

## Transformations réversibles – Le second principe de la thermodynamique

### Sommaire

1. Insuffisance du premier principe de la thermodynamique
2. Transformations réversibles
3. Second principe de la thermodynamique
4. Inégalité de Clausius. Rendement maximal d'un moteur thermique ditherme

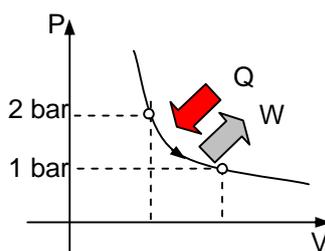
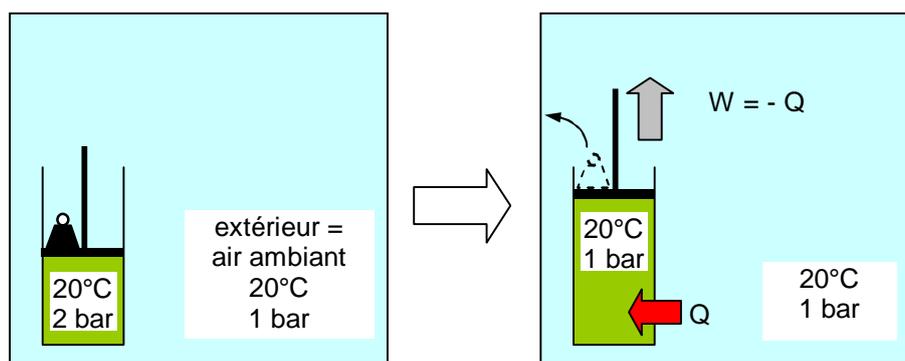
### Bibliographie :

Introduction à la thermodynamique, C. Lhuillier et J. Rous, Dunod, 1994.

Les machines transformatrices d'énergie, tome 1, par G. Lemasson, Delagrave, 1963

## 1. Insuffisance du premier principe de la thermodynamique

Cherchons à produire du travail en réalisant une détente isotherme d'une masse  $m$  de gaz parfait. Dans ce cas on aura une variation d'énergie interne  $\Delta U = m \cdot C_V \cdot \Delta T = 0$  (voir le cours n° 4) et comme  $\Delta U = W + Q$  le gaz aura cédé au piston le travail  $W = -Q$ . Comment réaliser cela en pratique ? Et bien il suffit d'enfermer le gaz dans un cylindre à piston. Ce cylindre est par exemple placé dans l'air ambiant (température constante de  $20^\circ\text{C}$  = température du gaz et pression sur le piston de 1 bar). On place sur le cylindre un masse  $M$  qui exerce une pression supplémentaire de 1 bar, ce qui, ajouté à 1 bar de pression atmosphérique, exerce une pression absolue de 2 bars sur le gaz :



flèche dirigée vers la courbe =  
absorption par le système {gaz}

flèche dirigée hors de la courbe  
= perte du système

On attend initialement que la température du gaz se stabilise pour être égale à celle de l'air ambiant ( $20^\circ\text{C}$ ). Ensuite on retire "lentement" la masse<sup>1</sup> de manière à conserver constante la température du gaz : la pression va se rétablir à 1 bar et le gaz va se détendre, il y aura donc production de travail.

On peut alors se dire qu'on peut fabriquer un moteur, puisqu'il y a production de travail : il suffit de relier le piston à un système bielle-manivelle...oui, sauf qu'il faut à nouveau comprimer le gaz sous 2 bars avant d'obtenir une nouvelle détente à 1 bar, c'est-à-dire replacer la masse  $M$  sur le piston...et apporter dans ce cas le travail  $W$  au gaz avant de le récupérer...bilan des opérations nul : on ne fait que récupérer (à la détente) le travail  $W$  que l'on avait apporté à la compression. En d'autres termes, le bilan du travail récupéré sur un cycle est nul confirmé par le diagramme  $P(V)$  : notre moteur ne fait que fonctionner que comme un ressort qu'il faut remonter à chaque fois...ce n'est pas génial comme moteur thermique qui est supposé produire du travail à partir d'absorption de chaleur uniquement.

Rappelons qu'un moteur thermique doit fournir, sur un cycle, un travail à partir d'échanges de chaleur(s)<sup>2</sup>. Essayons alors d'autres types de transformations, toujours avec un cylindre en contact éventuel avec une source de chaleur<sup>3</sup> ...finalement on n'arrivera jamais à créer un tel moteur avec une seule source de chaleur, quelles que soient les transformations que l'on fait subir au gaz. C'est là que l'on est bloqué : le premier principe de la

<sup>1</sup> On peut imaginer que la masse est constituée d'un sac de sable que l'on vide grain par grain !

<sup>2</sup> Comme sur un cycle on a toujours  $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$  quelles que soient les transformations (puisque  $U$  est une fonction d'état), on aura toujours  $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$ .

<sup>3</sup> On appelle ici "source de chaleur" un thermostat, c'est-à-dire une source dont la température ne change pas lors des échanges de chaleur (on retrouve une analogie avec la *source de tension* dont la tension ne change pas quand on la charge avec un appareil électrique, ou encore avec la source de courant dont le courant ne varie pas lorsqu'on la charge par un appareil électrique etc.). Il faut également souligner qu'une source de chaleur *ne travaille pas* : les échanges de travail ne se feront qu'avec un autre milieu extérieur. Cela sera détaillé par la suite.

thermodynamique est simplement un principe de conservation de l'énergie (rien ne se perd, rien ne se crée) : en d'autres termes il permet de prévoir la quantité de chaleur ou de travail que l'on peut extraire d'un gaz lors d'un cycle de transformations donné...mais il ne permet pas de savoir comment réaliser le cycle en pratique.

## Résumons

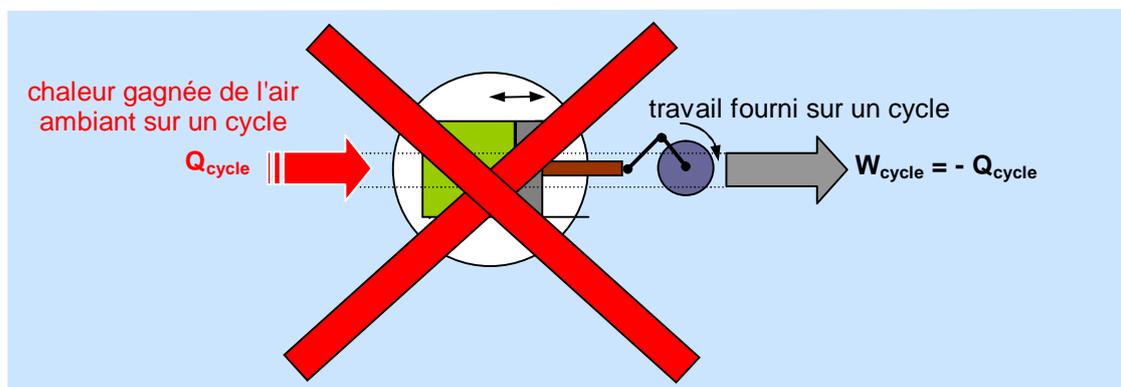
Le premier principe stipule que, puisque  $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$  et que  $\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}$  on obtient  $W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$  :

$$W_{\text{cycle}} = - Q_{\text{cycle}}$$

On peut donc *a priori* fournir du travail sur un cycle en absorbant de la chaleur d'une source de chaleur (l'air ambiant précédent par exemple).

Le second principe de la thermodynamique nous indiquera que, dans le cas de l'expérience ci-dessus, on aura  $W_{\text{cycle}} = - Q_{\text{cycle}} = 0$  (information supplémentaire) : on ne pourra pas fournir du travail sur un cycle en absorbant de la chaleur à l'aide d'une seule source de chaleur.

*second principe, avec une seule source de chaleur*



## Une première formulation du second principe de la thermodynamique

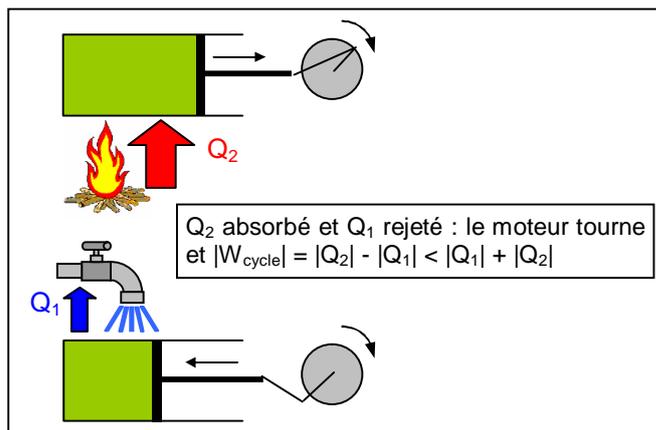
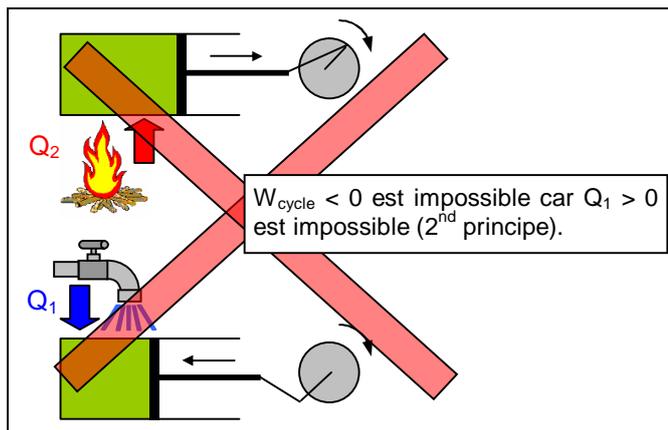
Une des premières formulations du second principe de la thermodynamique fut "un moteur thermique ne peut pas être réalisé s'il entre en contact avec une seule source de chaleur", cela signifie que le mouvement perpétuel est impossible : on ne peut pas faire tourner indéfiniment un moteur au moyen d'un gaz qui entre en contact avec un milieu dont la température ne varie pas. Cela sous-entend qu'il faut au moins deux sources de chaleur en contact (même furtif) avec le gaz pour réaliser un moteur thermique<sup>4</sup>. Cependant, une étude plus détaillée du second principe nous montrera au paragraphe 3 que, même avec deux sources de chaleur, tout n'est pas permis car on ne pourra malheureusement pas avoir  $W_{\text{cycle}} = -(Q_1 + Q_2)$  en notant  $Q_1$  et  $Q_2$  les chaleurs absorbées aux sources 1 et 2 :

$$2^{\text{ème}} \text{ principe : } W_{\text{cycle}} = - Q_{\text{cycle}} = - (Q_1 + Q_2)_{\text{cycle}} \text{ est impossible}$$

*second principe, avec deux sources de chaleur*

Cela est présenté sur les illustrations suivantes.

<sup>4</sup> Pour les moteurs thermiques usuels, la source chaude est réalisée furtivement par l'explosion d'un mélange air-essence et la source froide est simplement l'air ambiant.



