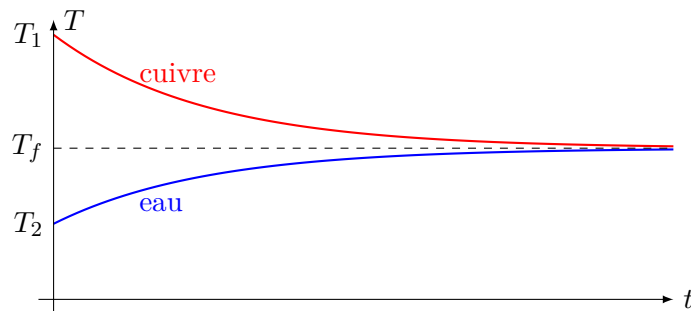


1 L'entropie

1.1 Introduction

On place un bloc de cuivre chaud dans de l'eau. L'évolution de la température de l'eau et du cuivre au cours du temps a cette allure :

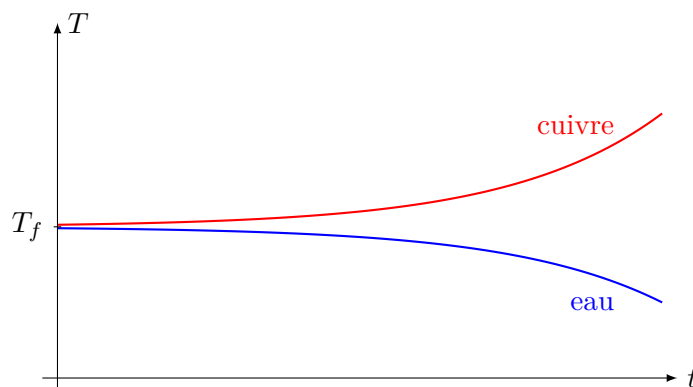


Comment calculer T_f ? On utilise le premier principe. On écrit :

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

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

Problème : on n'a pas démontré que la température T_f était la même pour les deux. C'est une observation expérimentale. Le premier principe n'interdit pas l'évolution inverse :



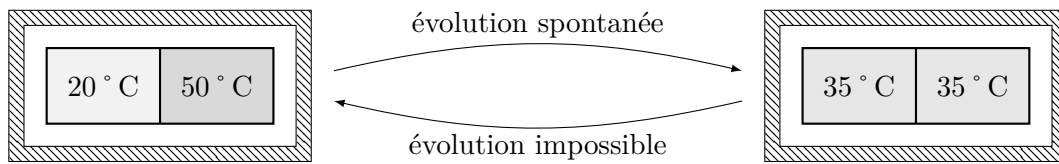
Néanmoins, le sens commun nous dit qu'une telle transformation est impossible.

Objectif : compléter la thermodynamique en ajoutant un principe d'évolution, permettant par exemple de prédire l'équilibre thermique.

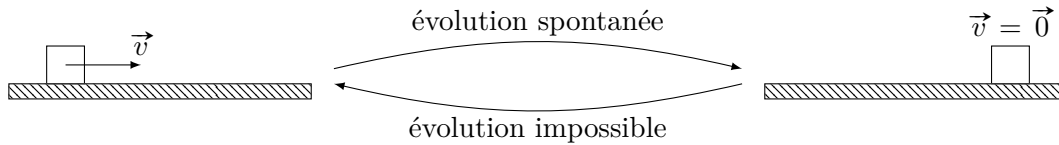
1.2 Irréversibilité

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

Dans l'exemple précédent, l'évolution vers l'équilibre thermique est irréversible :



On observe également l'irréversibilité en mécanique : si on lance un objet sur une table, il s'arrête à cause des frottements solides, son énergie cinétique est dissipée sous forme de chaleur vers la table et l'objet. On n'observe jamais la mise en mouvement spontanée d'un objet sur une table, bien que le premier principe ne l'interdise pas (l'énergie cinétique proviendrait alors de l'énergie interne de la table et de l'objet).



On peut également citer le dégonflement d'un pneu crevé (un pneu crevé ne se regonfle pas spontanément), le pourrissement de fruits, etc.

