

Colonne de gauche = propos approximativement tenus aux élèves, pas forcément écrits au tableau
Colonne de droite = résumé et illustrations de la colonne de gauche, écrits au tableau ou montrés sur transparents.

Voir l'*Introduction aux cours de thermodynamique* pour situer ce cours dans son contexte. Les exercices signalés sont disponibles en fin du cours.

cours n° 5 : Transformations réversibles. 2nd principe de la thermodynamique.

Pré-requis : 1^{er} principe de la thermodynamique (cours n° 3)

A retenir : Savoir prédire par calcul la réversibilité d'une transformation.
Connaître l'inégalité de Carnot.
Savoir calculer une variation d'entropie.

Plan :

1. Insuffisance du 1^{er} 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

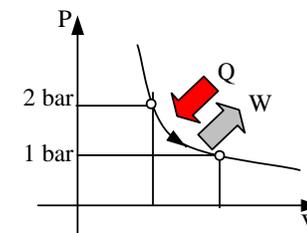
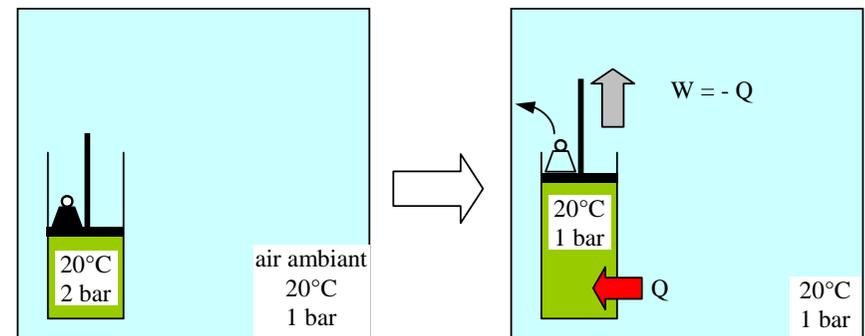
1. Insuffisance du 1^{er} principe de la thermodynamique.

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 $\Delta U = m \cdot C_V \cdot \Delta T = 0$ (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°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. On attend que la température du gaz se stabilise (égale à celle de l'air ambiant). Ensuite on retire "lentement" la masse 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 production de travail (voir 1/2 page de droite).

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 fonctionne 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.

1.

Idee d'un moteur thermique :

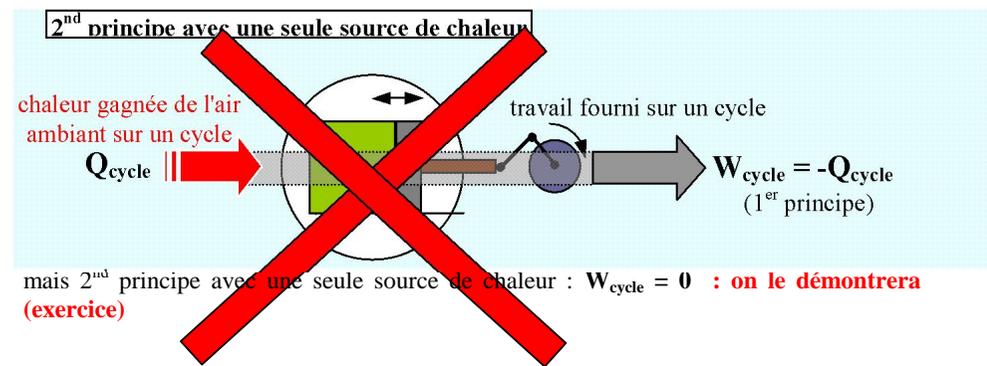


Rappelons qu'un moteur thermique doit fournir, sur un cycle, un travail à partir de chaleur(s)¹. Essayons alors d'autres types de transformations, toujours avec un cylindre en contact éventuel avec une source de chaleur ... finalement on n'arrivera jamais à créer un tel moteur avec une seule source de chaleur, quelles que soient les transformations que l'on fait subir au gaz. C'est là que l'on est bloqué : le 1^{er} principe de la 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. En termes de formulation mathématique cela donne :

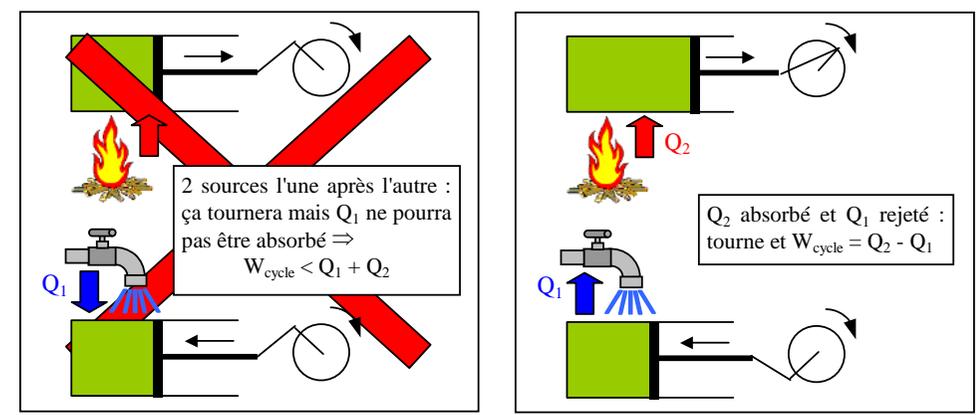
1^{er} principe : puisque $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ (U = fonction d'état) et que on a $\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}$ (1^{er} principe) on obtient $W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 \Leftrightarrow W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$: pas de problème soulevé, on peut *a priori* fournir du travail sur un cycle en absorbant de la chaleur d'une seule source (l'air ambiant).