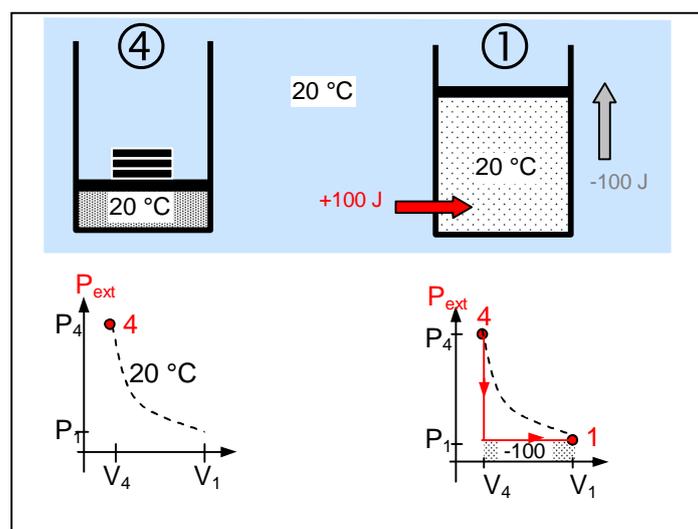
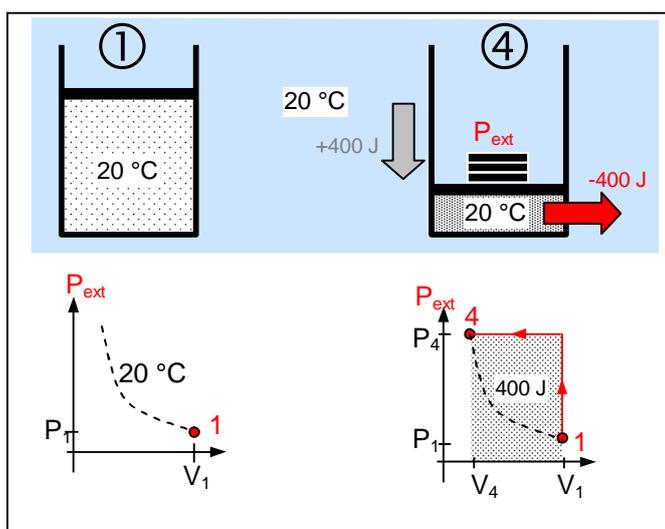
Le travail ne pourra pas être produit à partir de la somme des chaleurs absorbées à partir des deux sources de chaleur, il en rejettera une certaine quantité, ce qui réduira le travail fourni par effet de "vases communicants" (c'est-à-dire par application du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique). Comprendre la raison pour laquelle le premier principe de la thermodynamique ne suffit pas<sup>5</sup> et établir la formulation mathématique du second principe de la thermodynamique (afin que cela soit exploitable pour toutes les situations rencontrées) passera par la notion de transformation *réversible* que l'on va aborder à présent.

## 2. Notion de transformations réversibles

On va réaliser les expériences successives suivantes. Pour plus de compréhension on décrit précisément ces expériences par la suite. Le système {gaz dans le cylindre} est ici en contact thermique avec une seule source de chaleur (transformations monothermes).

**1<sup>er</sup> cas :** compression très brutale puis détente très brutale, P et T sont non homogènes entre les étapes (sauf aux étapes initiale et finale 1 et 4). On présente en ordonnée du diagramme P(V) la pression extérieure :

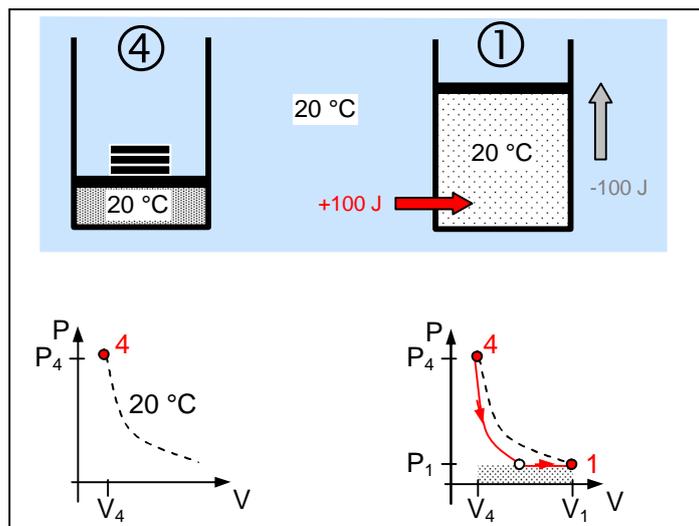
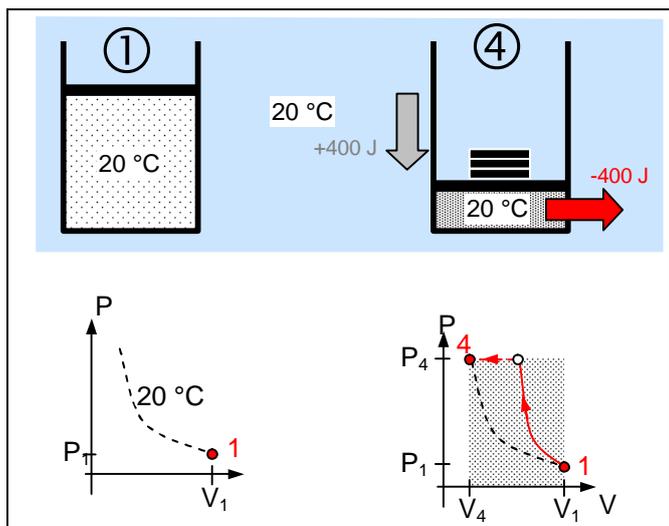
$$P \neq P_{ext} \text{ et } T \neq T_{ext} \text{ sauf en } \textcircled{1} \text{ et } \textcircled{4}$$



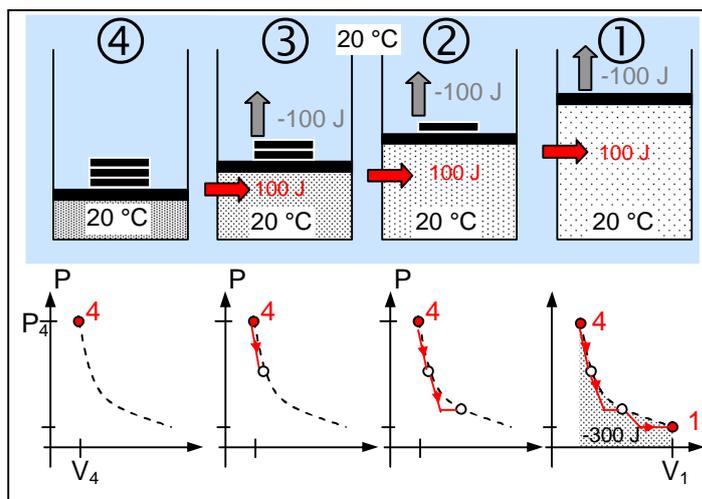
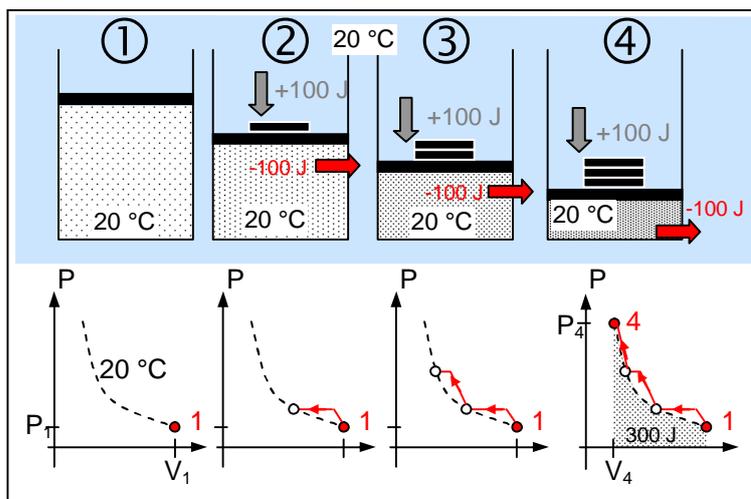
**2<sup>ème</sup> cas :** compression moins brutale puis détente moins brutale qu'auparavant. Ces transformations sont *quasi-statiques* : P et T sont homogènes entre les étapes (on pourrait les représenter dans un diagramme P(V) avec P la

<sup>5</sup> En d'autres termes, la raison pour laquelle  $W_{cycle} = 0$  dans le cas du "moteur" monotherme.

pression du gaz et non plus la pression  $P_{ext}$  comme auparavant) bien qu'elles restent différentes de  $P_{ext}$  et  $T_{ext}$  (sauf aux étapes 1 et 4).



**3<sup>ème</sup> cas** : compression - détente très lente<sup>6</sup> (quasi-statique) :  $P$  et  $T$  homogènes à tout instant et égales à la pression extérieure et à la température extérieure,  $P = P_{ext}$ ,  $T = T_{ext} = 20\text{ °C}$  à chaque étape intermédiaire. La transformation limite (c'est-à-dire en ajoutant progressivement des masse infinitésimales, grain de sable par grain de sable) est réversible. La transformation est isotherme. Les étapes intermédiaires peuvent encore être décrites dans le diagramme  $P(V)$ .



La transformation quasi-statique isotherme en équilibre mécanique avec l'extérieur est réversible :

1/ Lorsqu'il y a échange de chaleur entre le système et l'extérieur, le système est toujours à la même température que l'extérieur : extérieur et système sont en équilibre thermique.

2/ Lorsqu'il y a échange du travail avec l'extérieur, sa pression est constamment égale à la pression extérieure : extérieur et système sont en équilibre mécanique.

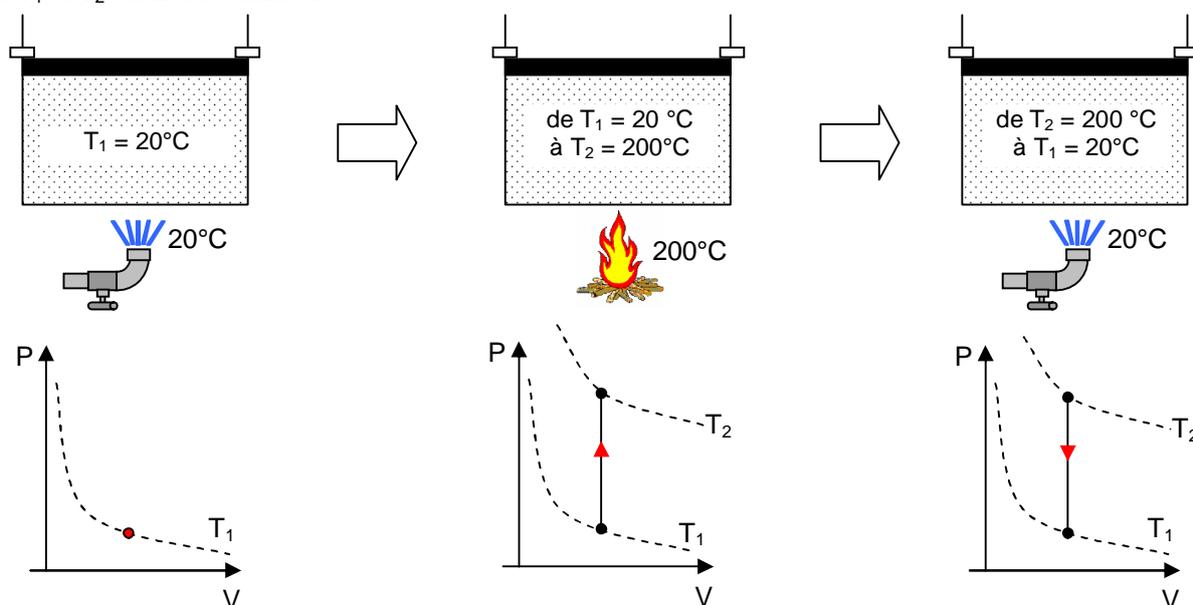
Lors des échanges ou "interactions" énergétiques travail – chaleur (on dit "transformations" en thermodynamique), le système est en équilibre thermo-mécanique avec l'extérieur : on appelle cet équilibre un équilibre thermodynamique dans ce cours<sup>7</sup>. Ce n'est pas le cas pour une transformation quasi-statique toute simple qui

<sup>6</sup> Ce n'est pas parce la transformation est très lente qu'elle est forcément quasistatique : voir la détente de Joule - Gay-Lussac ainsi que la rubrique problème du site <http://christophehaouy.wix.com/thermodynamique> .

