

Deuxième Principe de la Thermodynamique

Résumé

Ce document est la suite logique de celui concernant le premier principe. Il s'agit toujours de l'étude de la thermodynamique classique d'un système fermé. Sauf cas particulier clairement précisé ultérieurement, on considère que seules les forces de pression sont susceptibles de travailler. Quelques exercices d'illustration avec leurs corrigés sont proposés.

1 Objectif

Le premier principe permet de déterminer des transferts d'énergie en utilisant les propriétés des fonctions d'état U et H . On peut maintenant se poser la question : tous les transferts d'énergie théoriquement envisageables sont-ils possibles en pratique ?

Prenons un exemple simple : une certaine quantité d'eau est enfermée dans un calorimètre supposé parfaitement calorifugé (parois athermanes). Un agitateur est relié à un moteur. La rotation des pales de l'agitateur provoque une augmentation de l'agitation thermique de l'eau, donc une augmentation de son énergie interne, ce qui se traduit par une augmentation de température de l'eau. On peut dire que l'augmentation de l'énergie interne de l'eau est égale au travail reçu par l'eau, ce travail étant le travail des forces exercées par les pales en mouvement sur l'eau :

$$\Delta U = W > 0$$

On pourrait envisager l'évolution inverse : le moteur étant enlevé, le refroidissement adiabatique de l'eau provoquerait la rotation des pales, l'eau perdant alors de l'énergie interne en fournissant du travail à l'extérieur. Cela correspondrait à :

$$\Delta U = W < 0$$

L'expérience montre que cette évolution inverse est impossible ! Manque donc à la thermodynamique un deuxième principe, capable de prédire si une évolution est possible ou non. C'est ce **principe d'évolution** que nous allons étudier ici. Nous montrerons, paragraphe 7.2 la cohérence de ce nouveau principe avec ces faits expérimentaux.

Depuis que l'étude de la thermodynamique existe, motivée au départ par la mise au point et la compréhension des machines thermiques (machines à vapeur, moteurs thermiques...) plusieurs énoncés de ce principe se sont succédés.

Nous retenons celui le plus fréquemment enseigné actuellement : celui de ILYA PRIGOGINE, chimiste belge d'origine russe, prix Nobel en 1977.

2 Notion de réversibilité

Une transformation est qualifiée de réversible lorsqu'elle possède les **deux** propriétés suivantes :

- 1° : elle est **quasi statique** ;
- 2° : elle est **renversible**.

Le qualificatif quasi statique a été largement développé au paragraphe 3.4 du document sur le premier principe. La transformation doit être suffisamment lente pour que le système puisse être à chaque instant considéré en état d'équilibre interne : la température, à un instant donnée, est la même en tout point du système ; même chose pour la pression. **Le système vérifie ainsi une équation d'état à chaque instant.** De plus, si le système est en contact thermique avec le milieu extérieur (parois diathermanes), on doit avoir à chaque instant : $T \approx T_{ext}$. Si le système est séparé de l'extérieur par une paroi mobile (piston dans un cylindre par exemple), on doit avoir à chaque instant : $P \approx P_{ext}$.

Une transformation d'un état 1 à un état 2 est **renversible** s'il est possible de revenir de l'état 2 à l'état 1 par la même succession d'états intermédiaires (par le même chemin décrit en sens inverse).

Certaines transformations peuvent être quasi statiques sans être réversibles. Je prends deux exemples.

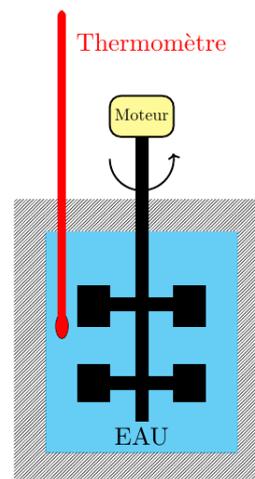


FIGURE 1 – Calorimètre

Exemple 1 : il concerne la thermodynamique des solides et non des fluides. Il fait intervenir des forces autres que celles de pression mais je le cite néanmoins en raison de son caractère particulièrement démonstratif. On considère un ressort vertical dont l'extrémité supérieure est fixée à un support immobile. À l'extrémité inférieure on fixe de très petites masselottes; on attend entre chaque ajout que l'équilibre soit atteint, la tension T du ressort devenant égale à $m.g$ et son augmentation de longueur étant x . Cet allongement du ressort est ainsi **quasi statique**. Peut-on le considérer comme **renversible**? Deux situations sont envisageables :

Premier cas : l'état final ne dépasse pas la limite d'élasticité du ressort (état final sur la courbe rouge entre O et A) : pour chaque état intermédiaire, on peut écrire : $T=m.g=k.x$ où k est la constante de raideur du ressort. Si on enlève progressivement et lentement les masselottes, le ressort va retrouver son état initial correspondant au point O , tous les états intermédiaires étant encore sur le segment de droite rouge. Bref : le ressort revient à son état initial par la même succession d'états intermédiaires. La transformation est donc renversible. Puisqu'elle est aussi quasi statique, elle est **réversible**.