2nd principe : il nous indiquera que $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}} = 0$ (information supplémentaire) : on ne pourra pas fournir du travail sur un cycle en absorbant de la chaleur à l'aide d'une seule source

Une des premières formulations du 2nd principe de la thermodynamique fut "un moteur thermique ne peut pas être réalisé s'il entre en contact avec une seule source de chaleur" (mouvement perpétuel impossible). Cela sous-entend qu'il faut au moins 2 sources de chaleur en contact (même furtif) avec le gaz pour réaliser un moteur thermique². Cependant, une étude plus détaillée du 2nd principe nous montrera que même avec 2 sources de chaleurs tout n'est pas permis : on ne pourra malheureusement pas avoir³ $W_{\text{cycle}} = (Q_1 + Q_2)_{\text{cycle}}$: le travail ne pourra pas être produit à partir de la somme des chaleurs absorbées des 2 sources, il en rejettera une certaine quantité, ce qui réduira le travail fourni. Comprendre pourquoi le 1^{er} principe de la thermodynamique ne suffit pas⁴ et établir la formulation mathématique du 2nd principe de la thermodynamique (afin que cela soit exploitable pour toutes les situations rencontrées) passera par la notion de transformation *réversible*.



2nd principe avec 2 sources de chaleurs (démontré au paragraphe 4)



¹ Comme sur un cycle on a toujours $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ quelles que soient les transformations, on aura toujours $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$.

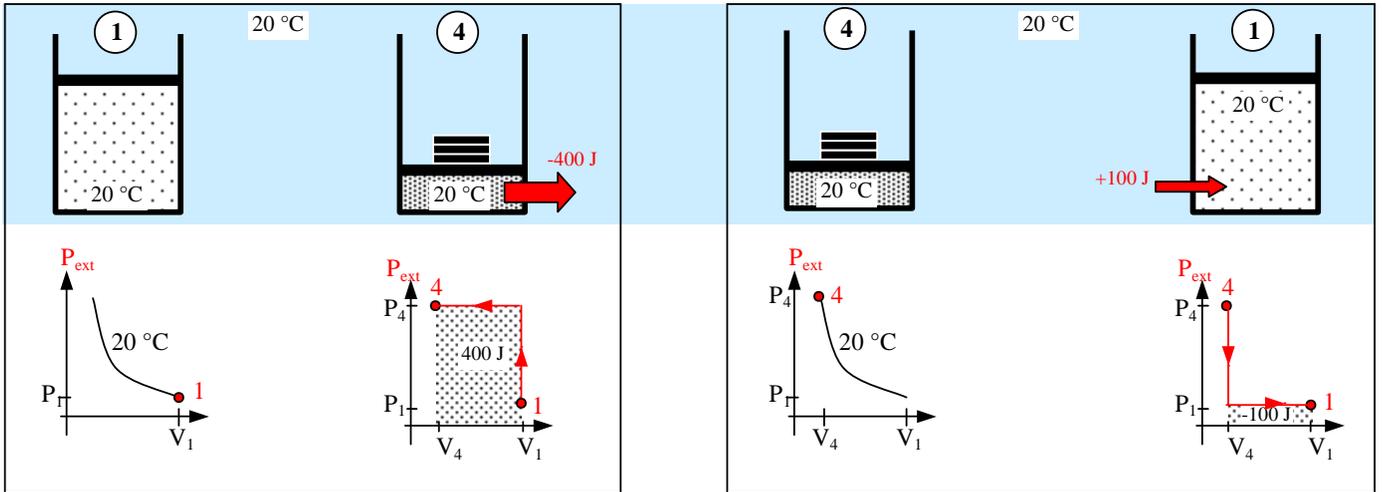
² Pour les moteurs thermiques usuels, la source chaude est réalisée furtivement par l'explosion d'un mélange air-essence et la source froide est simplement l'air ambiant.

³ Sans prise en compte des conventions de signe, c'est-à-dire en prenant Q_1 , Q_2 et W_{cycle} positifs.

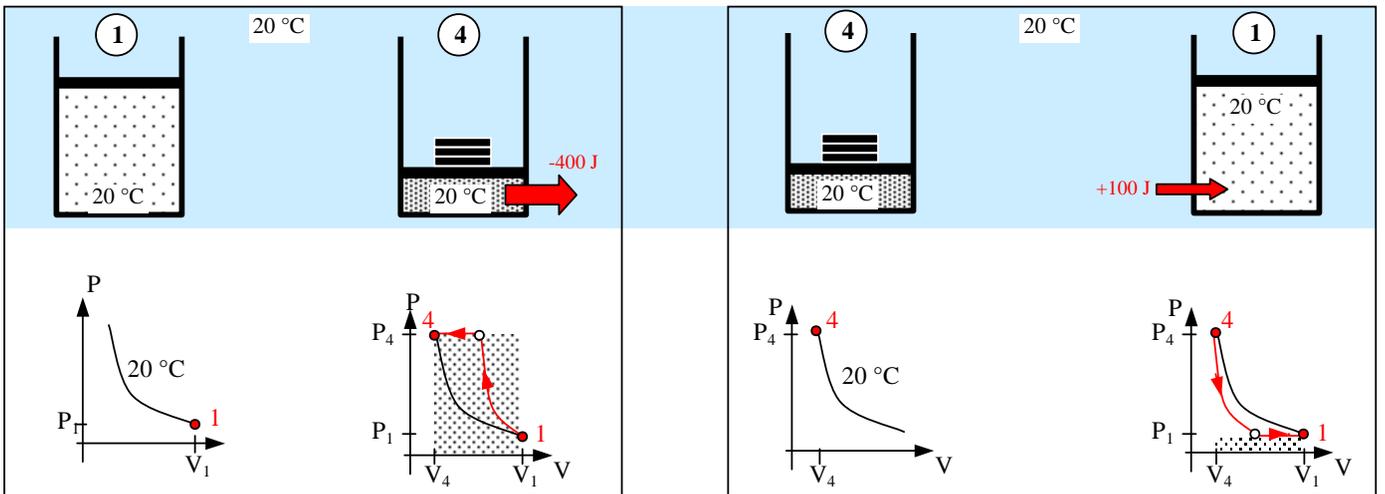
⁴ En d'autres termes, pourquoi a-t-on $W_{\text{cycle}} = 0$ dans le cas du "moteur" monoterme.