<sup>7</sup> On suppose, dans tout ces cours d'initiation à la thermodynamique, que les interactions entre le système étudié et l'extérieur ne s'effectuent que sous forme thermique (chaleur) et / ou mécanique (travail des forces extérieures de pression). En particulier il n'y a pas de diffusion de molécules (système fermé) ou d'interaction chimique

n'exige pas d'équilibre entre le système et l'extérieur. En d'autres termes la réversibilité implique une participation active du milieu extérieur, une transformation ne peut être réversible que si l'extérieur est en équilibre permanent avec le système lors de ses échanges d'énergie (travail ou chaleur), cela suppose un équilibre permanent des pressions et des températures entre autres<sup>8</sup> lors des échanges énergétiques.

Attention : certains auteurs affirment que la réversibilité d'une transformation 1→2 est assurée lorsque le chemin inverse 2→1 est effectué sur le même parcourt qu'à l'aller simplement en inversant la cause extérieure de la transformation. En d'autres termes une transformation isochore quasi-statique effectuée entre deux sources de chaleur T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> serait réversible :



**C'est faux** : le système évolue entre les températures extrêmes  $20^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  et n'est donc pas en équilibre permanent avec l'extérieur lors des échanges d'énergie (échanges de chaleur ici). Cela dit, si l'environnement extérieur n'est pas constitué uniquement de deux sources de chaleurs (transformation ditherme) mais d'une infinité de sources de chaleur (transformation "infini-therme"), ou lorsque la température extérieure varie en même temps et à la même vitesse que la température du système, on peut admettre que la transformation isochore est réversible<sup>9</sup> : c'est le cas d'un gaz enfermé dans une enceinte close à parois immobiles et placé dans un four dont la température peut varier continûment de  $20^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ .

**En outre**, beaucoup d'auteurs anglo-saxons (relayés par Wikipedia) nomment "quasi-statiques" les transformations qu'on appelle ici "réversibles", en mentionnant l'état "d'équilibre" du système ("équilibre" avec quoi ?). En fait, dans ce cas le mot "équilibre" veut dire "équilibre avec l'extérieur" et non "état stationnaire" des grandeurs thermodynamiques. Les transformations quasi-statiques "à la française" assurent seulement l'homogénéité des grandeurs thermodynamiques et l'absence de frottement, sans lien direct avec l'extérieur du système.

Détaillons à présent les illustrations précédentes (on peut les sauter en 1<sup>ère</sup> lecture : dans ce cas rendez-vous directement au paragraphe 3).

### Description du premier cas

On effectue la compression d'une masse de gaz (le système) dans un cylindre muni d'un piston qui coulisse sans frottement. Ce cylindre est placé dans un environnement (extérieur du système) de température constante égale à

(réactions chimiques qui modifient également l'état énergétique du système). Un équilibre thermodynamique (et non simplement thermomécanique) implique rigoureusement toute forme d'interaction énergétique.

<sup>8</sup> On suppose ici que l'équilibre chimique n'intervient pas car le gaz n'a pas de contact direct avec l'extérieur, et d'ailleurs, même s'il en avait on supposerait qu'il n'y a pas de réaction chimique. On notera que la réversibilité n'implique pas forcément d'équilibre lorsque le système n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. L'équilibre n'est exigé que lors des interactions entre le système et son environnement extérieur.

<sup>9</sup> Dans la mesure où il n'y a pas d'échange de travail avec l'extérieur, l'équilibre mécanique du système avec l'extérieur n'est pas exigé pour assurer la réversibilité de cette transformation. Cela dit, la réversibilité de la transformation isochore est en réalité "quasi" réversible (voir le document "réflexions sur le second principe de la thermodynamique" sur le site <http://christophehaouy.wix.com/thermodynamique#cours/c1124>).

20 °C : il est donc en contact (furtif ou non) avec une seule source de chaleur : il s'agit d'une transformation dite *monotherme*. La compression est réalisée en lâchant brutalement une masse sur le piston (on la laisse tomber sur le piston par exemple), ce qui a pour effet d'augmenter la pression du gaz. La détente est simplement réalisée en enlevant brusquement la masse.

Que se passe-t-il ? La pression du gaz est modifiée trop rapidement (devant le temps de relaxation du gaz, c'est-à-dire le temps de réorganisation des molécules) pour que la pression du gaz soit homogène dans le cylindre (on dit qu'il y a un *gradient* de pression) : la pression du gaz n'est donc pas définie (que vaudrait-elle ?). Il en est de même pour la température (*gradient* de température).

Est-ce que cela nous empêche de prévoir l'échauffement du gaz ? Non, car la force extérieure est, quant à elle, parfaitement définie à chaque instant<sup>10</sup>. Le travail des forces (ici forces de pression uniquement) extérieures

(c'est-à-dire appliquée sur la face extérieure du piston) est parfaitement défini :  $W = -\int_1^4 P_{\text{ext}} \cdot dV = -\int_1^4 P_4 \cdot dV =$

$$-P_4 \int_1^4 dV = -P_4(V_4 - V_1) \Rightarrow W = P_4(V_1 - V_4)$$

Ce travail peut être représenté dans un plan  $P_{\text{ext}}(V)$  où  $P_{\text{ext}}$  représente la pression extérieure appliquée sur la face extérieure du piston et non la pression du gaz (qui est non définie) : c'est la surface grisée représentée sur le plan  $P_{\text{ext}}(V)$ . Lorsqu'on pose la masse la pression extérieure passe instantanément à  $P_4$  puis le volume du gaz va progressivement s'ajuster à  $V_4$  de manière à avoir  $P_4 V_4 = nRT$  lorsque l'équilibre avec l'extérieur sera atteint (température du gaz devenue homogène puis égale à  $T_{\text{ext}} = 20^\circ\text{C}$ , pression  $P$  du gaz devenue homogène et égale à la pression extérieure  $P_4$ ).

Noter qu'au départ (étape 1) le gaz est en équilibre avec l'extérieur :  $T = T_{\text{ext}}$  et  $P = P_{\text{ext}}$ , ainsi l'état du gaz  $P(V)$  se trouve représenté par un point situé sur l'isotherme  $T = PV/nR = 20^\circ\text{C}$ . De même à l'étape 4 on a l'état 4 du gaz représenté par un point situé sur la même isotherme.

Le premier principe de la thermodynamique nous apprend que  $\Delta U = W + Q$  avec  $W$  le travail des forces extérieures au système et  $Q$  la chaleur échangée avec l'extérieur du système. Certes, l'énergie interne  $U$  n'est pas définie au cours de la compression (puisque  $T$  n'est pas homogène), cependant  $U_1$  et  $U_4$  sont parfaitement définies (puisque le gaz est alors à l'équilibre avec l'extérieur :  $T_1 = T_4 = T = 20^\circ\text{C}$ ). Comme  $T_1 = T_4$  on a  $\Delta U = 0$  (la variation de  $U$  ne dépend que des étapes initiales et finale et non des étapes intermédiaires), ainsi  $Q = -W$  : si un travail de 400 J a été absorbé de l'extérieur lors de la transformation, alors une chaleur de  $-400$  J a été évacuée à l'extérieur.

Lors de la détente du gaz, la pression extérieure passe brusquement de  $P_4$  à  $P_1$  : le même raisonnement que précédemment nous démontre que le travail évacué à l'extérieur vaut  $W = -P_1(V_1 - V_4) = -100$  J par ex, il est donc plus faible (en valeur absolue) qu'avant, et donc il en est de même pour la chaleur absorbée lors de la compression. Il faut bien retenir ici que la trajectoire décrite dans le plan  $P_{\text{ext}}(V)$  ne correspond pas à la trajectoire du point représentatif de l'état du gaz, état qui n'est pas défini au cours de la compression puis de la détente.

### Description du deuxième cas : la transformation quasi-statique

Imaginons, cette fois-ci, que la pression et la température du gaz restent homogènes au cours des transformations. Cela est souvent le cas en pratique car le temps de réorganisation des molécules est de l'ordre de quelques micro-secondes [ $\mu\text{s}$ ], ce qui est court devant le temps de descente du piston (quelques ms par ex.). Il suffit par exemple de poser la masse sur le piston (vitesse initiale nulle). On peut même imaginer qu'un petit agitateur uniformise la température. Dans ce cas la pression et la température du gaz sont bien définies à chaque instant : on dit que la transformation est *quasi statique*. Cependant il ne s'agit pas d'un état d'équilibre avec l'extérieur, qui supposerait qu'à chaque instant  $P = P_{\text{ext}}$  et  $T = T_{\text{ext}}$  (la pression extérieure ne vaut que  $P_1$  ou  $P_4$  et la température extérieure vaut en permanence  $20^\circ\text{C}$ , contrairement à la température du gaz). On peut néanmoins représenter l'état  $P(V)$  du gaz au cours de la transformation, contrairement au cas précédent. Il s'agit tout simplement de la représentation habituelle vue dans les cours précédents où les transformations étaient toutes *implicitement* quasi statiques. Que se passe-t-il ? En posant la masse sur le piston, la pression extérieure  $P_{\text{ext}}$

<sup>10</sup> Elle est constante dans le temps et vaut  $F = Mg$  avec  $M$  la masse posée sur le piston et  $g$  l'accélération due à la pesanteur, d'où la pression finale  $P_4 = P_1 + Mg/S$  avec  $P_1$  la pression initiale du gaz (pression atmosphérique de 1 bar par ex.) et  $S$  la section du piston. Rappelons, à cette occasion, que le travail échangé entre le système et l'extérieur est dû aux forces extérieures (revoir le cours n° 2).

passer brutalement à  $P_4$  mais pas la pression intérieure  $P$ . On peut également imaginer que les parois du cylindre sont trop épaisses et qu'il n'a donc pas le temps d'évacuer la chaleur obtenue lors de la compression : il s'agit alors d'une compression quasi-statique *adiabatique*. Ensuite la chaleur finit par s'évacuer à travers les parois du cylindre et la température du gaz redescend. On peut ensuite penser que la pression  $P$  du gaz s'équilibre avec la pression extérieure  $P = P_{\text{ext}} = P_4$  : il s'agit alors d'une compression quasi statique *isobare*. La trajectoire du point représentatif de l'état  $P(V)$  est alors représentable dans un plan  $P(V)$  où  $P$  représente bien cette fois-ci la pression du gaz et non la pression extérieure.