Deuxième cas : lors de l'ajout très progressif des masselottes, l'état final dépasse la limite d'élasticité sans atteindre l'état de rupture du ressort et correspond au point B sur la courbe caractéristique. Si on enlève progressivement et lentement les masselottes, les états intermédiaires sont toujours des états d'équilibre mais ils correspondent à la courbe bleue sur le schéma. Le ressort ne retrouve pas son état initial pour $m=0$; l'état final correspond au point C sur la courbe : le ressort est plus long qu'à l'état initial. **La transformation n'est donc pas renversible. Bien que quasi statique, elle n'est donc pas réversible.**

Exemple 2 : il concerne l'ensemble des évolutions où interviennent des forces de frottements : forces de frottement exercées par la parois d'un cylindre sur un piston par exemple. Partant d'un état d'équilibre imaginons un déplacement élémentaire dx du piston qui provoque un travail élémentaire δW , un transfert thermique δQ , une variation élémentaire d'énergie interne du gaz dU ... Si la transformation est renversible, inverser le sens du mouvement, soit inverser le signe de dx , doit inverser les signes de δW , de δQ et de dU en conservant leurs valeurs absolues. Ce remplacement de δW par $(-\delta W)$ est impossible si les forces de frottement interviennent dans l'expression du travail élémentaire; en effet : le travail des forces de frottement est toujours négatif quel que soit le sens du mouvement. Ainsi, en présence de frottements, l'évolution peut être quasi statique si elle est très lente mais elle ne peut pas être renversible. **La présence de frottements interdit la réversibilité.**

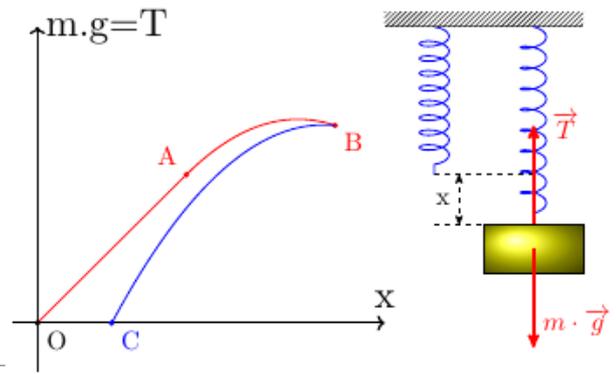


FIGURE 2 –

3 Énoncé du deuxième principe de la thermodynamique

Ce principe postule l'existence d'une nouvelle **fonction d'état extensive** du système fermé, **l'entropie**, notée S . La variation élémentaire d'entropie est une somme de deux termes :

1° : un terme d'échange, dont l'expression, en cas d'échange thermique avec une source de température T_{ext} , s'écrit :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}} \tag{1}$$

2° : un terme de création, nul en cas d'évolution réversible et strictement positif dans les autres cas :

$$\delta S_c \geq 0 \tag{2}$$

Ce qui revient à écrire la variation élémentaire d'entropie sous la forme :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c \tag{3}$$

Cette relation peut s'intégrer entre un état initial 1 et un état final 2 du système fermé :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} + S_c \tag{4}$$

Les bornes d'intégration dépendent du type d'évolution; l'expression n'est pas nécessairement simple si T_{ext} n'est pas fixe lors de l'évolution. L'entropie de création est a priori inconnue; on sait seulement qu'elle ne peut pas être négative.

Cet énoncé appelle plusieurs remarques importantes :

1° : En cas d'évolution spontanée d'un système **isolé thermiquement**, la transformation est à la fois adiabatique et irréversible. L'entropie d'échange est nécessairement nulle et l'entropie de création nécessairement positive : $\Delta S = S_c > 0$.

En pratique, il est toujours possible de choisir un système suffisamment étendu pour qu'il soit isolé thermiquement (dans les cas extrêmes, on peut choisir l'univers entier!). **Nous avons donc bien dans ce principe un principe**

d'évolution : une évolution spontanée d'un système thermiquement isolé se fait toujours dans le sens qui augmente l'entropie.

2° : Dans le cas limite d'une évolution **réversible**, l'entropie de création est nulle et l'évolution est quasi statique : $T \approx T_{ext}$. L'expression (4) se simplifie :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} \tag{5}$$

Là encore : les bornes d'intégration dépendent de la transformation.

3° : la relation (5) est-elle vraiment utile dans la mesure où une transformation réversible : cela n'existe pas ?

La réponse est oui pour deux raisons :

- dans certains cas, assimiler une transformation réelle à une transformation réversible peut constituer une approximation correcte ;

- plus important : comme U et H, S est une fonction d'état ; pour calculer la variation d'entropie lors d'une transformation réelle irréversible, il est toujours possible d'imaginer un chemin fictif réversible allant de l'état initial réel à l'état final réel.

4° : l'entropie a la dimension physique du quotient d'une énergie par une température ; elle se mesure donc en joules par kelvins (J/K).

5° : comme U et H, S est une fonction d'état extensive : lorsqu'un système est constitué de plusieurs sous-systèmes, l'entropie du système est la somme des entropies des sous-systèmes.

4 Application au thermostat

Un thermostat, en thermodynamique, est un système dont la capacité thermique est tellement grande qu'il peut recevoir ou fournir de la chaleur sans variation mesurable de température. Imaginons que l'on jette un morceau de métal chaud dans l'eau d'un lac ; le métal va céder de la chaleur à l'eau mais la masse d'eau est tellement grande devant celle du métal que la variation de température de l'eau sera totalement négligeable. L'air ambiant constitue aussi un thermostat pour des expériences de durée suffisamment courte pour que l'on puisse négliger les variations de températures en fonction de la météorologie. On peut aussi envisager bien sûr que le thermostat soit l'air ambiant d'une salle dotée d'un système de régulation de la température...

Soit T_{th} la température du thermostat et Q_{th} le transfert thermique reçu, au sens algébrique du terme. Le transfert est le plus souvent irréversible. Cependant, irréversible ou réversible, ce transfert ne modifie pas les paramètres d'état du thermostat (température, pression). Puisque l'entropie est une fonction d'état, on peut utiliser la remarque 2 du paragraphe précédent et calculer la variation d'entropie le long d'un chemin fictif réversible isotherme puisque la température du thermostat est fixe. La relation (5) conduit simplement à :

$$\Delta S_{th} = \frac{1}{T_{th}} \int \delta Q_{th} = \frac{Q_{th}}{T_{th}} \tag{6}$$

5 Exercices d'illustration de ce deuxième principe

5.1 Transfert thermique entre un solide et un thermostat

Énoncé :

Un solide de capacité thermique constante C est placé dans un four où il acquiert la température initiale T_1 . Il est alors sorti du four et laissé à l'air libre. L'air se comporte comme un thermostat de température fixe $T_{ext} < T_1$.