2. Transformations réversibles.

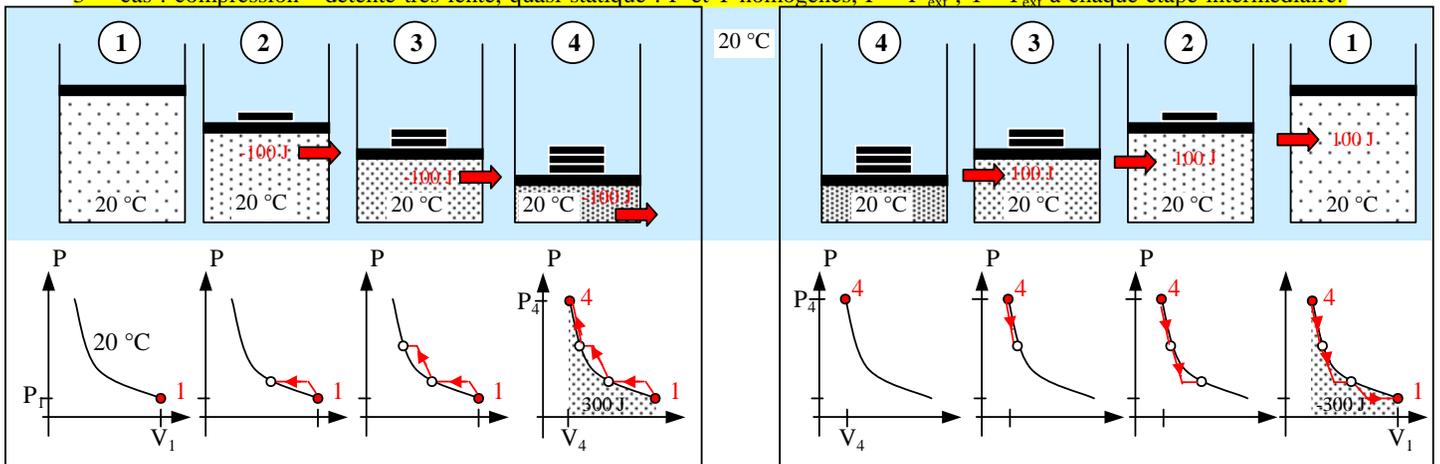
1^{er} cas : compression - détente brutale, P et T non homogènes (sauf aux étapes initiale et finale 1 et 4)



2^{ème} cas : compression - détente brutale et quasi statique : P et T homogènes, mais $P \neq P_{ext}$ et $T \neq T_{ext}$ (sauf aux étapes 1 et 4)



3^{ème} cas : compression - détente très lente, quasi statique : P et T homogènes, $P = P_{ext}$, $T = T_{ext}$ à chaque étape intermédiaire.



Expliquons les illustrations précédentes (on peut les sauter en 1^{ère} lecture : dans ce cas rendez-vous au paragraphe 3).

1^{er} cas

On effectue la compression d'une masse de gaz (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 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 posant brusquement 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 parfaitement définie à chaque instant⁵. Le travail des forces (ici forces de pression uniquement) extérieures (c'est -à-dire appliquée sur la face *extérieur* du piston) est parfaitement défini : $W = -\int_1^4 P_{\text{ext}}.dV = -\int_1^4 P_4.dV = -P_4 \int_1^4 dV = -P_4(V_4 - V_1) \Rightarrow W = P_4(V_1 - V_4)$

Ce travail peut être représenté dans un plan $P_{\text{ext}}(V)$ où P_{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 finales 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 $W = -P_1(V_1 - V_4) = -100 \text{ J}$ 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.

2^{ème} cas

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 μs , 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). Et 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 $T = T_{\text{ext}}$. On peut néanmoins représenter ici 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 4 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_{ext} passe brutalement à P_4 mais pas la pression intérieure P . On peut 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 penser que la pression P du gaz a le temps

⁵ 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.

de s'équilibrer 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^{er} 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, c'est -à-dire $P_{\text{ext}} = P$). La surface représentative du travail est représenté en gris : elle est identique à celle vue au 1^{er} 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^{er} 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, encore une fois, 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^{er} cas et le 2^{ème} 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^{ème} cas est plus petite car la durée Δt utilisée pour réaliser la transformation quasi statique est forcément plus grande que pour une compression non quasi statique).

3^{ème} cas

Imaginons cette fois-ci que l'on effectue la compression par étapes successives, 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 la chaleur de 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).

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 plus à l'isotherme 20°C. A la limite, en prenant des masses infiniment petites⁶ 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 $P = nRT/V$ on en déduit que $W = -\int_1^4 P_{\text{ext}} \cdot dV = -\int_1^4 P \cdot dV = -nRT \int_1^4 \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right) \Rightarrow W = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_4}\right)$ plus faible qu'au 2 cas précédents (300 J par ex.) et donc le 1^{er} principe de la thermodynamique nous donne $Q = -W$: la chaleur évacuée est plus faible qu'aux 2 cas précédents.

Pour le phénomène de détente, on aboutit au même résultat en prenant des masses infiniment petites. On constate alors que les trajets aller et retour sont identiques dans le plan $P(V)$. C'est là, je pense, l'origine du mot "réversibilité"⁷

⁶ On voit ici le problème que pose ce genre de transformation qui est finalement infiniment lente (elle dure Δt avec $\Delta t \rightarrow +\infty$), et donc qui développe une puissance P nulle car $P = W/\Delta t \rightarrow 0$.

⁷ L'identité des trajets aller et retour ne suffit cependant pas pour assurer la réversibilité d'un cycle de transformation : penser à l'échauffement et au refroidissement isochore d'une masse m de gaz : le cylindre, à parois fixes, initialement à 20°C est plongé dans un milieu à 80°C, la transformation quasi statique $P(V)$ va avoir pour trajectoire une verticale *ascendante* (de l'isotherme 20°C à l'isotherme 80°C). Puis si on refroidit le gaz de 80°C avec une source de chaleur à 20°C, la trajectoire $P(V)$ va être exactement identique à la trajectoire précédente, sauf qu'il s'agira de la verticale *descendante* de l'isotherme 80°C à l'isotherme 20°C. Les chaleurs échangées seront identiques ($= \pm mC_V \cdot \Delta T$) à l'aller et au retour, cependant le cycle ne sera pas réversible car la température extérieure (80°C) n'était pas égale, à chaque instant, à la température du gaz (qui évolue). Pour assurer la réversibilité, ou plutôt la quasi réversibilité [voir réflexions personnelles sur le 2nd principe de la thermodynamique], il aurait fallu que la température extérieure évolue de la même manière que la température du gaz, c'est-à-dire passer progressivement de 20°C à 80°C : à l'aide d'un four par exemple). Finalement la *réversibilité* d'une transformation impose des contraintes d'évolution à l'extérieur du système, contrairement à la notion *quasi statique*.