Le premier principe de la thermodynamique nous donne, de la même manière qu'au 1<sup>er</sup> cas exposé précédemment :  $W = P_4 (V_1 - V_4)$ . On remarquera qu'il ne s'agit pas de la surface générée par la trajectoire du point dans le plan  $P(V)$ , tout simplement parce qu'on n'a pas  $P_{\text{ext}} = P$  (le cours n° 2 où l'on a dit que le travail était représenté par la surface engendrée par la trajectoire du point supposait que l'équilibre mécanique était assuré avec l'extérieur, c'est-à-dire  $P_{\text{ext}} = P$ ). La surface représentative du travail est représentée en gris : elle est identique à celle vue au 1<sup>er</sup> cas et supérieure à la surface générée par la trajectoire. Le gaz absorbe donc le même travail, que la compression soit quasi statique ou non, et dans ce cas il évacue la même chaleur qu'au 1<sup>er</sup> cas vu précédemment, que la compression soit quasi statique ou non :  $Q = -W$

Lors de la détente du gaz on aura le même phénomène : détente adiabatique où le gaz n'a pas le temps d'absorber la chaleur, puis détente isobare où le gaz se réchauffe pour atteindre l'équilibre thermique avec l'extérieur. Noter que la trajectoire *retour* du point  $P(V)$  ne reprend pas l'inverse de la trajectoire *aller*. Qu'est-ce qui change finalement entre le 1<sup>er</sup> cas et le 2<sup>ème</sup> cas : rien en ce qui concerne les énergies développées puisque de toute façon l'effort (représenté par la force nécessaire à effectuer la compression) est le même dans les 2 cas (en revanche la *puissance*  $P = W/\Delta t$  nécessaire pour réaliser la compression du 2<sup>ème</sup> cas est plus petite car la durée  $\Delta t$  utilisée pour réaliser la transformation quasi statique est forcément plus grande que pour une compression non quasi statique).

### Description du troisième cas : la transformation réversible

Imaginons cette fois-ci que l'on effectue la compression par étapes successives (grain par grain si la masse est composée de grains de sable), de manière à avoir, à chaque instant, non seulement des transformations quasi statiques mais en plus l'équilibre mécanique avec l'extérieur ( $P = P_{\text{ext}}$  à chaque instant). En outre les masses sont suffisamment petites pour que le cylindre ait le temps d'évacuer ou d'absorber une chaleur infinitésimale avec l'extérieur, de manière à avoir l'équilibre thermique avec l'extérieur ( $T = T_{\text{ext}}$  à chaque instant : on peut prendre un cylindre avec des parois plus minces qu'avant pour faciliter l'échange thermique) avec un flux de chaleur "négligeable" (détails : voir la rubrique "problèmes" du site <http://christophehaouy.wix.com/thermodynamique>).

Que se passe-t-il ? Dans ce cas, si nos masses intermédiaires sont encore trop "grosses", on va avoir les trajectoires du point  $P(V)$  qui seront des successions adiabatiques – isobares, mais ces trajectoires colleront de plus en plus à l'isotherme 20 °C. A la limite, en prenant des masses infiniment petites<sup>11</sup> on aura la trajectoire confondue avec l'isotherme. Dans ce cas, la surface générée par la trajectoire  $P(V)$  du point correspond

effectivement au travail reçu par le gaz (puisque  $P = P_{\text{ext}}$ ). Comme  $P = n \cdot R \cdot T / V$  on en déduit que  $W = -\int_1^4 P_{\text{ext}} \cdot dV =$

$$-\int_1^4 P \cdot dV = -nRT \int_1^4 \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \times \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right) \Rightarrow W = nRT \times \ln\left(\frac{V_1}{V_4}\right)$$
 plus faible qu'au deux cas précédents (300 J par

ex.) et donc le premier principe de la thermodynamique nous donne  $Q = -W$  : la chaleur évacuée est également plus faible qu'aux deux cas précédents.

Pour le phénomène de détente, on aboutit au même résultat en enlevant au fur et à mesure des masses infiniment petites.

## 3. Second principe de la thermodynamique

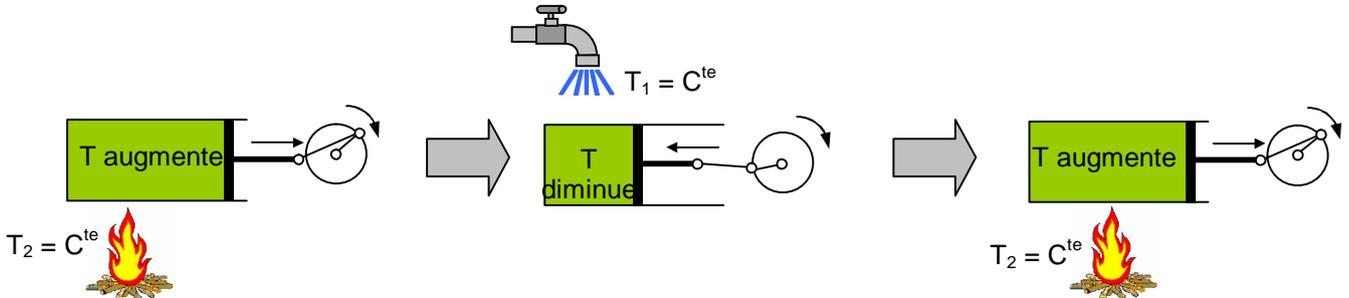
### 3.1. Enoncé non mathématique.

Prenons le cas d'un gaz (= système étudié) qui évolue de manière cyclique dans un cylindre muni d'un piston et mettons le en contact thermique (éventuellement furtif) avec 2 sources de chaleur différentes (extérieures au

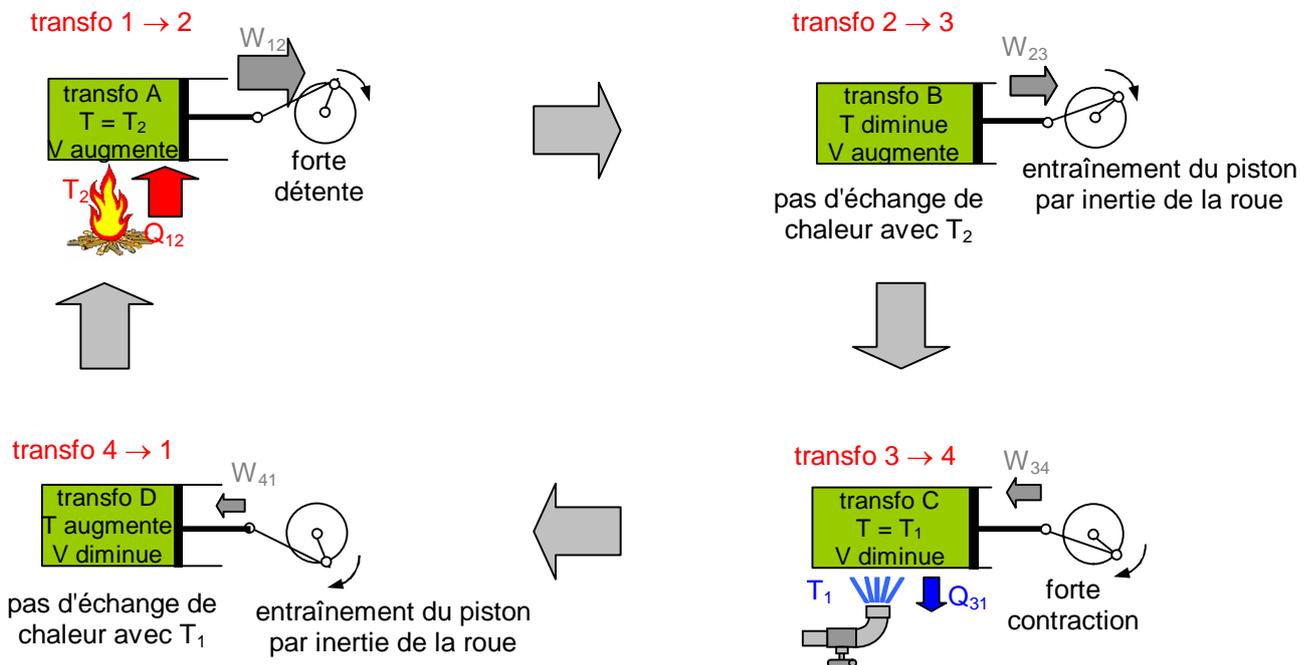
<sup>11</sup> On voit ici le problème que pose ce genre de transformation qui est finalement infiniment lente (elle dure  $\Delta t$  avec  $\Delta t \rightarrow +\infty$ ), et donc qui développe une puissance  $P$  nulle car  $P = W/\Delta t \rightarrow 0$ .

système), pris l'une après l'autre. Pendant ces contacts, les objets assurent une température de contact constante<sup>12</sup> : on les appelle en thermodynamique des "sources de chaleur" ou des "thermostats". Les transformations qui s'effectuent entre deux sources de chaleur seulement sont appelées "transformations dithermes".

**Un énoncé du second principe de la thermodynamique :** il faut au moins deux sources de chaleur pour réaliser un moteur thermique, c'est-à-dire fournir du travail à l'extérieur :



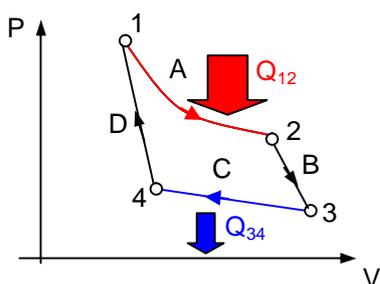
**Remarquons** d'une part que ces sources de chaleur peuvent être en contact furtif avec le système étudié. Cependant, lors des contacts, les températures de surface du système et de la source de chaleur (sous-système extérieur) sont identiques. D'autre part un moteur thermique est une machine qui fonctionne sur un cycle et qui produit du travail uniquement à partir de sources de chaleur. Cet énoncé n'est pas mathématique, ce qui en limite pour le moment la portée, mais cela énonce clairement que le moteur monotheurme vu au paragraphe 1 précédent ne pouvait pas fonctionner. La production d'un travail sur un cycle peut se réaliser par les quatre transformations successives suivantes qui ne font intervenir que deux sources de chaleur (les thermostats T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>) ainsi que l'atmosphère<sup>13</sup> (afin d'autoriser l'échange de travail) :



<sup>12</sup> Il n'est pas nécessaire que ce soit la température propre des objets.

<sup>13</sup> Pour étudier ces transformations, on découpe (par la pensée) le système extérieur réel en deux sous-systèmes extérieurs plus simples : un sous-système extérieur qui échange le système de la chaleur avec le système étudié (gaz dans son cylindre), à savoir les thermostats (qui ne travaillent pas, par définition) et un sous-système extérieur qui n'échange que du travail avec le système : l'atmosphère. Parfois l'atmosphère joue les deux rôles à la fois (sorte de "thermostat qui échange du travail"). Pour faciliter l'étude, on peut alors remplacer (par la pensée) l'atmosphère en un bain liquide de température fixe (ce sont les sources de chaleur) dans lequel notre système {gaz, cylindre} est plongé mais dont le piston (adiabatique) reste à l'air libre pour échanger du travail avec l'air ambiant. Cette modélisation des échanges énergétiques permettra, par la suite, de concrétiser plus facilement les variations d'entropie subies par les systèmes étudiés.