1° : Établir les expressions des transferts thermiques reçus par le solide et par l'air en fonction de C, T_1 et T_{ext} .

2° : Établir l'expression de la variation d'entropie ΔS du solide puis celle de la variation d'entropie ΔS_{th} du thermostat. En déduire la variation d'entropie de l'univers : ΔS_u . On exprimera cette variation en fonction de C et de $x = \frac{T_1}{T_{ext}}$. Le résultat est-il conforme au deuxième principe ?

3° : On s'intéresse maintenant aux cas où l'écart initial de température est très faible en posant : $x = 1 + \varepsilon$ avec $\varepsilon \ll 1$. Effectuer un développement limité de ΔS_u au deuxième ordre en fonction de C et ε . Commenter le résultat.

Corrigé :

1° : L'état final correspond à l'égalité des températures du thermostat et du solide. Pour le solide : $T_2 = T_{ext}$.

Le transfert thermique reçu par le solide vaut :

$$Q = C \cdot (T_{ext} - T_1)$$

Il s'agit d'une quantité négative. Le solide cède de la chaleur au thermostat. L'ensemble univers c'est à dire l'ensemble {solide , thermostat} est thermiquement isolé ; il évolue de façon adiabatique :

$$Q_{th} + Q = 0 \quad ; \quad Q_{th} = C \cdot (T_1 - T_{ext})$$

2° : Pour calculer ΔS nous imaginons une évolution fictive du solide au cours de laquelle il passe réversiblement de la température T_1 à la température T_{ext} . Puisque l'état initial et l'état final sont les états réels, on obtient l'expression correcte de la variation d'entropie. La relation (5) conduit à :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C \cdot \frac{dT}{T} \quad ; \quad \Delta S = C \cdot \int_{T_1}^{T_{ext}} \frac{dT}{T} = C \cdot \ln\left(\frac{T_{ext}}{T_1}\right)$$

Concernant le thermostat, la relation (6) conduit directement à :

$$\Delta S_{th} = \frac{Q_{th}}{T_{ext}} = C \cdot \frac{T_1 - T_{ext}}{T_{ext}}$$

L'entropie étant une fonction extensive :

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_{th} = C [x - 1 - \ln(x)]$$

Petit rappel de mathématique illustré figure n°3 : la courbe d'équation $y=\ln(x)$ admet en $x=1$ une tangente oblique d'équation $y=(x-1)$. On voit clairement que pour $x \neq 1$:

$$x - 1 > \ln(x) \quad \text{soit :} \quad \Delta S_u > 0$$

Ce résultat est conforme au deuxième principe : une évolution adiabatique irréversible se fait avec création d'entropie.

Remarque : on obtient logiquement $\Delta S_u=0$ pour $x=1$. Dans ce cas : $T_1=T_{ext}$: aucun transfert thermique ne se produit ; le système n'évolue pas.

3° : Autre expression de ΔS_u :

$$\Delta S_u = C \cdot [\varepsilon - \ln(1 + \varepsilon)]$$

Développement limité en ε au voisinage de $\varepsilon = 0$: $\ln(1 + \varepsilon) = \varepsilon - \frac{1}{2}\varepsilon^2 + o(\varepsilon^3)$; ce qui conduit, pour $\varepsilon = \frac{T_1 - T_{ext}}{T_{ext}} \ll 1$, à :

$$\Delta S_u \approx \frac{C}{2} \cdot \varepsilon^2$$

On obtient logiquement une augmentation d'entropie d'autant plus importante que l'écart relatif des températures initiales est grand : plus le déséquilibre thermique initial entre le solide et le thermostat est grand, plus l'entropie créée est importante.

Un peu plus subtil : on peut remarquer que le terme en ε est nul dans l'expression précédente ; pour obtenir une entropie créée non nulle, il faut pousser le développement au deuxième ordre. Cela signifie que, pour des écarts relatifs de température très petits, on peut obtenir une entropie créée nulle au premier ordre près. Cette situation correspond à un transfert thermique réversible tel que défini précédemment.

5.2 Transfert thermique entre un gaz et un thermostat

Attention : cet exercice comporte quelques subtilités ! Il faut commencer par réfléchir avant d'appliquer des formules ! (cela est toujours vrai mais plus particulièrement ici !)

Énoncé :

Un réservoir métallique indéformable de volume $V_0=10,0L$ est vidée de l'air qu'il contenait puis fermé par un robinet (R). Il est relié à un cylindre métallique d'axe vertical fermé par un piston mobile sans frottement de masse d'influence négligeable. L'ensemble est placé dans l'air atmosphérique qui se comporte comme un thermostat de température $T_{ext}=290K$ sous la pression atmosphérique fixe $P_{atm}=0,101MPa$. Les parois métalliques du cylindre et du réservoir sont de bons conducteurs thermiques (parois diathermanes). L'état initial (état 1) est un état d'équilibre mécanique et thermique de l'air contenu dans le cylindre. L'air est assimilé à un gaz parfait ; son volume initial est $V_1=20,0L$.

On ouvre alors brusquement le robinet (R) et on attend que l'air retrouve un nouvel état d'équilibre mécanique et thermique : l'état final 2.