3. Second principe.

3.1. Enoncé non mathématique.

Prenons le cas d'un gaz qui évolue de manière cyclique dans un cylindre muni d'un piston et mettons le en contact (éventuellement furtif) avec 2 objets de températures différentes, pris l'un après l'autre. Pendant ces contacts les objets assurent une température de contact⁸ constante et leur volume reste constant⁹ : on les appelle en thermodynamique "sources de chaleur" ou "thermostats". Dans ce cas l'expérience précédente permet de réaliser un moteur thermique, d'où l'énoncé (non mathématique) du 2nd principe de la thermodynamique :

2nd principe de la thermodynamique :

Il faut au moins deux sources de chaleur pour réaliser un moteur thermique

(Rappelons qu'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 monotherme vu au paragraphe 1 précédent ne pouvait pas fonctionner.

3.2. Enoncé mathématique

transformations réversibles :

On s'aperçoit que, lors d'une transformation cyclique réversible réalisée avec deux thermostats ($T_2 = C^{te}$ et $T_1 = C^{te}$) une quantité reste constante, intégralement transférée de la source chaude vers la source froide.

Cette quantité qui reste constante est le rapport Q_2/T_2 , ou Q_1/T_1 (égalité au signe près). Comme toute constante en physique (¹⁰), on lui donne un nom : **Entropie**.

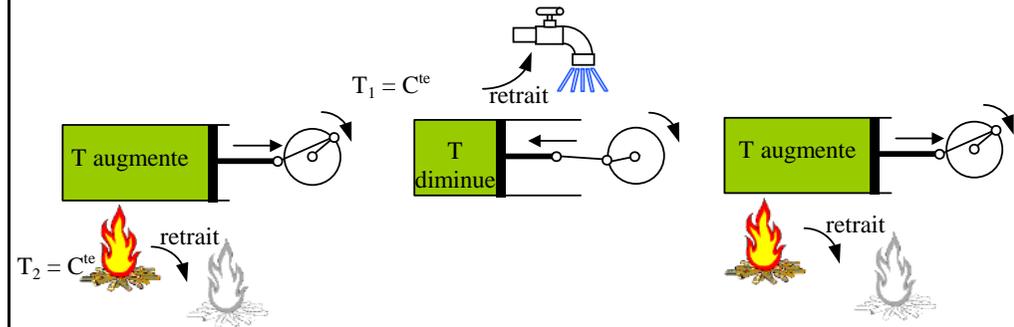
$$S_{reçue} \triangleq \left. \frac{Q_2}{T_2} \right|_{réversible} \geq 0 \text{ (car } Q_2 \geq 0 \text{)}$$

⁸ Il n'est pas nécessaire que ce soit la température propre des objets.

⁹ De cette manière ils n'échangent pas de travail avec le gaz mais seulement de la chaleur. En dehors des contacts avec le gaz, rien ne leur interdit d'avoir leur volume ou leur température modifié.

¹⁰ De même **la quantité de mouvement** qui est définie par $p \triangleq m \times v$ est une quantité qui se conserve lors d'un choc. Cette quantité p possède une interprétation physique assez vague (ce n'est pas l'énergie cinétique qui provoque la sensation de choc).

3.1.

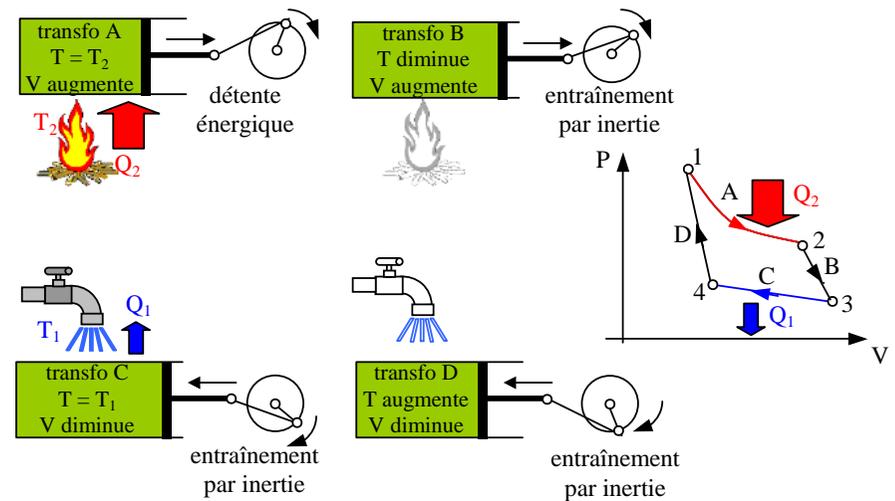


2nd principe : il faut au moins 2 sources de chaleur pour extraire un travail sur un cycle (moteur thermique).

Remarque : ces sources de chaleur ne sont pas forcément en contact permanent avec le système étudié.

3.2.

cycle de transformations réversibles (isothermes et adiabatiques) :



Ce nouveau nom doit son origine à l'idée de *conservation* (de l'**énergie**) ainsi qu'à l'idée de *direction* ou de sens imposé à la transformation (on en expliquera la raison ultérieurement), **tropês** (τροπή) en grec¹¹. 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 S¹²

Comme toute transformation cyclique (réversible ou non), le gaz ne gardera pas cette entropie S sur un cycle : il la transfère intégralement à un moment donné ou à un autre à la source froide et perd ainsi l'entropie qu'il avait précédemment reçue du thermostat :

$$S_{\text{perdue}} = \left. \frac{Q_1}{T_1} \right|_{\text{réversible}} = - \left. \frac{Q_2}{T_2} \right|_{\text{réversible}} \leq 0$$

Finalement, lorsque le gaz emmagasine la chaleur Q_2 lors de la transformation A, son entropie S s'accroît de $S_{\text{reçue}} \triangleq S_A$. Lorsque le gaz perd Q_1 (transfo C) l'entropie S du gaz diminue de $S_{\text{perdue}} \triangleq S_C = -S_A$: la variation d'entropie sur un cycle est donc nulle ($\Delta S_{\text{cycle}} = S_{\text{reçue}} + S_{\text{perdue}} = 0$) : **S est donc une fonction d'état** au même titre que P, V et T.