Causes de l'irréversibilité en thermodynamique :

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

1.3 Second principe de la thermodynamique

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

- ▷ S est extensive, et s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;
- ▷ L'entropie ne se conserve pas :

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

— l'entropie échangée est :

$$S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_e} \quad (\text{souvent notée } S_e)$$

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

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

$$S_{\text{créée}} \geq 0 \quad (\text{souvent notée } S_c)$$

L'entropie ne se conserve pas. Si $S_c > 0$, alors la transformation exactement inverse correspondrait à $S_c < 0$: c'est interdit par le second principe : on retrouve la condition d'irréversibilité.

Quelques cas particuliers

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

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

Or $S_c \geq 0$ donc :

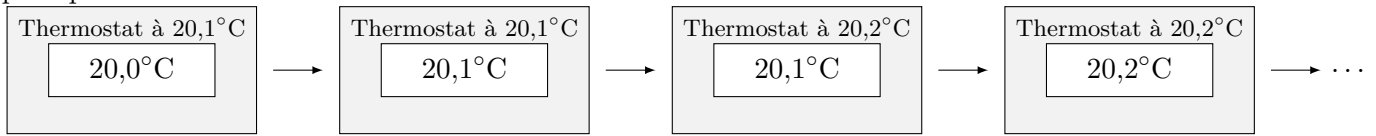
$$S_e \leq 0$$

- ▷ Cas d'un système isolé : pour un système isolé, $Q = 0$ donc $S_e = 0$.

$$\Delta S = S_c \geq 0$$

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

Comment réaliser une transformation réversible ? Au lieu de faire brutalement le contact thermique, on peut procéder ainsi :



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

Une transformation réversible est quasi-statique.

Conséquence. Nous pouvons appliquer les lois de Laplace pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.

1.4 Expressions de l'entropie

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

1.4.1 Phases condensées

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

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

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

Application

On reprend le dernier exemple du chapitre T2 : dans un calorimètre parfaitement isolé de capacité thermique $C = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, on place $m_1 = 150 \text{ g}$ d'eau à $T_1 = 298 \text{ K}$. On ajoute $m_2 = 100 \text{ g}$ de cuivre à $T_2 = 353 \text{ K}$. On donne $c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. On a trouvé (résultat non arrondi) :

$$T_f = \frac{m_1 c_{\text{eau}} T_1 + m_2 c_{\text{Cu}} T_2 + C T_1}{m_1 c_{\text{eau}} + m_2 c_{\text{Cu}} + C} = 300,8 \text{ K} \quad (\text{non arrondi : } 300,7635 \text{ K})$$

Le cuivre est une phase condensée, le morceau passe de la température T_2 à la température T_f , la variation d'entropie est donc (attention aux arrondis et aux conversions en Kelvin) :

$$\Delta S_{\text{Cu}} = m_2 c_{\text{Cu}} \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) = -6,17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Pour l'eau :

$$\Delta S_{\text{eau}} = m_1 c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) = +5,79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Pour le calorimètre :

$$\Delta S_{\text{Calo}} = C \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) = +0,92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La variation d'entropie de l'ensemble est :

$$\Delta S = +0,55 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ce résultat est attendu car :

- ▷ le système est isolé donc $\Delta S = S_c \geq 0$;
- ▷ une mise à l'équilibre thermique est irréversible donc $S_c > 0$.

On peut même montrer que l'équilibre thermique maximise la création d'entropie. On le montre ci-dessous dans un cas simple :

Complément : On mélange 300 g d'eau à $T_{1i} = 50^\circ\text{C}$ et 300 g d'eau à $T_{2i} = 20^\circ\text{C}$. On suppose le calorimètre parfaitement calorifugé et on néglige pour simplifier sa capacité calorifique. **Montrons que le second principe permet de retrouver l'équilibre thermique.**

La variation d'entropie du système est :

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

Or, si on néglige la capacité thermique du calorimètre :