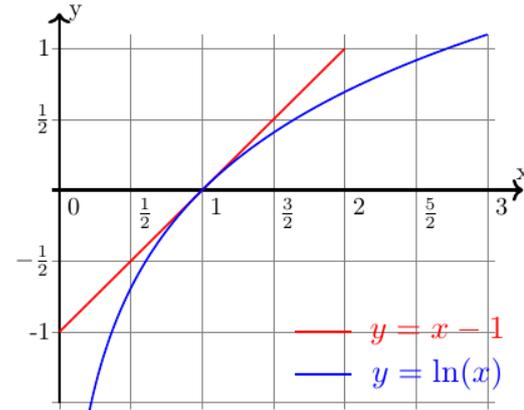


FIGURE 3 –

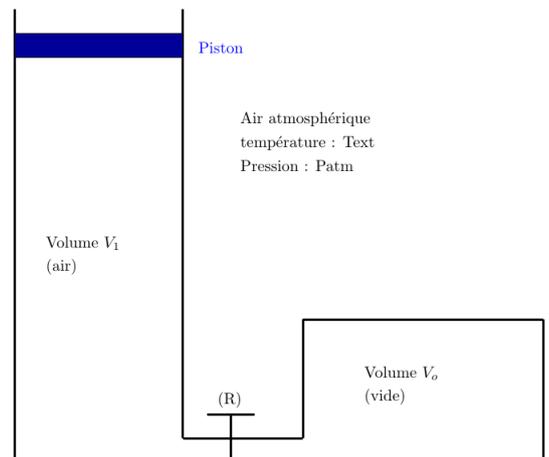


FIGURE 4 –

État initial

1° : Déterminer le travail W reçu par l'air intérieur lors de cette évolution ainsi que le transfert thermique reçu Q .

2° : Déterminer la variation d'entropie ΔS du gaz intérieur puis celle du thermostat ΔS_{th} puis celle de l'ensemble {air intérieur , air atmosphérique} : ΔS_u .

3° : Ce résultat est-il conforme au deuxième principe de la thermodynamique ?

Corrigé :

1° : L'état final correspond à la même pression et à la même température que l'état initial. Puisque la quantité d'air constituant le système étudié est fixe, le volume de gaz est le même qu'à l'état initial :

$$T_1 = T_2 = T_{ext} \quad ; \quad P_1 = P_2 = P_{atm} \quad ; \quad V_1 = V_2$$

Attention : l'utilisation sans réfléchir de la relation $W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$ conduit à $W=0$. Ce résultat est évidemment faux ici puisque le piston exerçant sur le gaz la force $F=P_{atm} \cdot S$ se déplace (S : aire de la section droite intérieure du cylindre). En effet, le volume final V_2 de gaz est égal au volume initial V_1 mais il est réparti différemment : le volume V_0 dans le réservoir et le volume $(V_1 - V_0)$ dans le cylindre. Le volume de gaz dans le cylindre ayant diminué de V_0 , le piston s'est enfoncé d'une profondeur $h = \frac{V_0}{S}$. Le travail de la force F est donc :

$$W = F \cdot h = P_{atm} \cdot S \cdot \frac{V_0}{S} = P_{atm} \cdot V_0$$

Les paramètres d'état (P, V, T) de l'air intérieur étant les mêmes à l'état initial et à l'état final : $U_2=U_1$ puisque l'énergie interne est une fonction d'état. Cela implique :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \text{soit :} \quad Q = -W = -P_{atm} \cdot V_0$$

Applications numériques :

$$W = 1,01 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2} = 1,01 \cdot 10^3 J \quad ; \quad Q = -1,01 kJ$$

2° : L'entropie de l'air interne est une fonction d'état comme l'énergie interne. Le raisonnement fait au-dessus à propos de l'énergie interne s'applique aussi à l'entropie :

$$\Delta S = 0$$

L'ensemble {air intérieur , air atmosphérique} est thermiquement isolé :

$$Q_{th} + Q = 0 \quad ; \quad Q_{th} = -Q$$

La relation (6) conduit à :

$$\Delta S_{th} = \frac{Q_{th}}{T_{ext}} = -\frac{Q}{T_{ext}}$$

Application numérique :

$$\Delta S_{th} = \frac{1,01 \cdot 10^3}{290} = 3,48 J/K$$

L'entropie est une fonction d'état extensive :

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_{th} = -\frac{Q}{T_{ext}} \quad ; \quad \Delta S_u = 3,48 J/K$$

3° : Ce résultat est conforme au deuxième principe : une évolution adiabatique irréversible se fait avec création d'entropie.

5.3 Compressions isotherme puis monotherme d'un gaz parfait

Énoncé

Un cylindre d'axe vertical est fermé par un piston mobile sans frottement de surface d'aire $S=1,00 \cdot 10^{-2} m^2$ et contient n moles d'air assimilé à un gaz parfait diatomique. Le cylindre est parfaitement diatherme (paroi très bonne conductrice de la chaleur) et est entouré d'air assimilable à un thermostat de température $T_{ext}=293K$ et de pression constante $P_{atm}=0,101MPa$. Le poids du piston est d'influence totalement négligeable ici. L'état initial (indice 1) est un état d'équilibre thermique et mécanique pour un volume de gaz $V_1=1,00 \cdot 10^{-2} m^3$.

1° : Déterminer la température initiale T_1 et la pression initiale P_1 du gaz.

2° : On ajoute très progressivement de petites surcharges sur le piston en laissant suffisamment de temps entre chaque ajout pour que l'équilibre thermique interne , l'équilibre thermique avec l'extérieur et l'équilibre mécanique, soient atteints avant tout nouvel ajout. On atteint ainsi un nouvel état d'équilibre final (indice 2) pour une surcharge totale ajoutée de masse $M=30,0kg$.

a) Comment peut-on qualifier la transformation $1 \rightarrow 2$ du gaz ?

b) Déterminer les paramètres d'état de l'état final : T_2, P_2, V_2 .

c) Déterminer le travail W_{12} reçu par le gaz ainsi que la quantité de chaleur Q_{12} reçue par le gaz au cours de cette transformation.

d) Déterminer la variation d'entropie ΔS du gaz ainsi que la variation d'entropie ΔS_{th} du thermostat au cours de la transformation.

e) Déterminer la variation d'entropie ΔS_u de l'univers au cours de la transformation. Le résultat est-il conforme au deuxième principe de la thermodynamique ?