Ainsi on a le droit de noter $S_A = \Delta S_{12} \triangleq S_2 - S_1$ (variation d'entropie du gaz entre les états 1 et 2) et $S_C = \Delta S_{34} = -\Delta S_{12}$ (puisque $\Delta S_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0$). 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 tables¹³.

Ainsi, l'entropie S_A reçue lors de la transformation A peut être notée indifféremment $S_2 - S_1$ ou ΔS_{12} , de même l'entropie S_C perdue lors de la transformation C peut être notée indifféremment $S_4 - S_3$ ou ΔS_{34} (les transformations adiabatiques réversibles B et D s'effectuent sans échange de chaleur et donc ne développent pas d'entropie : la variation d'entropie du gaz est nulle pendant ces transformations).

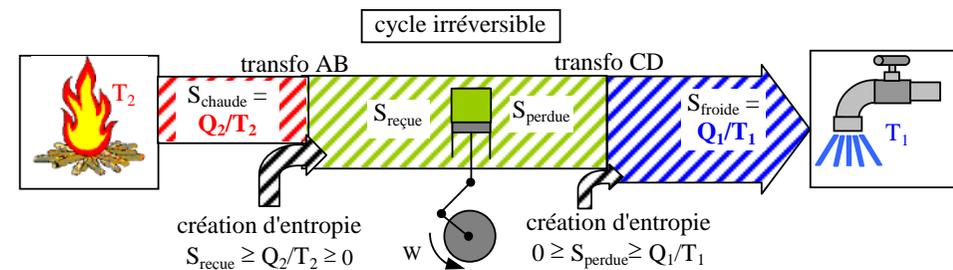
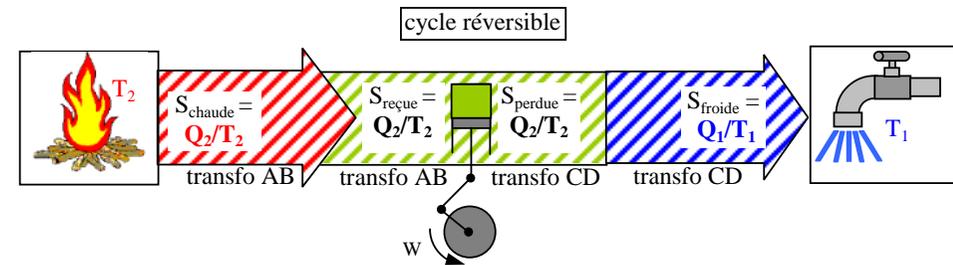
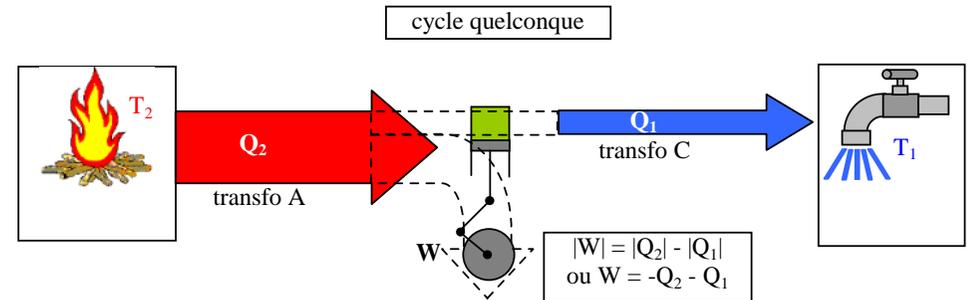
¹¹ On a également le mot plus connu "isotrope" = mêmes (*iso*) propriétés dans toutes les directions (*trope*) de l'espace.

¹² 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.

¹³ 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.

Observation $\Rightarrow \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{|Q_1|}{T_1}$

\Rightarrow le moteur "transfert" la quantité $|Q_2|/T_2$ de la source chaude (pendant la transfo A) à la source froide (transfo C). Cette quantité s'appelle "**entropie**" S reçue puis perdue par le système gaz au cours du cycle



transformations non réversibles

Qu'en est-il pour les transformations cycliques usuelles, irréversibles (quasi-statiques ou non) ? Comme S est une variable d'état, ΔS_{12} ne dépend pas de la manière dont on a réalisé la transformation pour aller de l'état 1 à l'état 2, ΔS_{12} est alors donnée par la relation :

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

calculée sur un chemin quelconque réversible¹⁴ (le plus facile selon les données du problème) reliant les points 1 et 2. Il faudra cependant bien se souvenir que $\delta Q_{\text{rév}}$ est la quantité élémentaire de chaleur reçue sur le trajet élémentaire réversible fictif, et qu'elle ne correspond pas forcément à la quantité de chaleur élémentaire réellement développée lors de la transformation : c'est ΔS_{12} que l'on calcule, pas Q ! De même T correspond ici à la température du système (gaz ici) puisque pour une transformation réversible on a $T = T_{\text{source}}$.