Le cycle des transformations précédentes peut se représenter dans le plan P(V) :



Remarquons que T évolue entre les températures extrêmes T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> et ne peut en aucun cas sortir de ces limites inférieure et supérieure

### 3.2. Enoncé mathématique du second principe de la thermodynamique

#### Cas des transformations réversibles

On s'aperçoit que, lors d'une transformation moteur cyclique et réversible réalisée avec deux thermostats<sup>14</sup> de température (de surface ou de contact) T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>, une quantité reste constante, intégralement transférée de la source chaude vers la source froide. Cette quantité qui reste constante sur un cycle est le rapport :

$$|Q_2|/T_2 = |Q_1|/T_1 \text{ ou encore } Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0 \text{ étant donnés les signes de } Q_1 \text{ et de } Q_2$$

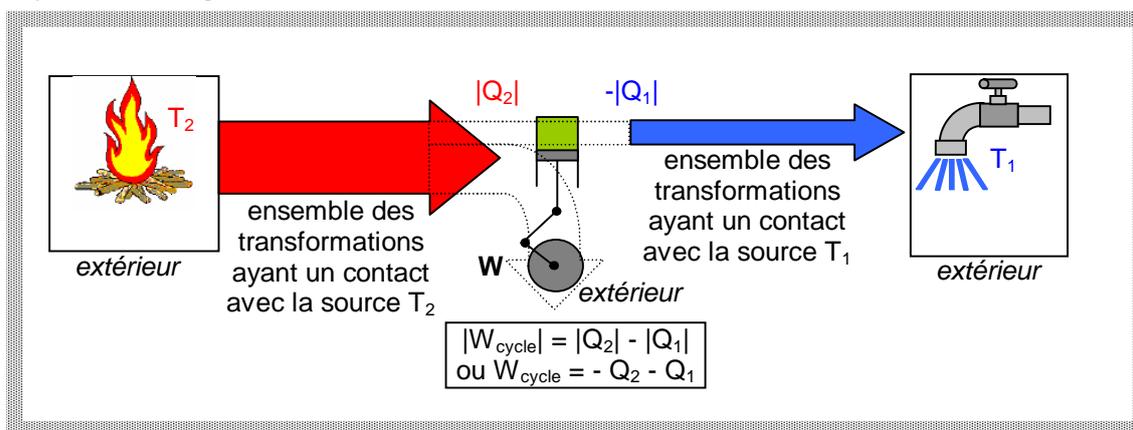
avec Q<sub>1</sub> la chaleur perdue lors des contacts avec le thermostat T<sub>1</sub> et Q<sub>2</sub> la chaleur reçue du thermostat T<sub>2</sub>.

Comme toute constante en physique (<sup>15</sup>), on donne un nom à cette quantité qui se conserve : l'*entropie*. Le nom d'*Entropie* doit son origine à l'idée de *conservation* (comme la *conservation* de L'ENergie) ainsi qu'à l'idée de direction ou de sens imposé à la transformation : TROPHE de tropês (τροπή) en grec<sup>16</sup> (on en expliquera la raison ultérieurement). On arrive "tout naturellement" au mot *entropie* dont l'unité s'exprime en J/K (pas d'unité spéciale créée à cette occasion) symbolisé par la lettre S<sup>17</sup>.

Si l'on reprend le cycle des transformations réalisées précédemment et en admettant qu'elles sont réversibles, tout se passe comme si le moteur "transfert" la quantité |Q<sub>2</sub>|/T<sub>2</sub> de la source chaude (pendant la transformation 1→2) à la source froide (transformation 3→4). Cette quantité s'appelle "entropie" S reçue puis perdue par le système gaz au cours du cycle. Cela peut se représenter de la manière suivante :

#### représentation des énergies échangées pour un cycle moteur ditherme réversible ou non

système isolé {gaz + extérieur}



<sup>14</sup> La réversibilité exige que, lors des contacts, la température du système soit égale à celle de la source avec laquelle il est en contact. Noter que l'on se place ici dans le cadre restreint des transformations dithermes.

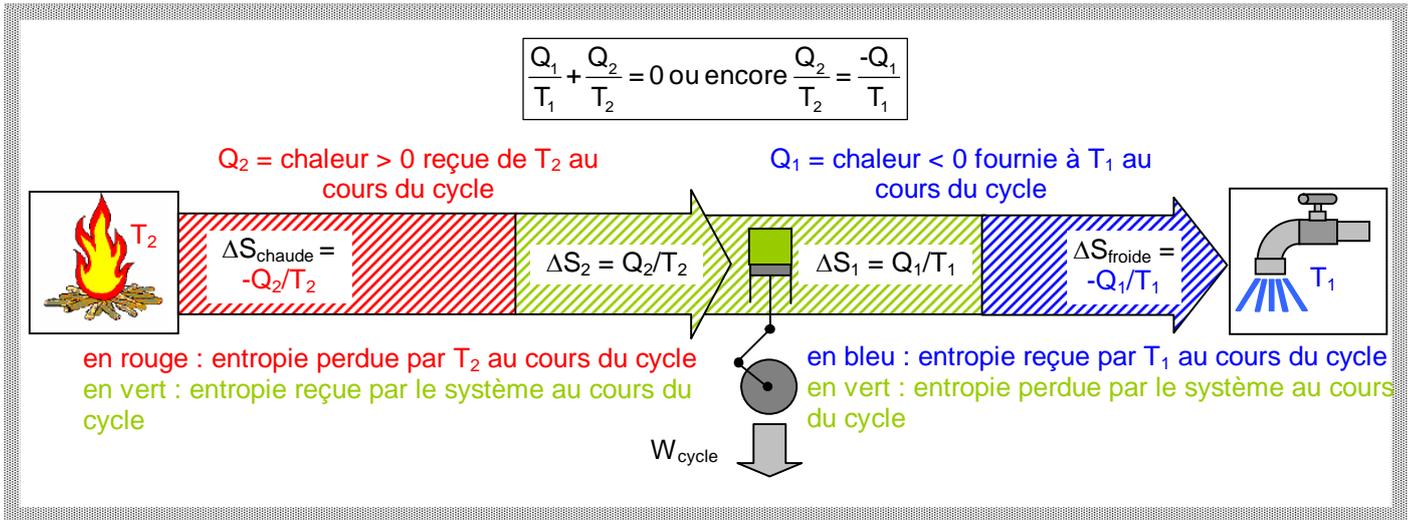
<sup>15</sup> De même **la quantité de mouvement** qui est définie par  $p \triangleq m \times v$  (m la masse du corps et v sa vitesse) est une grandeur qui se *conserv*e lors d'un choc.

<sup>16</sup> On a également le mot plus connu "isotrope" = mêmes (*iso*) propriétés dans toutes les directions (*trope*) de l'espace.

<sup>17</sup> Je n'en connais pas l'origine...peut-être parce que, dans l'alphabet, les lettres T, U, V, W étaient déjà prises (ainsi que x, y et z pour des dimensions). La lettre qui précède T est le S...

représentation des entropies échangées pour un cycle moteur ditherme réversible

système isolé {gaz + extérieur}



$\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ . Ce résultat sera valable pour toute transformation cyclique, (quasi-statique ou non, réversible ou non) puisque  $S$  est une fonction d'état, elle peut donc être donnée par des tables<sup>18</sup>.

On remarquera que la variation d'entropie  $\Delta S$  du système est toujours du même signe que la chaleur  $Q$  échangée avec les thermostats<sup>19</sup>. En outre le sous-système extérieur qui n'échange que du travail avec le système {gaz} ne participe pas aux variations d'entropie : il n'est pas présent ici.

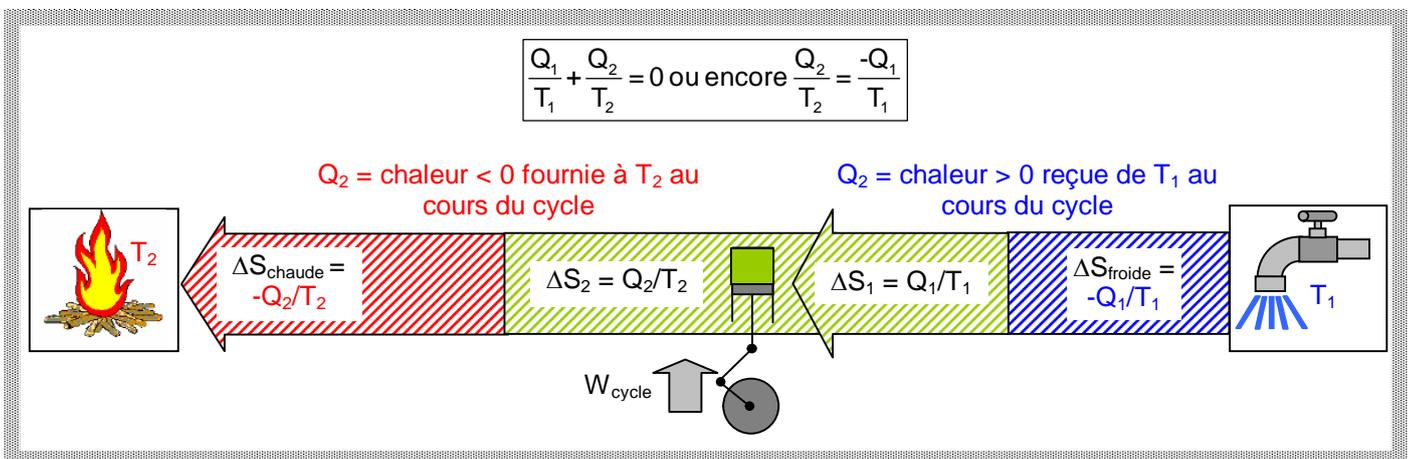
On observe également que la variation d'entropie du système isolé {gaz, extérieur} est nulle pour toutes les transformations réversibles : l'entropie cédée par la source chaude est récupérée par le système, l'entropie cédée par le système est récupérée par la source froide

$$\Delta S_{\text{isolé rév}} = \Delta S_{\text{thermostat}} + \Delta S_{\text{système}} = 0$$

On peut observer ce qu'il se passe pour un cycle résistant (frein) ditherme réversible, tel qu'effectué avec le gaz des réfrigérateurs.

représentation des entropies échangées pour un cycle résistant ditherme réversible

système isolé {gaz + extérieur}



<sup>18</sup>  $S = 0$  des tables doit être spécifié pour un état (P, V, T) particulier. Si ce n'est pas le cas alors on prend  $S = 0$  J/K pour  $T = 0$  K.

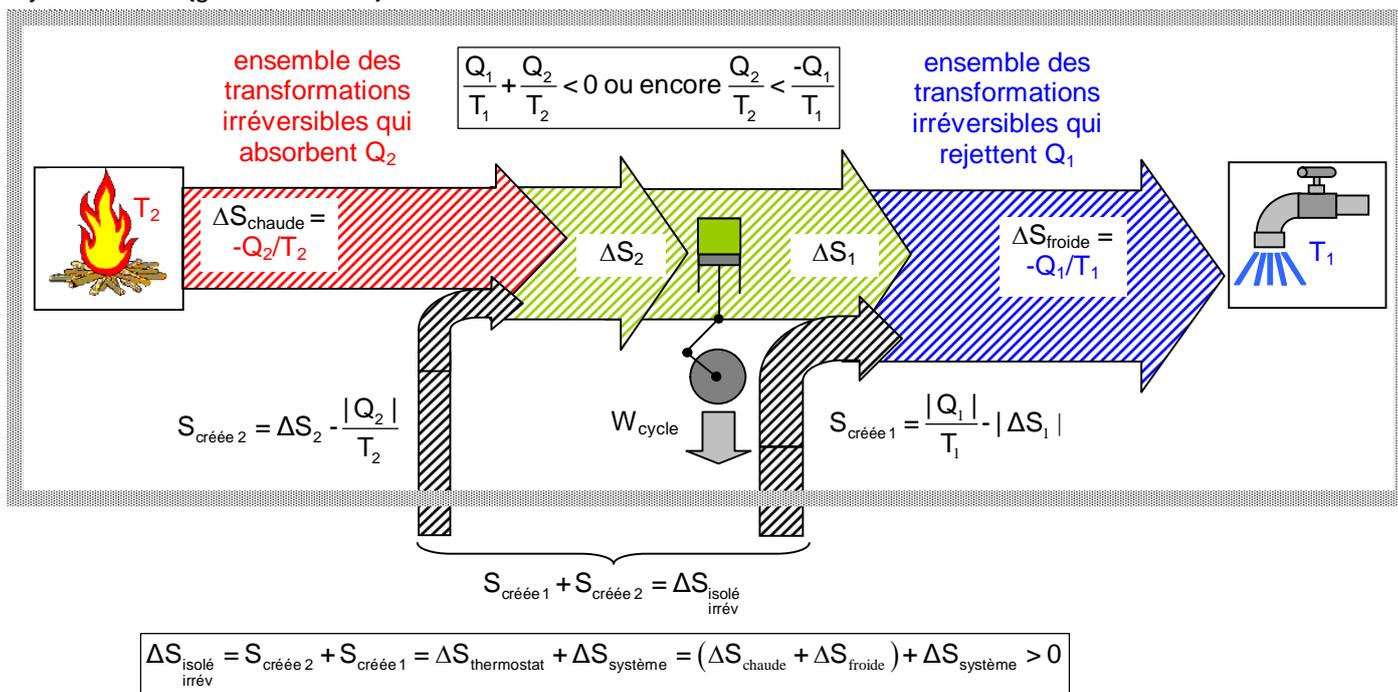
<sup>19</sup> Une adiabatique réversible n'échange pas de chaleur :  $\Delta S = 0$ , elle est *isentropique*.

