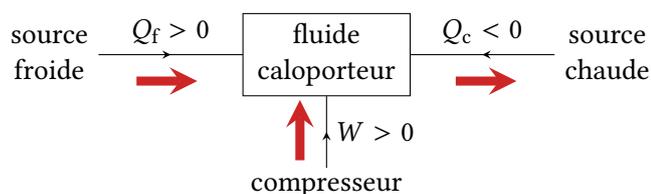
$$e = \frac{T_c}{T_c - T_f + \frac{T_f T_c S_{cr}}{|Q_c|}} \leq e_{\text{rév.}}$$

*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.

$$\leadsto \text{efficacité : } e = +Q_f/W$$

Espace 19

- **Efficacité de Carnot**

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

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

On déroule alors le calcul pour faire apparaître  $e_{\text{rév}}$ ,

$$\begin{aligned} -\frac{W}{T_c} - \frac{Q_f}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} &= 0 \\ \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c}\right) Q_f &= \frac{W}{T_c} \\ \frac{T_c - T_f}{T_c T_f} Q_f &= \frac{W}{T_c} \\ e_{\text{rév}} &= \frac{T_f}{T_c - T_f} \end{aligned}$$

Espace 20

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

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

**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 :*



pas d'inhomogénéité de température : ce sont forcément deux isothermes aux températures des sources

Espace 21

▷ *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 :

pour éviter les inhomogénéités, le cycle est forcément quasi statique, donc la puissance échangée est nulle ... autrement dit, l'utilisation de l'énergie est optimale mais elle prend un temps infini



Espace 22

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.



## Correction des applications de cours

### Application 2 : thermalisation

Suivre le schéma bilan de la fiche résumé et faire un diagramme des échanges.

Transfert thermique algébrique reçu par le solide :

$$\Delta H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{Q} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{mc(T_0 - T_1)}$$

Bilan d'entropie :

$$\Delta S = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{\frac{Q}{T_0}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{S_{\text{cr}}} = mc \ln \frac{T_0}{T_1}$$

d'où on déduit

$$S_{\text{cr}} = mc \left( \ln \frac{T_0}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_0} \right) = mc \left( -\ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)$$

Or on sait que  $\forall x > 0, \ln x \leq x - 1$  d'où

$$-\ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{T_1}{T_0} - 1 \geq 0.$$

Conclusions :

- ▷ dès que  $T_1 \neq T_0$ ,  $S_{\text{cr}}$  ne peut pas être nul donc la thermalisation est irréversible ... on s'en doutait.
- ▷ pour avoir  $S_{\text{cr}} \geq 0$ , il faut avoir  $mc \geq 0$  : une capacité thermique est toujours positive, et par suite l'énergie interne est toujours une fonction croissante de la température. C'est cohérent avec l'interprétation microscopique, mais c'est toujours mieux de le prouver à partir des postulats fondamentaux.

### Application 3 : comparaison entre deux compressions

**1** Réversible implique thermiquement réversible, donc  $T = T_{\text{ext}} = \text{cte}$ . Le volume diminue mais la température reste constante, c'est donc que la pression du gaz doit augmenter progressivement. Il y a équilibre mécanique à tout instant, donc la pression extérieure apparente augmente aussi. L'opérateur doit donc augmenter progressivement la force qu'il exerce sur le piston pour que celui-ci continue à avancer très lentement, pour laisser le temps aux échanges thermiques d'avoir lieu.

**2** Travail des forces de pression au cours d'une transformation isotherme :

$$W = -nRT_0 \int \frac{dV}{V} = +nRT_0 \ln \alpha = 15 \text{ J}.$$

Bilan d'énergie interne :

$$\Delta U = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{Q} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP isoT}}}{W} = 0 \quad \text{d'où} \quad Q = -nRT_0 \ln \alpha = -15 \text{ J}.$$

**3** Avec l'expression de l'entropie en  $T$  et  $P$ ,

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} = -nR \ln \alpha = -0,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On trouve  $\Delta S < 0$  ce qui est normal car le gaz cède du transfert thermique, donc de l'entropie, et qu'il n'y a pas de création pour « compenser ».

**4** Équilibre mécanique dans l'état final, donc la pression apparente est forcément égale à  $P_2 = \alpha P_1$ .

**5** Travail des forces pressantes au cours d'une transformation monobare :

$$W' = -P_2(V_2 - V_1) = -\alpha P_1 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) V_1 = (\alpha - 1) P_1 V_1 = (\alpha - 1) nRT_0 = 95 \text{ J}$$

Il n'y a pas a priori d'équilibre mécanique entre le système et l'environnement à l'état initial, donc on travaille forcément en énergie interne :

$$\Delta U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} W' + Q' \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP}}}{=} 0 \quad \text{d'où} \quad Q' = -(\alpha - 1)nRT_0 = -95 \text{ J}$$

L'entropie étant une fonction d'état, on a toujours

$$\Delta S = -nR \ln \alpha .$$

On déduit l'entropie créée du second principe,

$$S'_{\text{cr}} = \Delta S - \frac{Q'}{T_0} = -nR \ln \alpha + (\alpha - 1)nR = nR(\alpha - 1 - \ln \alpha) > 0$$

Numériquement  $S'_c = 0,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

↪ le travail à fournir pour réaliser la compression est plus élevé que dans le cas réversible, et le transfert thermique cédé à l'extérieur aussi ... le travail supplémentaire correspond donc à de l'énergie dégradée, mal utilisée, puisqu'elle ne sert pas à la compression.

**6** On identifie

$$T_0 S'_{\text{cr}} = W' - W \quad \text{soit} \quad W' = W + T_0 S'_{\text{cr}}$$

L'entropie créée est donc directement reliée à l'excédent de travail qu'il a fallu fournir pour réaliser la transformation irréversible.