On s'aperçoit expérimentalement que le gaz développe toujours plus d'entropie que n'en développent les sources, c'est-à-dire que pour une transformation 1→2 quelconque on aura toujours :

$$\Delta S_{12} \geq \Delta S_{\text{source}}$$

Qu'est-ce que cela implique ? Et bien si, lors de la transformation 1→2, le gaz développe une chaleur Q pour un contact de température T_{contact} avec une source quelconque, il développera une entropie $\Delta S_{12} > \Delta S_{\text{source}} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{contact}}} = \frac{1}{T_{\text{contact}}} \int_1^2 \delta Q_{\text{rév}} = \frac{1}{T_{\text{contact}}} Q_{\text{rév}}$, ainsi :

$$\Delta S_{12} \geq \frac{Q}{T_{\text{contact}}}$$

Si le gaz absorbe de la chaleur on aura $Q > 0$ et donc $\Delta S_{12} \geq \frac{Q}{T_{\text{contact}}} \geq 0$ et si le gaz perd

de la chaleur on aura $0 \geq \Delta S_{12} \geq \frac{Q}{T_{\text{contact}}}$, d'où l'illustration donnée à la 1/2 page de droite.

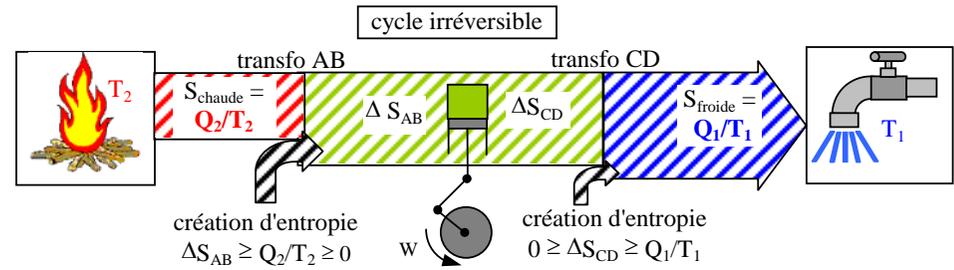
¹⁴ ou *quasi réversible* (voir réflexions personnelles).

¹⁵ Remarque qu'ici $Q_{\text{rév}} = Q$ réelle échangée entre la source et le système car ΔS_{source} ne fait intervenir que l'état initial et final de la source et ne dépend donc pas du chemin suivi, quasi statique ou non. Cela vient du fait que la température T_{contact} de la source reste constante lors du contact entre le gaz et la source.

$$S_{\text{reçue}} + S_{\text{perdue}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow S = \text{fonction d'état} \Rightarrow$$

$$S_{\text{reçue}} = \Delta S_{AB}$$

$$S_{\text{perdue}} = \Delta S_{CD} = -\Delta S_{AB}$$



2nd principe de la thermodynamique (énoncé mathématique) :

pour toute transformation, réversible ou non, on aura toujours :

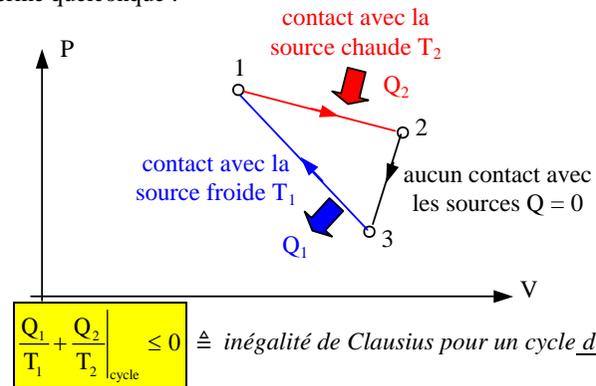
$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{contact}}} \text{ avec } \Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

le signe = étant obtenu pour une transformation réversible

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

4

Cycle ditherme quelconque :



le signe = étant obtenu pour un cycle réversible ditherme, c'est-à-dire le cycle de Carnot.

On démontre également en physique statistique que l'entropie est reliée à l'état de "désordre" des molécules 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 impliquera toujours un surplus de désordre : on parle de "dégradation de l'énergie".

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

Prenons un cycle ditherme quelconque (ici réalisé en 3 étapes : voir 1/2 page de droite) réalisé entre 2 températures extrêmes $T_1 < T_2$ fournies par 2 sources (thermostats).

2nd principe $\Rightarrow \Delta S_{12} \geq \frac{Q_2}{T_2}$, $\Delta S_{23} \geq 0$, $\Delta S_{31} \geq \frac{Q_1}{T_1}$ or $\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{31} = 0$ ainsi

$$0 \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \text{ ou encore : } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \Big|_{\text{cycle}} \leq 0 \text{ inégalité de Clausius.}$$

le signe = étant obtenu pour une transformation réversible ditherme (Carnot)

Conséquence 1 : 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 (voir démo ci-dessous).

Conséquence 2 : un travail restitué ne pourra malheureusement jamais être égal à la somme de chaleurs absorbées (le rendement serait alors de 100%) : 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 fuite de chaleur. Cette fuite de chaleur est d'autant plus importante (en valeur relative) que la transformation cyclique est irréversible.

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

$$2^{\text{nd}} \text{ principe pour une transfo réversible : } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow Q_1 = -\frac{T_1}{T_2} \cdot Q_2 \quad (2)$$

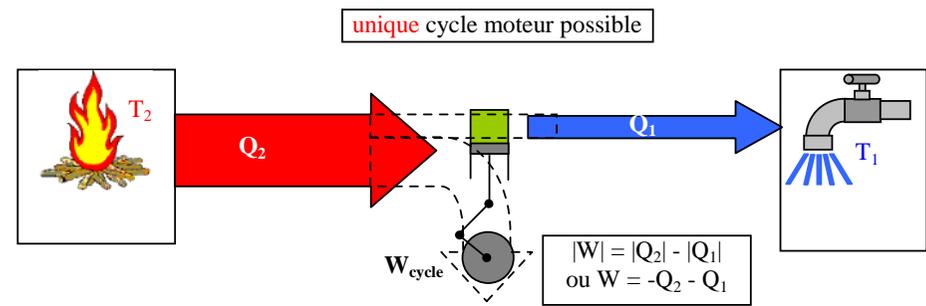
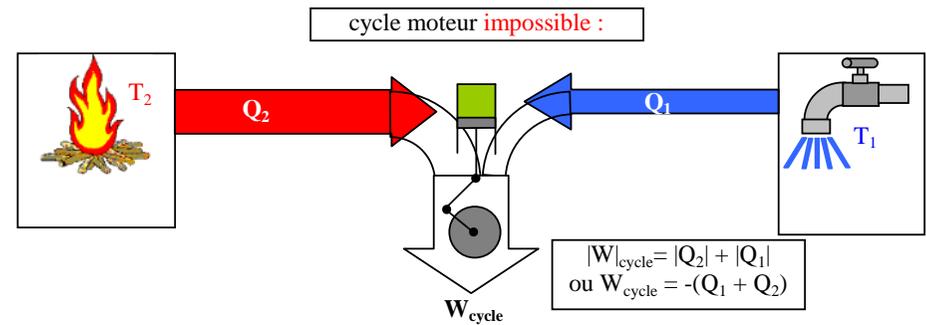
$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow W_{\text{cycle}} = \frac{T_1}{T_2} \cdot Q_2 - Q_2 = Q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right) \quad (3)$$