Attention, les représentations ci-dessus ne sont pas valables pour les transformations dithermes isochores par exemple, qui ne sont pas réversibles puisque le système passe alors nécessairement par des températures différentes de celles des deux thermostats.

Qu'en est-il alors avec les transformations non réversibles ? Lors de l'échange d'énergie avec l'extérieur, le système {gaz} va recevoir plus d'entropie que n'en a cédé la source de chaleur {extérieur} : en d'autres termes, cela signifie que **l'entropie du système isolé {gaz + extérieur} a augmenté** lors de chaque transformation irréversible :

*représentation des entropies échangées pour un cycle moteur ditherme irréversible*

système isolé {gaz + extérieur}



Le second principe de la thermodynamique peut donc s'énoncer mathématiquement par la relation :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{thermostat}}} \quad \text{avec} \quad \Delta S = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

*l'égalité étant obtenue pour une transformation réversible*

Il convient de noter les cinq points suivants :

- La variation d'entropie  $\Delta S_{\text{cycle}}$  du système évaluée sur un cycle est nulle, alors même que le cycle est irréversible :  $\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_2 + \Delta S_1 = \Delta S_2 - |\Delta S_1| = 0$  : l'entropie est *une fonction d'état* au même titre que P, V et T. C'est la raison pour laquelle  $\Delta S = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$ .<sup>(20)</sup>
- La variation d'entropie du système isolé {gaz, extérieur} n'est pas nulle, même sur un cycle (ce n'est pas le système isolé qui subit le cycle mais bien le système {gaz}).

$$\Delta S_{\text{isolée irrév}} = \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right) > 0$$

<sup>20</sup>  $Q_{\text{rév}}$  est calculée sur une transformation quasi-statique avec  $T = T_{\text{extérieur}}$  et  $P = P_{\text{extérieur}}$ , c'est-à-dire une transformation réversible (on reste dans les transformations pour lesquelles l'équilibre thermo-mécanique assure l'équilibre thermodynamique : pas de réaction chimique au cours de la transformation etc...)

- Une transformation adiabatique irréversible n'échange pas de chaleur avec T<sub>1</sub> ou T<sub>2</sub>, cela n'empêche pas qu'il y a quand même création d'entropie (non liée à l'échange de chaleur avec T<sub>1</sub> ou T<sub>2</sub>).
- Ce n'est pas parce que  $\Delta S = 0$  au cours d'une transformation que cette dernière est réversible. Encore faut-il savoir si le système est isolé ou non :

$$\Delta S_{\text{isolé}} = 0 \Leftrightarrow \text{transformation réversible}$$

mais  $\Delta S = 0 \Rightarrow$  transformation réversible, irréversible ou cyclique

Il faut bien insister sur le fait qu'une transformation irréversible peut faire diminuer l'entropie du système non isolé {gaz} : c'est le cas de  $\Delta S_1$  ci-dessus, qui est négative (puisque le système perd la chaleur Q<sub>1</sub>), cependant l'entropie du système isolé {gaz + extérieur} aura toujours augmenté de  $S_{\text{créée}} > 0$  (ci-dessus  $S_{\text{créée}1} = \Delta S_1 + \Delta S_{\text{froide}} = \Delta S_1 + Q_1/T_1 = -|\Delta S_1| + |Q_1|/T_1 > 0$ ). L'irréversibilité d'une transformation est liée au flux de chaleur dégagé dans le système, pas forcément échangé avec l'extérieur (cas d'une transfo° adiabatique avec frottements).

### Comment calculer une variation d'entropie ?

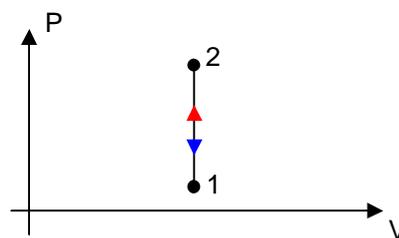
Dans la mesure où l'entropie est une fonction d'état, le calcul de la variation d'entropie  $\Delta S$  ne dépend pas du trajet parcouru par la transformation, mais seulement de l'état initial 1 et final 2 du système {gaz}. Il suffit donc de considérer uniquement l'état initial et final de la transformation, puis d'imaginer le chemin réversible le plus simple qui permet de passer de l'état initial à l'état final<sup>21</sup>. Dans ce cas la transformation réversible sera certainement "infini-therme"<sup>(22)</sup> et non plus ditherme : qu'importe car la réversibilité imaginée fait intervenir des chaleur fictives échangées entre le système et le milieu extérieur (qui n'est plus composé de deux sources de chaleur), et le calcul est facile car dans ce cas :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

La température T du système est égale en permanence à celle du milieu extérieur (de même que sa pression) et la chaleur élémentaire échangée entre le système et l'extérieur, notée  $\delta Q_{\text{rév}}$  mais fictive car certainement pas échangée lors de la transformation réelle qui n'est certainement pas réversible, permet d'en déduire la variation d'entropie observée pour la transformation réelle.

### Exemple de calcul

prenons une transformation isochore cyclique ditherme, réalisée entre deux sources de chaleur T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> qui amène le gaz de la température T<sub>1</sub> à la température T<sub>2</sub> (contact du gaz avec la source T<sub>2</sub>) puis de la température T<sub>2</sub> à la température T<sub>1</sub> (contact avec la source T<sub>1</sub>) :



Transformation 1→2 :

$\delta Q_{\text{rév}} = m \cdot C_v \cdot dT$  car la transformation 12 est isochore, d'où  $\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{m \times C_v \times dT}{T}$  d'où :

$$\Delta S_{12} = m \times C_v \times \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

pour T<sub>1</sub> = 100 K et T<sub>2</sub> = 200 K on obtient alors  $\Delta S_{12} \approx 0,693 m \cdot C_v$ .

<sup>21</sup> C'est-à-dire quasi-statique + équilibre thermo-mécanique avec l'extérieur.

<sup>22</sup> Néologisme qui signifie "réalisée avec une infinité de sources de chaleur de températures infiniment proche les unes des autres".

En outre le thermostat T<sub>2</sub> en contact avec le système voit son entropie varier de  $\Delta S_{\text{chaude}} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int_1^2 \delta Q_{\text{rév}} = \frac{Q_2}{T_2}$ . Or la chaleur Q<sub>2</sub> perdue par le thermostat lors de cette transformation ditherme isochore (réversible ou non, ça n'a aucune importance ici) vaut Q<sub>2</sub> = -m·Cv·(T<sub>2</sub> - T<sub>1</sub>)<sup>(23)</sup>, d'où :

$$\Delta S_{\text{chaude}} = -\frac{m \times C_v \times (T_2 - T_1)}{T_2}$$

pour T<sub>1</sub> = 100 K et T<sub>2</sub> = 200 K on obtient  $\Delta S_{\text{chaude}} \approx -0,5 \cdot m \cdot C_v$

On en déduit la variation d'entropie du système isolé {gaz + source chaude} :

$$\Delta S_{\text{isolée 2}} = \Delta S_{\text{chaude}} + \Delta S_{\text{chaude}} = m \times C_v \times \left( \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right)$$

pour T<sub>1</sub> = 100 K et T<sub>2</sub> = 200 K on obtient  $\Delta S_{\text{isolée 2}} \approx 0,193 \cdot m \cdot C_v > 0$   
la transformation réelle 1→2 est irréversible<sup>24</sup>

Transformation 2→1 :

Le même raisonnement permet d'établir :

$$\Delta S_{21} = m \times C_v \times \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right) \approx -0,693 \cdot m \cdot C_v$$

ce qui était prévisible puisque la transformation est cyclique :  $\Delta S_{21} = -\Delta S_{12}$

Le thermostat T<sub>1</sub> en contact avec le système voit son entropie varier de :

$$\Delta S_{\text{froide}} = -\frac{m \times C_v \times (T_1 - T_2)}{T_1} \approx m \cdot C_v$$

d'où

$$\Delta S_{\text{isolée 1}} = \Delta S_{\text{froide}} + \Delta S_{21} = m \times C_v \times \left( \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right) - \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

$\Delta S_{\text{isolée 1}} \approx 0,307 \cdot m \cdot C_v > 0$  : la transformation réelle 2→1 est irréversible.

Pour le cycle 1→2→1 :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{12} + \Delta S_{21} = 0$$

$$\Delta S_{\text{isolée}} = \Delta S_{\text{isolée 1}} + \Delta S_{\text{isolée 2}}$$

$\Delta S_{\text{isolée}} = 0,5 \cdot m \cdot C_v > 0$  : le cycle 1→2→1 est irréversible<sup>25</sup>

### Exercices 1, 2, 3, 4, 5 et 6

On démontre en physique statistique que l'entropie est reliée à l'état de "désordre" des molécules ou atomes du système : une transformation qui augmente l'entropie du système est une transformation qui passe le système de la forme solide par exemple (atomes plus ou moins bien rangés dans un réseau cristallin) à une forme fluide (molécules libres de se mouvoir dans tous les sens). Ainsi l'augmentation d'entropie au cours d'une transformation implique toujours un surplus de désordre : on parle de "dégradation de l'énergie".

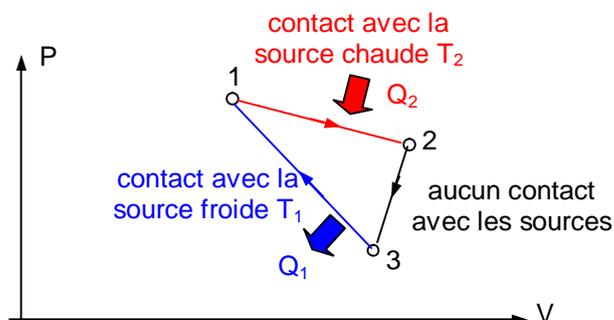
<sup>23</sup> Voir le cours n° 1. Attention : Q<sub>2</sub> est reçue par le système alors que -Q<sub>2</sub> est perdue par le thermostat.

<sup>24</sup> On s'en doutait car on n'a que 2 sources de chaleur et non une infinité : le système n'est donc jamais à l'équilibre thermique avec l'extérieur entre les états 1 et 2. L'équilibre mécanique n'est, quant à lui, pas exigible puisqu'il n'a pas d'échange de travail avec l'extérieur.

<sup>25</sup> Il suffit d'avoir une seule transformation irréversible pour que tout le cycle le devienne.