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

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

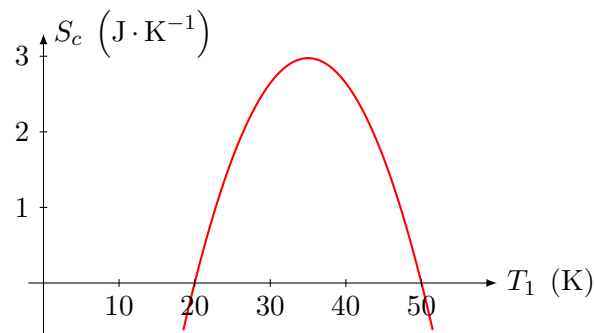
$$T_2 = T_{2i} + T_{1i} - T_1$$

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

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

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

Représentons S_c en fonction de T_1 :



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

1.4.2 Gaz parfait

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

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

Retour sur les lois de Laplace.

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

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

Une transformation adiabatique et réversible est isentropique.

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

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

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

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

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

Les lois de Laplace s'appliquent au choix pour une évolution :

- **adiabatique** et **quasi-statique** d'un **gaz parfait** ;
- **adiabatique** et **réversible** d'un **gaz parfait** ;
- **isentropique** d'un **gaz parfait**.

1.5 Interprétation statistique de l'entropie

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

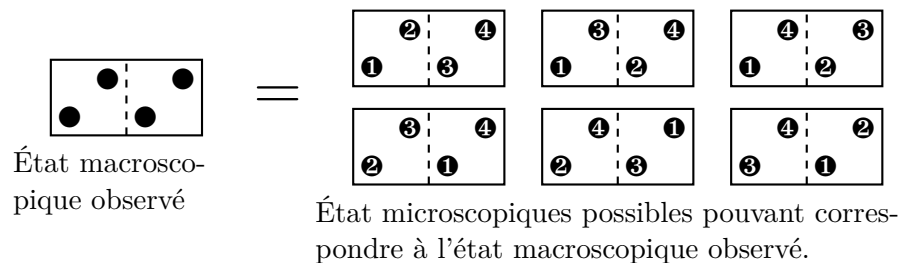
Formule de Boltzmann :

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

où Ω désigne le nombre de configurations microscopiques correspondant à un état macroscopique donné.

Exemple

Considérons des particules dans une enceinte fermée. Considérons comme unique paramètre d'état le nombre de particule dans la moitié gauche. Il y a $\binom{4}{2} = 6$ états microscopiques correspondant à $N_g = 2$:



L'entropie de l'état macroscopique correspondante est $S(N_g = 2) = k_B \ln(6)$. De même $S(N_g = 1) = k_B \ln(4)$ et $S(N_g = 0) = k_B \ln(1) = 0$. Dans ce dernier cas, l'entropie est nulle : la connaissance de l'état microscopique est parfaite (on connaît la position gauche/droite de chacune des particules).

Considérons 20 particules. Pour en $N_g = 10$, il y a $\binom{20}{10} = 184\,756$ possibilités. Pour en placer $N_g = 5$, il y a $\Omega = 15\,504$. Plus le nombre de particules est élevé, plus on tend à avoir l'homogénéité car celle-ci correspond à un plus grand nombre de configurations possibles.

De façon générale, l'entropie correspond à la méconnaissance de l'état microscopique, à paramètres d'état donnés.