$$\text{Moteur} \Rightarrow W_{\text{cycle}} < 0 \text{ et puisque } T_1 < T_2 \text{ (par hypothèse) on a } (3) \Rightarrow Q_2 > 0 \quad (4)$$

$$(2) \text{ et } (4) \Rightarrow Q_1 < 0 \quad (5)$$

Remarque importante : l'inégalité de Clausius 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

Conséquences :



Un moteur thermique rejettera toujours de la chaleur : son rendement ne sera jamais égal à 100 % : il s'échauffera donc toujours.

On démontre que $\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ est obtenu pour un cycle réversible

- ne dépend que des températures des sources
- il faut que T_1 soit la plus froide et T_2 la plus chaude possible

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) 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.

Quelle est finalement le rendement énergétique¹⁶ maximum que l'on peut tirer d'un moteur ditherme ?

Nous avons $|W| = |Q_2| - |Q_1|$ (1^{er} principe) et $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ (2nd principe), d'où

$$Q_1 \leq -\frac{T_1}{T_2} Q_2 \leq 0, \text{ c'est-à-dire } |Q_1| \geq \frac{T_1}{T_2} |Q_2|$$

Ainsi $|W|$ est maximal lorsque $|Q_1| = \frac{T_1}{T_2} |Q_2|$, c'est-à-dire pour une transformation réversible.

Conclusion : à chaleur absorbée Q_2 donnée et températures de sources T_1 et T_2 données $|W|$ est maximal pour un cycle réversible

Le rendement $\eta = \frac{|W|}{Q_2}$ (énergie restituée sur énergie absorbée) est maximal pour $|W|$ maximal,

$$\text{ainsi } \eta_{\max} = \frac{|W|_{\max}}{Q_2} = \frac{Q_2 - \frac{T_1}{T_2} Q_2}{Q_2} \Leftrightarrow \eta_{\max} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \text{ pour un cycle réversible ditherme}$$

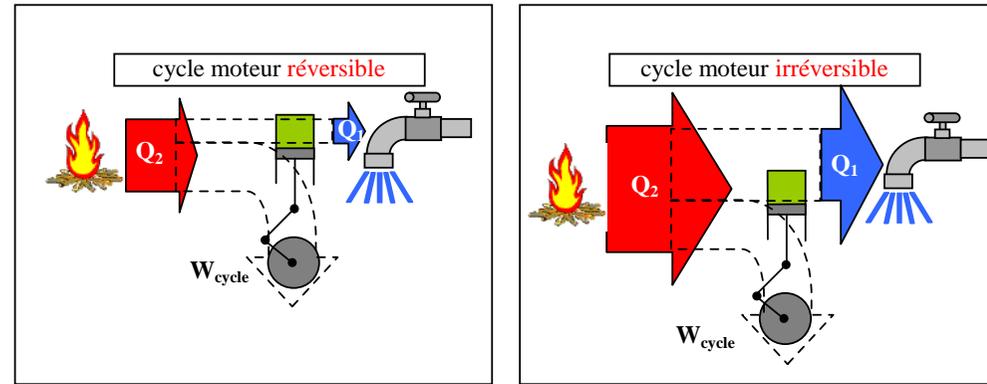
Le rendement maximal est obtenu pour un cycle réversible, il est indépendant de la nature du fluide (système) et ne dépend que des températures extrêmes T_1 et T_2 .

On peut également dire que pour Q_2 absorbée donnée, W est maximal pour une transformation réversible, que $|W_{\max}| = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) Q_2$ et que Q_1 rejeté minimal.

Remarquer (1/2 page de droite) que le rendement maximum est très faible (de l'ordre de 10%) pour des écarts de températures de 30 K (ou 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 ?) : ra $\eta_{\max} = 1 - \frac{293}{2273} \approx 87\%$ au maximum (compter 40% avec les moteurs réels

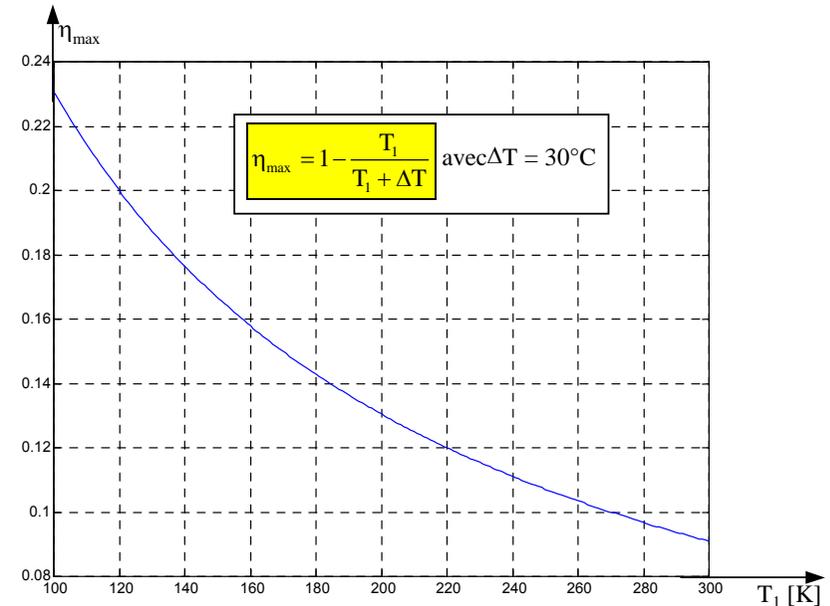
non réversibles). En outre un moteur thermique qui tournera en Sibérie aura un meilleur rendement que le même moteur qui tournera en France (en Sibérie T_1 est plus faible pour T_2 supposée identique, issue de l'explosion d'un mélange air-essence)

¹⁶ Et non pas un rendement en puissance (comme on le fait pour les moteurs électriques) car on a vu qu'un cycle réversible s'effectue en une durée infinie.