### 4. Inégalité de Clausius. Rendement maximal d'un moteur thermique ditherme

Prenons un cycle ditherme quelconque, réalisé ici en 3 étapes par exemple, entre 2 températures extrêmes T<sub>1</sub> < T<sub>2</sub> fournies par 2 sources (thermostats). Une flèche dirigée vers un trajet représente une absorption de chaleur réalisée lors du trajet (c'est-à-dire lors de la transformation du système {gaz}), une flèche dirigée hors du trajet représente une chaleur perdue lors de la transformation :



Le second principe nous apprend que  $\Delta S_{12} \geq \frac{Q_2}{T_2}$ , que  $\Delta S_{23} \geq 0$  et que  $\Delta S_{31} \geq \frac{Q_1}{T_1}$ , d'où  $\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{31} \geq$

$$\frac{Q_2}{T_2} + 0 + \frac{Q_1}{T_1}$$

or  $\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{31} = 0$  ainsi  $0 \geq \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1}$  c'est-à-dire :

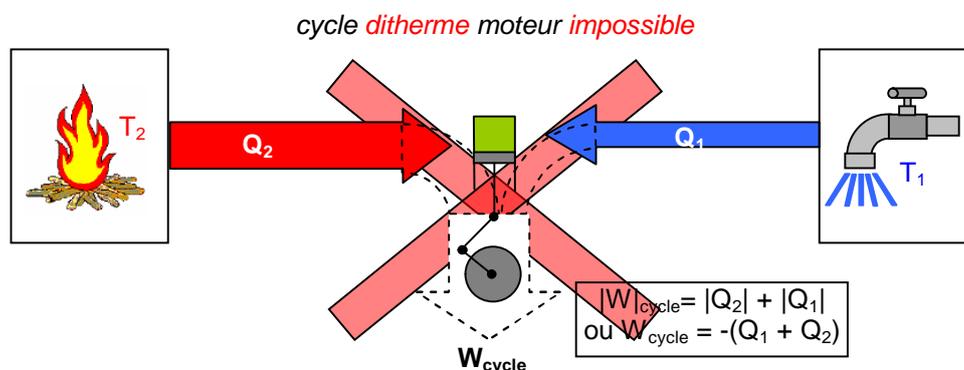
$$\left. \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right|_{\text{cycle}} \leq 0$$

c'est l'inégalité de Clausius sur un cycle ditherme

l'égalité est obtenue pour le seul cycle ditherme réversible : le cycle de Carnot (2 isothermes, 2 adiabatiques)<sup>26</sup>

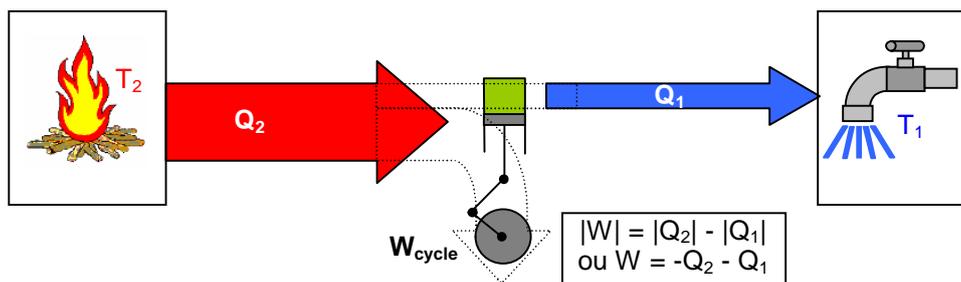
#### Conséquence 1

On peut démontrer (voir par la suite) qu'un moteur thermique absorbe forcément son énergie (chaleur) de la source chaude et il rejette forcément une partie de cette énergie vers la source froide : la différence est égale au travail total qu'il restitue sur un cycle :



<sup>26</sup> Un gradient de température dans le système {gaz} est source d'irréversibilité. Pour éliminer ce gradient de température il faut que si le système possède en permanence sa température de surface égale à la température d'une des deux sources lors des contacts : il ne peut donc s'agir que d'isotherme lors des contacts. En dehors des contacts avec les thermostats, l'absence de création d'entropie n'est possible que si il n'y a pas d'échange de chaleur avec les sources, c'est-à-dire pour les adiabatiques. L'absence de gradient de température n'est possible que si le piston coulisse sans frottement, c'est-à-dire pour une adiabatique quasi-statique en équilibre mécanique avec l'extérieur (piston-bielle-manivelle-roue), c'est-à-dire une adiabatique réversible. En définitive, le seul cycle réversible ditherme est le cycle de Carnot. Les autres cycles réversibles sont donc forcément non dithermes.

*unique cycle ditherme moteur possible*



**Démonstration**

1er principe :  $W_{\text{cycle}} + (Q_1 + Q_2)_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow Q_2 = -Q_1 - W_{\text{cycle}}$  (1)

2nd principe :  $\left. \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right|_{\text{cycle}} \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} \leq -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow Q_2 \leq -\frac{T_2}{T_1} \cdot Q_1$  (2)

(1) et (2)  $\Rightarrow -Q_1 - W_{\text{cycle}} \leq -\frac{T_2}{T_1} \cdot Q_1 \Rightarrow -W_{\text{cycle}} \leq Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \Rightarrow W_{\text{cycle}} \geq Q_1 \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right)$  (3)

cycle moteur  $\Rightarrow W_{\text{cycle}} < 0$  et puisque  $T_2 > T_1$  (par hypothèse) on a  $0 > W_{\text{cycle}} \geq Q_1 \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) > Q_1$

$Q_1$  est donc forcément négative, donc perdue par le système : un cycle moteur ditherme ne peut pas absorber de la chaleur de la source froide. Il en absorbe donc forcément de la source chaude pour produire le travail (1<sup>er</sup> principe).

**Conséquence 2**

Comme  $Q_1 < 0$  (voir conséquence 1) on a  $-Q_1 > 0$  et comme  $W < 0$  (moteur) la relation  $W = -(Q_1 + Q_2)$  (1<sup>er</sup> principe) donne  $-Q_2 < 0$ , c'est-à-dire  $Q_2 > 0$ . Ainsi  $|W| = |Q_2| - |Q_1|$ , c'est-à-dire  $|W| < |Q_2|$ . D'où l'affirmation :

Le travail restitué sur un cycle ne pourra jamais être égal aux chaleurs absorbées lors du cycle, **le rendement  $Q_2/W$  sera donc forcément inférieur à 1** : si de la chaleur est absorbée à un moment du cycle, une partie sera forcément perdue (évacuée) à un moment ou à un autre du cycle. Il y a donc un phénomène obligatoire de perte de chaleur.

L'inégalité de Clausius donne  $Q_1 \leq -\frac{T_1}{T_2} \cdot Q_2$  et comme  $Q_1 = -Q_2 - W_{\text{cycle}}$  on a  $Q_2 - W_{\text{cycle}} \leq -\frac{T_1}{T_2} \cdot Q_2$  d'où

$-W_{\text{cycle}} \leq Q_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$ , soit, en valeur absolue :

$$|W_{\text{cycle}}| \leq Q_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) < Q_2$$

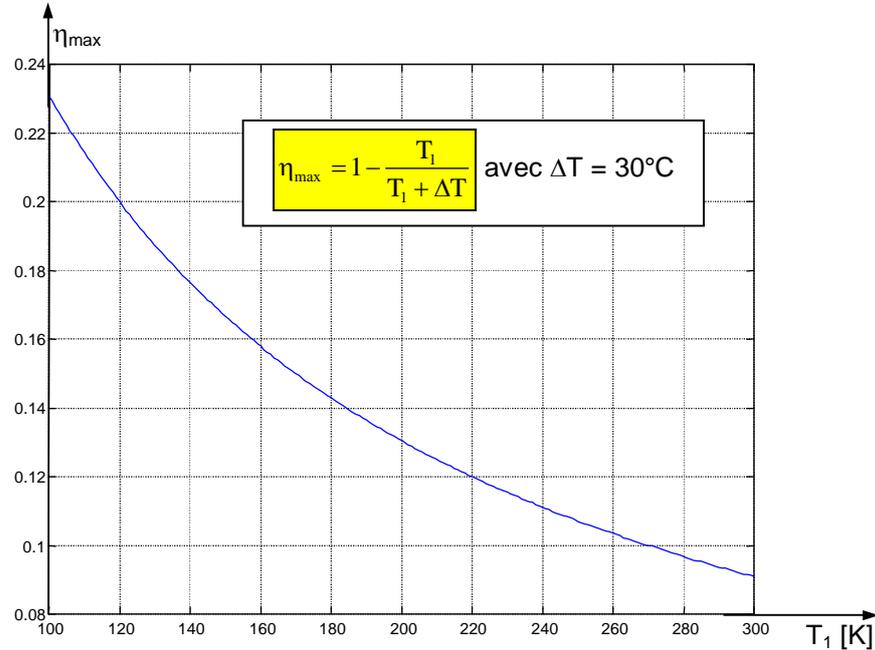
*l'égalité étant réalisée sur un cycle réversible*

Pour un cycle ditherme donné (c'est-à-dire pour deux sources  $T_1$  et  $T_2$  imposées par ailleurs), le travail obtenu est donc maximal lorsque la transformation réalisée entre ces deux sources est réversible. Le travail maximal étant obtenu pour l'égalité ci-dessus (cycle réversible), on a le rendement maximal d'un moteur thermique ditherme donné par :

transfo réversible  $\Rightarrow \eta = \eta_{\text{max}} = \frac{|W_{\text{max}}|}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

On notera les quatre points suivants :

- Le rendement maximal ne dépend que des températures extrêmes T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> du cycle et non de la nature du gaz qui subit la transformation (qui peut être de l'air).
- Le rendement maximal est d'autant plus élevé que T<sub>2</sub> est élevée et T<sub>1</sub> faible. Si l'on note T<sub>2</sub> = T<sub>1</sub> + ΔT et que l'on trace η<sub>max</sub> en fonction de T<sub>1</sub>, c'est-à-dire η<sub>max</sub> = 1 - T<sub>1</sub> / (T<sub>1</sub> + ΔT) on trouve la courbe suivante pour ΔT = 30 K

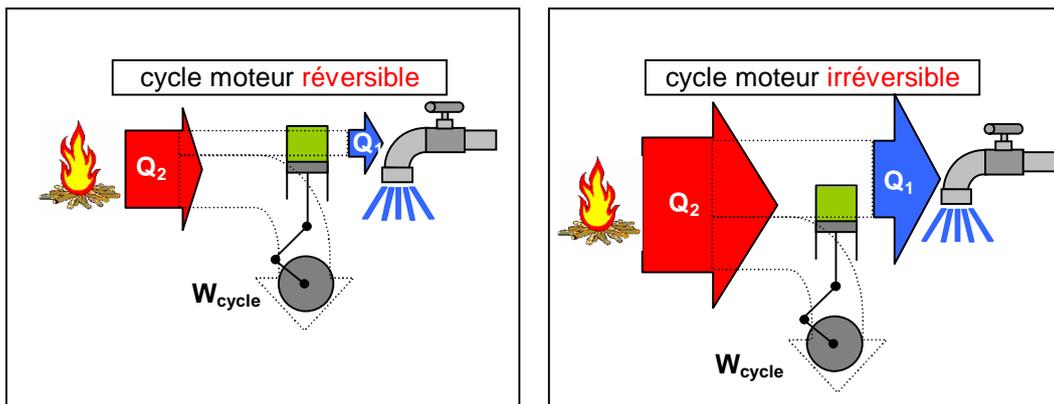


Le rendement maximum est très faible (de l'ordre de 10 % pour T<sub>1</sub> = 0 ° C et T<sub>2</sub> = 30°C ). Un moteur performant devra donc travailler avec une source de chaleur très chaude (2000 °C par exemple) et une source de "froideur" très froide (air ambiant...20°C ?) : dans ce cas on aura  $\eta_{\max} = 1 - \frac{293}{2273} \approx 87\%$  au maximum (compter 40 % avec les moteurs réels dithermes non réversibles). En outre un moteur thermique qui tournera en Sibérie aura un meilleur rendement que le même moteur qui tournera en France (en Sibérie T<sub>1</sub> est plus faible pour T<sub>2</sub> supposée identique, issue de l'explosion d'un mélange air-essence) : **il vaut mieux fonctionner entre -40°C et -10°C qu'entre 0 et 30°C.**

- Une transformation réversible assure un rendement maximal, mais la réciproque est fautive : le rendement maximal peut également être obtenu pour un cycle irréversible (voir le cycle de Stirling).