2 Machines thermiques

2.1 Introduction

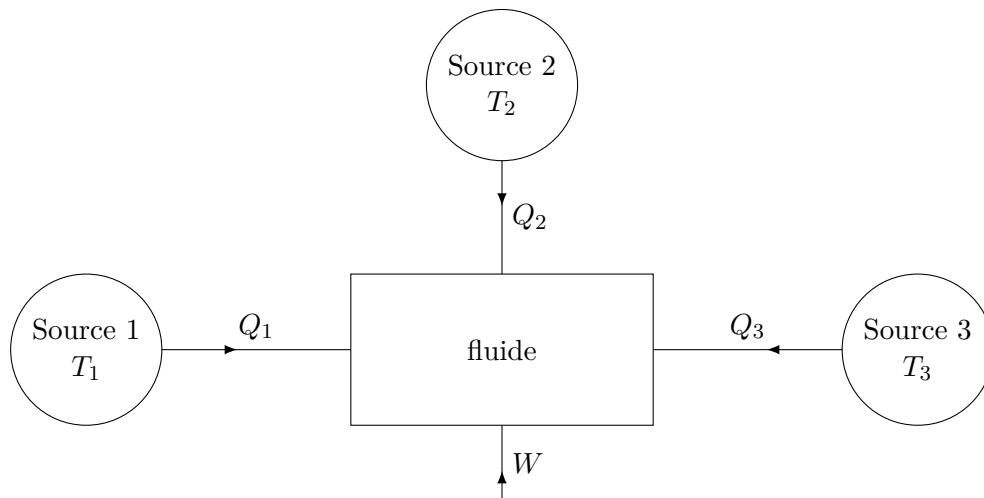
Définition. Une machine thermique est un dispositif qui fait subir à un fluide un cycle thermodynamique dans le but d'extraire du travail mécanique ou un transfert thermique.

Exemple

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

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

2.2 Principe général d'une machine thermique



Premier principe de la thermodynamique Sur un cycle :

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

Donc :

$$W + Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0 \quad \text{donc} \quad Q_1 + Q_2 + Q_3 = -W$$

Second principe de la thermodynamique Sur un cycle :

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

Or :

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

Or $S_e \geq 0$ donc :

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

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

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

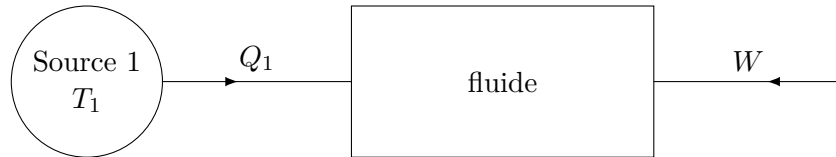
$$W + \sum_{i=1}^n Q_i = 0$$

Le second principe implique l'inégalité de Clausius :

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

2.3 Première application : la machine monotherme

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



L'inégalité de Clausius donne :

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

Donc :

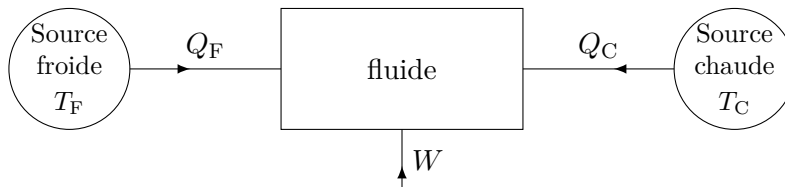
$$Q_1 \leq 0 \quad \text{donc} \quad W \geq 0$$

Il est impossible de réaliser un moteur monotherme.

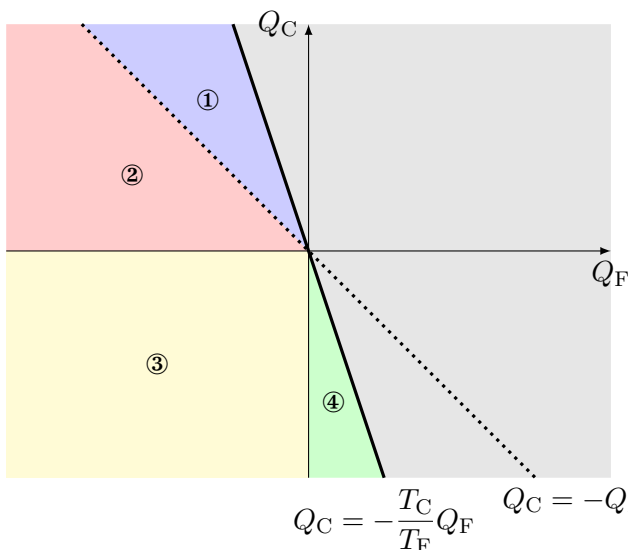
2.4 Les machines dithermes

2.4.1 Le diagramme de Raveau

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



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



Premièrement :

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

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

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

$$Q_C > -Q_F$$

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

On distingue alors plusieurs domaines possibles :