3° : Le système étant revenu à son état initial « 1 », on pose sur le piston une surcharge de masse $M=30,0\text{kg}$ et on abandonne le système à lui-même. Le piston s'enfonce brutalement puis après quelques oscillations et une période d'attente de quelques minutes, le temps que l'équilibre thermique avec le thermostat s'établisse, il se stabilise pour un nouvel état d'équilibre (indice 3) correspondant aux paramètres d'état T_3, P_3, V_3 .

a) Comment peut-on qualifier la transformation $1 \rightarrow 3$ du gaz ?

b) Déterminer les paramètres d'état de l'état final : T_3, P_3, V_3 .

c) Déterminer le travail W_{13} reçu par le gaz ainsi que la quantité de chaleur Q_{13} reçue par le gaz au cours de cette transformation.

d) Déterminer la variation d'entropie $\Delta S'$ du gaz ainsi que la variation d'entropie $\Delta S'_{th}$ du thermostat au cours de la transformation.

e) Déterminer la variation d'entropie $\Delta S'_u$ de l'univers au cours de la transformation. Le résultat est-il conforme au deuxième principe de la thermodynamique ?

Corrigé

1° : les parois du cylindre sont bonnes conductrices de la chaleur. L'état 1 est un état d'équilibre thermique :

$$T_1 = T_{ext} = 293K$$

Le poids du piston est d'influence négligeable. L'équilibre du piston suppose ainsi la pression du gaz égale à la pression atmosphérique :

$$P_1 = P_{atm} = 0,101MPa$$

2° a) : l'évolution est suffisamment lente pour que les échanges thermiques à travers la paroi du cylindre maintienne la température du gaz homogène et égale à la température extérieure. L'ajout des surcharges est suffisamment progressif pour que l'équilibre mécanique soit, en très bonne approximation, atteint à chaque instant. L'évolution est donc à la fois isotherme et quasi statique. Enfin, retirer progressivement et lentement les surcharges permet de retrouver l'état initial. L'évolution est aussi réversible. Bref : **l'évolution 1 → 2 est réversible et isotherme.**

2° b) : Puisque la transformation est isotherme :

$$T_2 = T_1 = T_{ext} = 293K$$

La force pressante ascendante doit équilibrer l'action de la pression atmosphérique et le poids de la surcharge : $P_2 \cdot S = P_{atm} \cdot S + M \cdot g$

$$P_2 = P_{atm} + \frac{M \cdot g}{S}$$

Application numérique :

$$P_2 = 1,01 \cdot 10^5 + \frac{30,9,81}{10^{-2}} \approx 1,30 \cdot 10^5 Pa$$

Loi de Mariotte appliquée au gaz parfait pour une évolution isotherme :

$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$ soit :

$$V_2 = V_1 \cdot \frac{P_1}{P_2}$$

Application numérique :

$$V_2 = 10^{-2} \cdot \frac{1,01}{1,30} \approx 7,74 \cdot 10^{-3} m^3$$

2° c) : L'évolution $1 \rightarrow 2$ est réversible, isotherme et concerne un gaz parfait : $P \cdot V = P_1 \cdot V_1$:

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = -P_1 \cdot V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = P_1 \cdot V_1 \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Application numérique :

$$W_{12} = 1,01 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2} \cdot \ln \left(\frac{10}{7,74} \right) \approx 258J$$

Première loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Sa variation est donc nulle pour une évolution isotherme :

$$E_2 - E_1 = W_{12} + Q_{12} = 0; \text{ donc : } Q_{12} = -W_{12}.$$

$$Q_{12} = -258J$$

2° d) : L'évolution 1 → 2 est réversible et isotherme, donc :

$$\Delta S = \frac{Q_{12}}{T_1}$$

Application numérique :

$$\Delta S = \frac{-258}{293} \approx -0,881J/K$$

L'ensemble {gaz , thermostat} évolue de façon adiabatique : la quantité de chaleur perdue par le gaz est égale à celle captée par le thermostat. Celui-ci évolue à température fixe.

$$Q_{th} = -Q_{12} \quad ; \Delta S_{th} = \frac{Q_{th}}{T_{ext}} = -\frac{Q_{12}}{T_1} = -\Delta S$$

$$\Delta S_{th} = -\Delta S = 0,881J/K$$

2° e) : L'entropie étant une fonction d'état extensive, la variation d'entropie de l'univers, c'est à dire ici la variation d'entropie du système {gaz , thermostat} est la somme des deux variations précédentes.

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_{th} = 0$$

Ce résultat est conforme au deuxième principe de la thermodynamique. **Le système {gaz , thermostat} évolue de façon adiabatique et réversible.** L'entropie d'échange est nulle ainsi que l'entropie de création.

3° a) : Le piston est en déséquilibre mécanique lorsque la surcharge de masse M=30kg est posée sur le piston. L'évolution est également trop rapide pour que la température du gaz soit homogène et égale à la température extérieure. La transformation 1 → 3 n'est pas quasi statique. **Elle est donc irréversible.**

3° b) : l'état final 3 est un état d'équilibre thermique et mécanique :

$$T_3 = T_2 = T_{ext} \quad ; P_3 = P_2 = P_{atm} + \frac{M.g}{S}$$

Pour une quantité n fixe de gaz les égalités précédentes et l'équation d'état des gaz parfaits conduisent nécessairement à :

$$V_3 = V_2$$

L'état 3 est donc identique à l'état 2. **Les fonctions d'état du gaz auront donc même variation pour les deux évolutions bien que les états intermédiaires soient différents.**

Autre remarque : pour l'évolution 1 → 3 l'évolution se fait avec échange de chaleur avec un thermostat et la température finale et la température finale sont égale à celle de ce thermostat. **Il s'agit d'une évolution monotherme irréversible.** Ne pas confondre avec l'évolution 1 → 2 qui est isotherme et réversible.