A travaux identiques, le cycle réversible est celui qui absorbe le moins de chaleur de la source chaude et qui en rejette le moins à la source froide : c'est le plus économique.

- Il vaut mieux fonctionner entre -40°C et -10°C qu'entre 0 et 30°C :

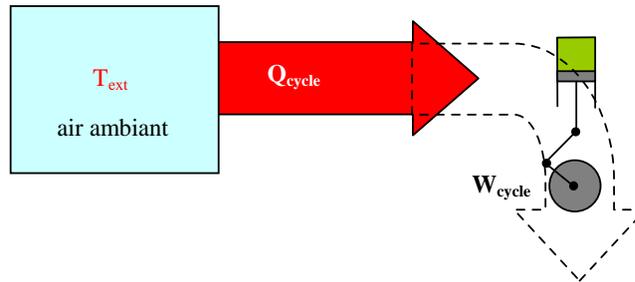


Exercices sur les transformations réversibles et le 2nd principe.

Notez bien que ces exercices font parti intégrante du cours et doivent être résolus au fur et à mesure de leur apparition dans le cours. Ils permettent de bien assimiler les concepts abordés dans chaque paragraphe et de se donner quelques ordres de grandeur. Ils sont parfaitement adaptés au paragraphe étudié. Les données numériques sont issues de différents ouvrages. Il n'est pas certain qu'elles soient exactes à la décimale près...de toute façon la physique est une science qui modélise, et donc qui fait des approximations ! Cela nous suffira amplement !

Exercice 1 : impossibilité du moteur thermique monotherme.

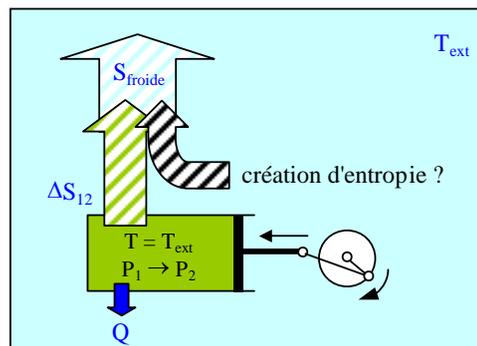
Montrez qu'il est impossible d'avoir "le mouvement perpétuel", c'est-à-dire qu'il est impossible d'obtenir un moteur thermique à partir d'une seule source de chaleur (air ambiant par exemple).



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*.

1. Calculez la variation d'entropie ΔS_{12} du gaz lors de la compression.
2. Calculez 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. Calculez la chaleur échangée par le gaz avec l'extérieur en fonction de P_1 , P_2 , n et R (constante des gaz parfaits)
2. Calculez la variation d'entropie ΔS_{12} du gaz lors de la compression en fonction de P_1 , P_2 , n et R .
3. Calculez l'entropie S_{froide} gagnée par l'air ambiant.
4. Est ce que la compression est réversible ?

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

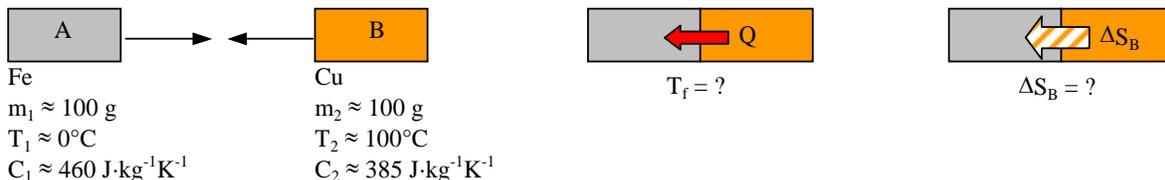


1. Calculez la variation d'entropie ΔS_{fer} du morceau de fer lorsque sa température passe de T_2 à T_1 . Est - ce que le fer a reçu de l'entropie ?
2. Est - ce que cette transformation est réversible ? (justifiez).
3. Appliquez le 1er principe de la thermodynamique au système (isolé) fer + eau, déduisez - en 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, prouvez 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).

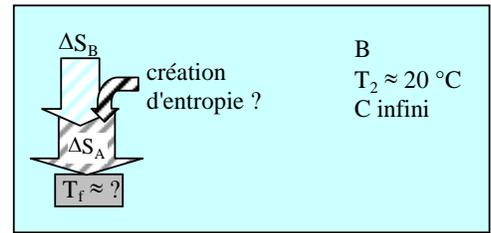
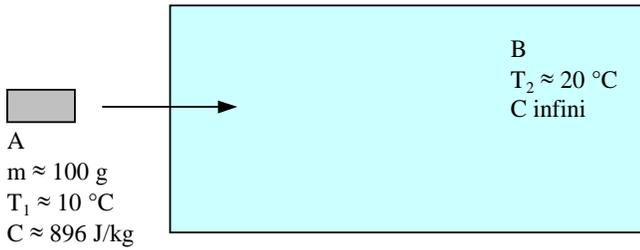
2. Calculez la température finale T_f des 2 corps en équilibre thermique.
3. Si l'on souhaite réaliser un dissipateur thermique (pour évacuer la chaleur perdue par un composant électronique), a - t - il intérêt à prendre du zinc ($C_{\text{Zn}} \approx 389\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ou de l'aluminium ($C_{\text{Al}} \approx 896\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ?
4. Calculez la variation d'entropie ΔS_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 : $45,5^\circ\text{C}$; 4 : $-6,07\text{ J/K}$; 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. Calculez la variation d'entropie ΔS_A du morceau d'aluminium.
2. Calculez la variation d'entropie ΔS_B de l'air ambiant.
3. Déduisez - en la variation d'entropie ΔS_{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.