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

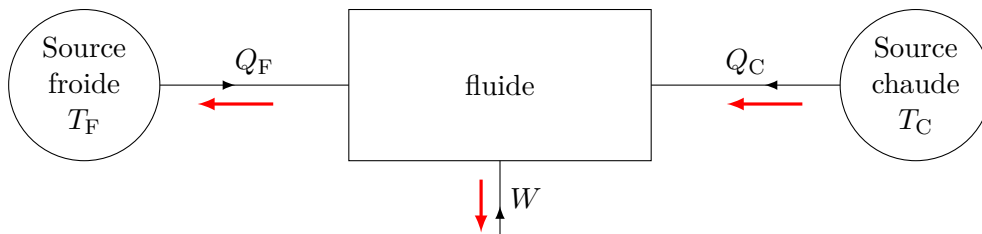
2.4.2 Moteur ditherme

C'est le domaine bleu du diagramme de Raveau :

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

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

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



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

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

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

Pour un moteur, on emploie souvent le mot **rendement** et la notation η pour désigner cette quantité. Ce que l'on veut obtenir est du travail mécanique, soit $-W$ (vu que W est le travail reçu par le fluide). On « paye » Q_C donc :

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

Or $-W = Q_C + Q_F$ donc :

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

Puis :

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

Comme $Q_C > 0$:

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

Donc :

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

Le **théorème de Carnot** indique que l'efficacité d'un moteur ditherme η est inférieur au rendement de Carnot η_C :

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

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

Exemple

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

$$\eta_C = 0,6$$

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

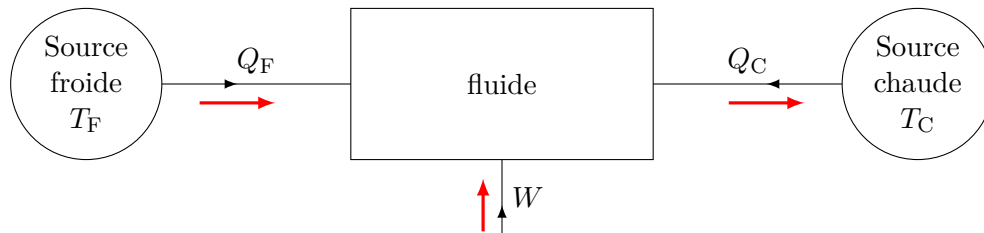
2.4.3 Réfrigérateur

C'est le domaine vert du diagramme de Raveau :

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

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

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



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

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

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

Donc :

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

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

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

Comme $Q_F > 0$:

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

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

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

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

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

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

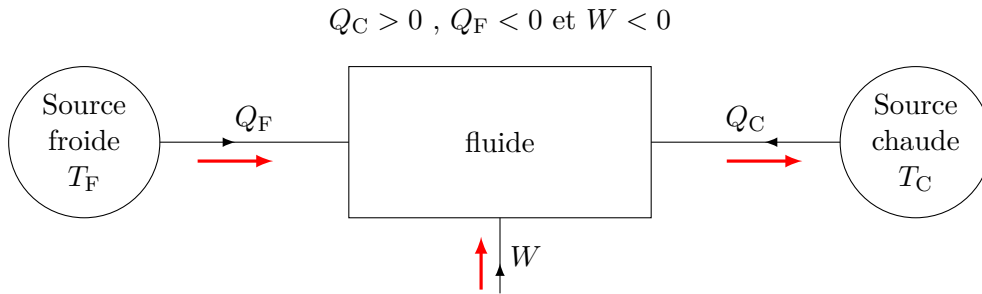
Exemple

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

$$e_C \approx 18,5$$

2.4.4 Pompe à chaleur

C'est le même domaine que pour le réfrigérateur :



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

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

Donc :

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

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

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

Comme $Q_C < 0$:

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

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

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

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

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

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

Exemple

On peut prendre $T_C = 291$ K et $T_F = 278$ K donc :

$$e_C \approx 22,4$$

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

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

2.5 Exemples de machines thermiques

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

Exemples

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

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