3° c) : La pression extérieure, c'est à dire le rapport $\frac{F_{piston \rightarrow gaz}}{S}$ est une constante égale à P₂. Le calcul du travail est donc simple :

$$W_{13} = - \int_{V_1}^{V_3} P_{ext}.dV = -P_{ext}.(V_3 - V_1) = -P_2.(V_2 - V_1)$$

Application numérique :

$$W_{13} = 1,30.10^5.(10^{-2} - 7,74.10^{-3}) \approx 294J$$

Comme déjà justifié :

$$E_3 - E_1 = W_{13} + Q_{13} = 0; \text{ donc } : Q_{13} = -W_{13}.$$

$$Q_{13} = -294J$$

3° d) : Comme déjà expliqué, la variation d'entropie pour l'évolution 1 → 3 est la même que pour l'évolution 1 → 2 puisque l'entropie est une fonction d'état :

$$\Delta S' = \Delta S = -0,881J/K$$

Même raisonnement que pour l'évolution 1 → 2 : la variation d'entropie du thermostat est :

$$\Delta S'_{th} = -\frac{Q_{13}}{T_{ext}} = \frac{294}{293} \approx 1,00J/K$$

La variation d'entropie du système {gaz , thermostat} est ainsi :

$$\Delta S'_u = \Delta S' + \Delta S'_{th} = 0,123J/K$$

Le système {gaz , thermostat} évolue de façon adiabatique et irréversible. L'entropie d'échange est nulle, l'entropie créée par irréversibilité est strictement positive. **L'entropie du système {gaz , thermostat} augmente.**

6 Entropie d'un gaz parfait .

On considère n moles d'un gaz parfait dans un état initial 1 caractérisé par les paramètres d'états (P_1, T_1, V_1) . Son entropie est S_1 . Il s'agit d'obtenir l'expression de l'entropie S d'un état d'équilibre quelconque sachant que cet état est caractérisé par les paramètres d'état (P, T, V) .

6.1 Les diverses expressions de la variation d'entropie

Ces deux états sont des états d'équilibre, donc des états qui vérifient l'équation d'état. Des trois paramètres d'état, deux seuls sont indépendants, le troisième étant ensuite déduit de l'équation d'état. Cela conduit donc à trois expressions différentes selon le couple de paramètres d'état retenu. Puisque l'entropie est une fonction d'état, la variation d'entropie peut se calculer le long d'un **chemin fictif réversible** comme déjà expliqué.

6.1.1 Expression en fonction de la température et du volume.

Il s'agit d'exprimer la différentielle de l'énergie interne de deux façons différentes sachant que seules les forces de pression sont susceptibles de travailler.

1° : expression en fonction de la variation d'entropie :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P.dV \quad (7)$$

L'évolution est réversible :

$$\delta Q = T.dS \quad (8)$$

$$\boxed{dU = T.dS - P.dV} \quad (9)$$

2° : expression de la première loi de Joule :

$$dU = n.C_{vm}.dT = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot dT \quad (10)$$

Par identification des deux expressions de dU :

$$dS = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} \cdot dV = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} + n.R \cdot \frac{dV}{V} \quad (11)$$

L'entropie étant une fonction des variables indépendantes T et V , l'expression générale de la différentielle de S s'écrit :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \cdot dV \quad (12)$$

Par identification :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \frac{1}{T}$$

Intégration :

$$S = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \ln(T) + f(V)$$

Attention : la dérivée partielle $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ se calcule à V fixe ; la constante d'intégration peut donc dépendre de V . Dérivons cette expression par rapport à V en considérant T fixe et identifions avec (11) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = f'(V) = \frac{n.R}{V}$$

Par intégration :

$$f(V) = n.R \cdot \ln(V) + K \quad \text{avec } K : \text{ constante}$$

$$S = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \ln(T) + n.R \cdot \ln(V) + K$$

Cette expression s'applique à l'état initial 1 :

$$S_1 = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \ln(T_1) + n.R \cdot \ln(V_1) + K$$

Par soustraction membre à membre, on fait disparaître la constante :

$$S - S_1 = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) + n.R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_1}\right) \quad (13)$$

ou encore :

$$\boxed{S - S_1 = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T.V^{\gamma-1}}{T_1.V_1^{\gamma-1}}\right)} \quad (14)$$

6.1.2 Expression en fonction de la température et de la pression

Elle peut se déduire de (14) en tenant compte de l'équation d'état des gaz parfaits. On peut aussi utiliser la méthode du paragraphe précédent en remplaçant dU par dH. Les justificatifs des calculs sont les mêmes.

$$dH = \delta Q + \delta W + V.dP + P.dV$$

$$\boxed{dH = T.dS + V.dP} \quad (15)$$

Deuxième loi de Joule :

$$dH = n.C_{pm}.dT = \frac{n.\gamma.R}{\gamma - 1} \cdot dT \quad (16)$$

$$dS = \frac{n.\gamma.R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} \cdot dP = \frac{n.\gamma.R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} - n.R \cdot \frac{dP}{P} \quad (17)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \cdot dP \quad (18)$$

Par identification et intégration :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \frac{n.\gamma.R}{\gamma - 1} \cdot \frac{1}{T} \quad ; \quad S = \frac{n.\gamma.R}{\gamma - 1} \cdot \ln(T) + g(P) \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\frac{n.R}{P} = g'(P) \end{aligned}$$

Par intégration :

$$g(P) = -n.R \cdot \ln(P) + K' \quad \text{avec } K' : \text{constante}$$

$$S = \frac{n.\gamma.R}{\gamma - 1} \cdot \ln(T) - n.R \cdot \ln(P) + K'$$

Cas particulier de l'état 1 :

$$S_1 = \frac{n.\gamma.R}{\gamma - 1} \cdot \ln(T_1) - n.R \cdot \ln(P_1) + K'$$

Soustraction membre à membre :

$$S - S_1 = \frac{n.\gamma.R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) - n.R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_1}\right) \quad (19)$$

Soit aussi :

$$\boxed{S - S_1 = \frac{n.\gamma.R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left[\left(\frac{T}{T_1}\right) \cdot \left(\frac{P_1}{P}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]} \quad (20)$$

6.1.3 Expression en fonction de la pression et du volume

La méthode la plus simple consiste à partir de l'expression (14) en tenant compte de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\frac{T}{T_1} = \frac{P.V}{P_1.V_1}$$

Selon (14) :

$$S - S_1 = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{V^{\gamma-1}}{V} \cdot \frac{P.V}{P_1.V_1}\right)$$

$$\boxed{S - S_1 = \frac{n.R}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{P.V^\gamma}{P_1.V_1^\gamma}\right)} \quad (21)$$

6.1.4 Retour sur la loi de Laplace

Cette loi a été étudiée au paragraphe 6 du document sur le premier principe. Je rappelle les conditions de validité de cette loi :

1° : seules les forces de pression sont susceptibles de travailler ;

2° : évolution quasi statique ;

3° : gaz assimilé à un gaz parfait ;

4° : évolution adiabatique : aucun transfert thermique n'intervient lors de l'évolution, ce qui suppose les parois du cylindre et du piston athermanes, c'est à dire suffisamment bien isolées thermiquement du milieu extérieur.