- Pour finir, comme  $|W_{\text{cycle}}| \leq Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$  on en déduit  $Q_2 \geq \frac{|W_{\text{cycle}}|}{1 - \frac{T_1}{T_2}}$  : un travail  $|W_{\text{cycle}}|$  donné nécessite Q<sub>2</sub>

minimal lorsque le cycle moteur ditherme est réversible : c'est le cycle le plus économique.



### Remarque

L'inégalité de Clausius  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 + \dots + Q_i/T_i \leq 0$  est applicable en présence d'un nombre fini de thermostats, c'est-à-dire après avoir identifié correctement les sources de chaleurs n° i dans le processus, de manière à pouvoir calculer  $Q_i/T_i$ . En particulier, si la température extérieure évolue de façon continue de manière à épouser la température variable du système (transformation réversible avec évolution de température lors du contact avec l'extérieur : par exemple transfo isochore réversible où le système est placé dans un environnement extérieur de type four électrique) alors on a un nombre infini de thermostats et l'inégalité de Clausius n'est plus applicable car les variations d'entropie  $Q_i/T_i$  des thermostats ne sont plus directement calculables.

La rubrique "problème" du site <http://christophehaouy.wix.com/thermodynamique>, paragraphe "évaluation d'une chaleur échangée grâce au diagramme entropique" détaille davantage la notion d'irréversibilité très succinctement abordée ici.

## Exercices sur les transformations réversibles et le 2<sup>nd</sup> principe

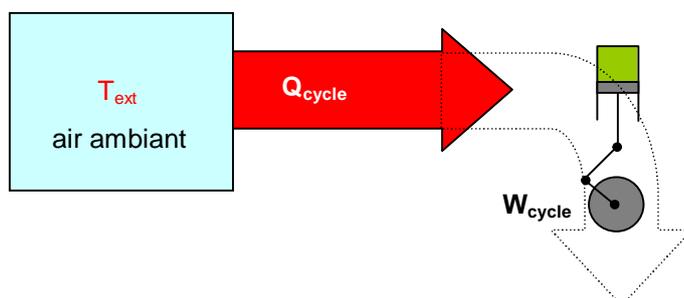
Ces exercices sont une partie intégrale du cours et doivent être résolus au fur et à mesure de leur apparition dans le cours. Leur corrigé est téléchargeable sur le site :

<http://christophehaouy.wix.com/thermodynamique#!corrigs/c1yev>

Ils permettent de bien assimiler les concepts abordés dans chaque paragraphe et de se donner quelques ordres de grandeur. Les données numériques sont issues de différents ouvrages (en particulier le Cours de Physique statistique de Berkeley qui indique les incertitudes des valeurs numériques).

### Exercice 1 : impossibilité du moteur thermique monotherme.

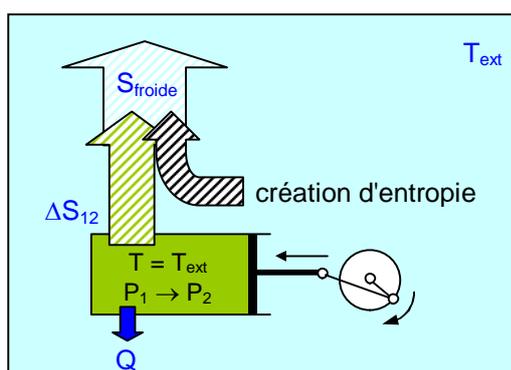
Montrer qu'il est impossible d'avoir "le mouvement perpétuel", c'est-à-dire qu'il est impossible d'obtenir un moteur thermique à partir d'une seule source de chaleur (air ambiant par exemple).



### Exercice 2 : démonstration de la réversibilité d'une transformation.

On effectue quasi-statiquement une compression monotherme de  $P_1$  à  $P_2$  (avec  $P_1 > P_2$ ) d'un gaz parfait situé dans un cylindre dont la température est égale à la température de l'air ambiant  $T_{ext}$  constante. Cette compression est suffisamment lente pour avoir la température  $T$  du gaz telle que  $T = T_{ext}$  à chaque instant : la compression est donc *isotherme*. La pression extérieure est constamment égale à celle du système.

1. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S_{12}$  du gaz lors de la compression.
2. Calculer l'entropie  $S_{froide}$  gagnée par l'air ambiant.
3. Est ce que la compression est réversible ?



Rép : 1 :  $-n.R.\ln(P_2/P_1)$  ; 2 :  $-n.R.\ln(P_2/P_1)$  ; 3 : oui.

### Exercice 3 : démonstration de l'irréversibilité d'une transformation.

On effectue brusquement une compression monotherme de  $P_1$  à  $P_2$  (avec  $P_1 < P_2$ ) de  $n$  moles de gaz parfait situé dans un cylindre dont la température initiale est égale à la température de l'air ambiant  $T_{ext}$  constante. Le système considéré est le gaz.

1. Calculer la chaleur échangée par le gaz avec l'extérieur en fonction de  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $n$  et  $R$  (constante des gaz parfaits)

2. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S_{12}$  du gaz lors de la compression en fonction de  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $n$  et  $R$ .
3. Calculer l'entropie  $S_{\text{froide}}$  gagnée par l'air ambiant.
4. Est ce que la compression est réversible ?

Rép : 1 :  $Q_{\text{brusq}} = -nR \cdot \left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)$  ; 2 :  $\Delta S = \frac{nR}{T_{\text{ext}}} \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$  ; 3 :  $S_{\text{froide}} = -\frac{nR}{T_{\text{ext}}} \cdot \left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)$  ; 4 : non.

**Exercice 4 : variation d'entropie d'un corps plongé brusquement dans l'eau froide.**

On possède un morceau de fer chauffé à  $T_2 \approx 77^\circ\text{C}$  dont on donne les caractéristiques suivantes :  $m \approx 100\text{g}$ ,  $C \approx 0,46 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (supposé indépendant de la température dans le domaine envisagé ici).

On plonge ce morceau de fer, pour le refroidir, dans un bac d'eau à la température  $T_1 \approx 7^\circ\text{C}$ . La capacité thermique de l'eau et la masse de l'eau sont suffisamment grandes pour que le bac d'eau réagisse comme un "source de chaleur", c'est - à - dire comme un thermostat.

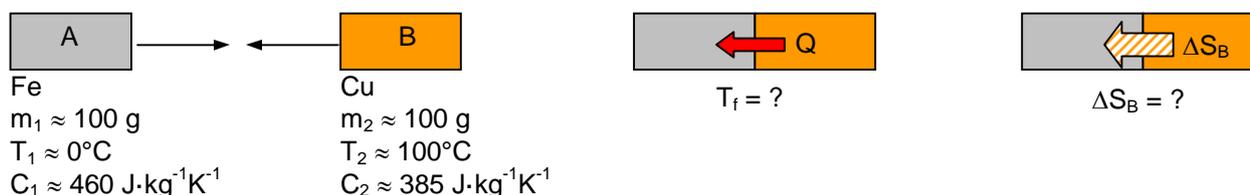


1. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S_{\text{fer}}$  du morceau de fer lorsque sa température passe de  $T_2$  à  $T_1$ . Est - ce que le fer a reçu de l'entropie ?
2. Est - ce que cette transformation est réversible ? (justifier).
3. Appliquer le 1er principe de la thermodynamique au système (isolé) fer + eau, en déduire que  $Q_{\text{fer}} = -Q_{\text{eau}} \leq 0$

Rép : 1 :  $\Delta S_{\text{fer}} = mC \times \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$  ; 2 : non ;

**Exercice 5 : température d'équilibre de deux corps.**

On possède un morceau de fer froid A de masse  $m_1 \approx 100\text{g}$  à la température  $T_1 = 0^\circ\text{C}$ . On le met en contact thermique avec un morceau de cuivre chaud B de masse  $m_2 \approx 100\text{g}$  à la température  $T_2 \approx 100^\circ\text{C}$ . On donne pour le fer  $C_1 \approx 460 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et pour le cuivre  $C_2 \approx 385 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Les 2 morceaux A+B forment un système isolé (pas d'échange d'énergie avec l'extérieur).



1. En appliquant le premier principe de la thermodynamique relatif au système A+B, prouver que  $Q_A = -Q_B$ , c'est - à - dire que la chaleur perdue par un morceau est intégralement gagnée par l'autre.

Le premier principe ne nous permet pas de savoir si la chaleur échangée par le corps chaud  $Q_B$  est telle que  $Q_B > 0$  ou  $< 0$ . Le second principe va nous prouver que  $Q_B < 0$  (la chaleur est perdue par le corps le plus chaud).

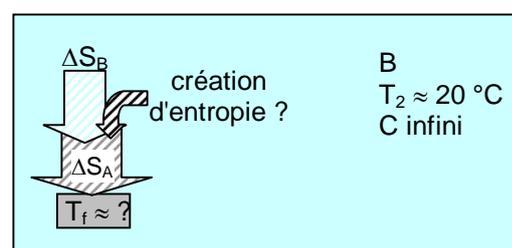
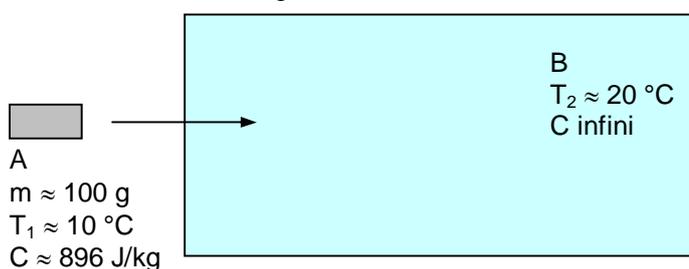
2. Calculer la température finale  $T_f$  des 2 corps en équilibre thermique.

3. Si l'on souhaite réaliser un dissipateur thermique (pour évacuer la chaleur perdue par un composant électronique), a-t-on intérêt à prendre du zinc ( $C_{Zn} \approx 389 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ou de l'aluminium ( $C_{Al} \approx 896 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ?
4. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S_B$  du corps chaud. Le corps a-t-il perdu ou reçu de l'entropie ?
5. Est-ce que la transformation est réversible ?

Rép : 2 : 45,5 °C ; 4 : -6,07 J/K ; 5 : non.

### Exercice 6 : variation d'entropie "de l'univers".

On appelle simplement "univers" le système composé du système étudié et de son extérieur, de cette manière l'univers forme un système isolé (aucune interaction avec un autre système). On possède un morceau d'aluminium froid A de masse  $m \approx 100 \text{ g}$  (système étudié) à la température  $T_1 = 10^\circ\text{C}$ . On le met en contact thermique avec l'air ambiant B de température  $T_2 \approx 20^\circ\text{C}$  (extérieur du système étudié). On donne pour l'aluminium  $C \approx 896 \text{ J/kg}$ .



1. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S_A$  du morceau d'aluminium.
2. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S_B$  de l'air ambiant.
3. En déduire la variation d'entropie  $\Delta S_{A+B}$  de "l'univers" (système isolé). Est-ce que la transformation est réversible ?

Rép : 1 : 3,11 J/K ; 2 : -3,06 J/K ; 3 : 53,4 mJ/K , non.