On remarque que considérer la transformation comme **isentropique** (évolution à entropie constante) permet de retrouver les trois expressions équivalentes de la loi de Laplace. En écrivant $S=S_1$ pour tout état du gaz parfait, on obtient en effet :

$$T.V^{\gamma-1} = T_1.V_1^{\gamma-1} \quad ; \quad \frac{P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T} = \frac{P_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_1} \quad ; \quad P.V^\gamma = P_1.V_1^\gamma \quad (22)$$

Un gaz parfait est parfaitement élastique. Une transformation quasi statique d'un tel gaz est donc aussi renversible ; elle est ainsi réversible. Or, selon le deuxième principe, une transformation adiabatique et réversible est **isentropique**.

6.2 Entropie de mélange de deux gaz parfaits

On envisage deux réservoirs aux parois diathermanes, reliés par un tube muni d'un robinet initialement fermé. Le premier réservoir contient n_1 moles d'un gaz parfait n° 1 sous la pression P_0 à la température $T_0=T_{ext}$. Le second réservoir contient n_2 moles d'un gaz parfait n° 2 sous la même pression P_0 à la même température $T_0=T_{ext}$. On ouvre alors le robinet et on attend que le mélange devienne homogène. Il s'agit de déterminer la variation d'entropie du système formé des deux gaz lors de leur mélange. On suppose la température de l'air extérieure fixe. Le gaz n°1, le gaz n°2 et le mélange sont des gaz parfaits. L'équation d'état appliquée aux trois gaz conduit à :

$$P_0 = \frac{n_1 \cdot R \cdot T_{ext}}{V_1} = \frac{n_2 \cdot R \cdot T_{ext}}{V_2}$$

Le mélange final occupe le volume (V_1+V_2) à la même température T_{ext} :

$$P_{final} = \frac{(n_1 + n_2) \cdot R \cdot T_{ext}}{V_1 + V_2} = \frac{R \cdot T_{ext}}{V_1 + V_2} \cdot \left(\frac{P_0 \cdot V_1}{R \cdot T_{ext}} + \frac{P_0 \cdot V_2}{R \cdot T_{ext}} \right) = P_0 \quad (23)$$

La pression n'est pas modifiée par le mélange à température fixe.

6.2.1 Cas simple où les deux gaz sont identiques.

Le cas est trivial : l'agitation thermique fait qu'un certain nombre de molécules du réservoir n°1 passent dans le réservoir n° 2 et inversement , les quantités de molécules dans chaque réservoir restant en moyenne constante. Les molécules des deux gaz étant indiscernables, l'état final et l'état initial sont strictement identiques. L'entropie étant une fonction d'état, **le mélange ne provoque aucune variation d'entropie** :

$$\Delta S = 0 \quad ; \quad S_{final} = S_{10} + S_{20} \quad (24)$$

L'entropie finale est la somme des entropies initiales des deux gaz avant mélange.

6.2.2 Notion de pression partielle ; loi de Dalton

Je commence par définir la notion de pression partielle d'un gaz appartenant à un mélange de N gaz parfaits. On définit d'abord la fraction molaire du gaz n° i, c'est à dire la proportion molaire de ce gaz dans le mélange :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (25)$$

Bien sûr, il résulte de cette définition :

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (26)$$

Si P désigne la pression totale du mélange, la pression partielle du gaz n°i est :

$$P_i = x_i \cdot P \quad (27)$$

Compte tenu de (26) :

$$\sum_{i=1}^N P_i = P \quad (28)$$

En notant V le volume du mélange gazeux et T sa température, l'équation d'état conduit à :

$$P = \sum_{i=1}^N n_i \cdot \frac{R.T}{V} \quad (29)$$

Selon (25), (27) et (29) :

$$P_i = x_i \cdot P = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \cdot \sum_{i=1}^N n_i \cdot \frac{R.T}{V} = n_i \cdot \frac{R.T}{V} \quad (30)$$

On voit ainsi que la pression partielle du gaz $n^{\circ}i$ est la pression qu'aurait le gaz $n^{\circ}i$ s'il occupait seul la totalité du volume V à la température T du mélange. Ce résultat est connu sous le nom de **loi de Dalton**. Un peu plus généralement, on peut dire que **chaque gaz du mélange de gaz parfait a les mêmes propriétés thermodynamiques que s'il occupait seul la totalité du volume V à la température T du mélange sous une pression égale à sa pression partielle.**

6.2.3 Variation d'entropie lors du mélange de deux gaz parfaits différents

On revient à l'expérience décrite en début de paragraphe 6.2. Compte tenu de ce qui vient d'être dit, la variation d'entropie du gaz $n^{\circ}1$ se calcule en supposant que ce gaz passe, à température fixe, de la pression P_0 à la pression finale égale à sa pression partielle finale :

$$P_{1f} = x_1 \cdot P_0 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot P_0 \quad (31)$$

La variation d'entropie de ce gaz $n^{\circ}1$ se déduit de (19) :

$$\Delta S_1 = -n_1 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{P_{1f}}{P_0} \right) = n_1 R \cdot \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) \quad (32)$$

Le raisonnement est identique pour le gaz $n^{\circ}2$: il suffit de permuter les indices 1 et 2 :

$$\Delta S_2 = n_2 R \cdot \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) \quad (33)$$

L'entropie étant une fonction extensive, l'expression de la variation d'entropie lors du mélange s'écrit :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \cdot \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) + n_2 R \cdot \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) \quad (34)$$

Cette variation est évidemment strictement positive. Les températures initiale et finale étant égales, la première loi de Joule conduit à :

$$\Delta U = W + Q = 0$$

Puisque toutes les parois sont fixes (pas de piston mobile) : $W=0$; donc : $Q=0$. Le mélange s'effectue de façon adiabatique. Le mélange est une transformation non renversible : on ne peut imaginer que les molécule $n^{\circ}1$ retournent spontanément dans le réservoir $n^{\circ}1$ et les molécules $n^{\circ}2$ dans le réservoir $n^{\circ}2$! **Puisque l'évolution est adiabatique irréversible, elle se produit avec augmentation de l'entropie.**

7 Entropie et désordre à l'échelle microscopique

7.1 Généralités

L'étude rigoureuse de ce lien relève de la thermodynamique statistique. Je me contente ici de quelques notions qualitatives sans démonstration. On va donc admettre que **l'entropie d'un système est d'autant plus élevée que le désordre à l'échelle microscopique est élevé.**

L'étude précédente de la variation d'entropie lors d'un mélange de deux gaz parfaits en est une bonne illustration : le désordre à l'état final y est évidemment plus important qu'à l'état initial.

Revenons maintenant au cas d'un gaz parfait pur. La relation (14) montre que l'entropie d'un gaz parfait est une fonction croissante de sa température et une fonction croissante de son volume. Augmenter le volume d'un gaz augmente l'espace où les molécules sont susceptibles de se déplacer ; augmenter la température augmente l'agitation thermique ; ces deux augmentations contribuent à augmenter le désordre à l'échelle moléculaire.

De façon plus générale, une augmentation de température augmente l'agitation thermique donc augmente le désordre à l'échelle macroscopique. On peut donc considérer que **l'entropie d'un système quelconque est une fonction croissante de la température.**

7.2 Interprétation de l'expérience décrite au paragraphe 1.

Le système est l'eau enfermée dans un calorimètre supposé parfait. L'évolution est nécessairement adiabatique ; on envisage une évolution spontanée donc irréversible ; cela conduit à deux équations :

$$\Delta U = W \quad ; \quad \Delta S = S_c > 0 \quad (35)$$

Premier cas : $W > 0$: le système reçoit du travail ; cela augmente l'énergie interne donc augmente l'agitation thermique et le désordre à l'échelle microscopique. Cela est tout à fait en accord avec une augmentation d'entropie. Cette transformation est possible.

Deuxième cas : $W < 0$: une fois le moteur enlevé, on pourrait envisager que le liquide, en se refroidissant, perde de l'énergie interne en faisant tourner les pales. Ce refroidissement adiabatique du liquide entraînerait une diminution d'entropie interdite par le deuxième principe. **Cette évolution est donc impossible.**

7.3 Exercice d'application

Énoncé :

De l'air, assimilé à un gaz parfait diatomique de constante de Laplace $\gamma = \frac{7}{5}$, est contenu dans un cylindre horizontal à la paroi diathermane, fermé par un piston étanche, mobile sans frottement. Un capteur de pression placé à l'intérieur du cylindre permet un suivi de la pression P du gaz. L'expérience se déroule à l'air libre de pression $P_e = 0,100 \text{ MPa}$. L'état initial du gaz correspond à : $T_1 = 300 \text{ K}$; $V_1 = 1,00 \text{ L}$; $P_1 = P_e$. Le cylindre est muni de butées qui limite la course du piston, le volume du gaz étant ainsi limité à la valeur maximale $V_2 = 2V_1$. L'ensemble du dispositif est alors placé dans une enceinte thermostatée de température fixe $T_e = 1200 \text{ K}$ et de pression fixe P_e . On constate alors que le piston se déplace très lentement jusqu'à s'immobiliser sous l'action des butées. L'état final (n° 3) correspond à l'équilibre thermique : $T_3 = T_e$. On affectera l'indice 2 à l'état intermédiaire correspondant à l'arrivée du piston en contact avec les butées.

1° : Comment qualifier l'étape 1-2 ? Est-elle réversible ? Comment qualifier l'étape 2-3 ? Est-elle réversible ?

2° : Déterminer les paramètres de l'état final du gaz : P_3, V_3, T_3 .

3° : Déterminer le travail W reçu par le gaz au cours de cette évolution.

4° : Déterminer le transfert thermique (quantité de chaleur) Q au cours de cette évolution.

5° : Déterminer la variation d'entropie du gaz au cours de cette évolution.

6° : Déterminer la variation d'entropie du thermostat au cours de cette évolution.

7° : Calculer la somme des deux variations d'entropie précédentes . Justifier physiquement son signe.

Corrigé :

1° : La paroi du cylindre est conductrice thermique : le thermostat va donc fournir de la chaleur au gaz qui tend ainsi à s'échauffer. Un tel processus est toujours lent. Le mouvement du piston est donc suffisamment lent pour qu'on puisse considérer le piston à chaque instant à l'équilibre mécanique. Le cylindre étant horizontal : le poids du piston n'intervient pas dans le problème. Le piston étant mobile sans frottement, l'équilibre correspond à une égalité des pressions de part et d'autre. Ainsi la pression du gaz est à chaque instant égale à la pression extérieure P_1 . **L'évolution 1-2 est isobare** tant que les butées n'interviennent pas, soit pour $V < 2V_1$. L'évolution est quasi statique du point de vue mécanique mais pas du point de vue thermique. L'écart entre la température initiale du gaz et la température du thermostat est trop importante pour que l'on puisse considérer la température identique à un instant donné en tout point du gaz.

Conclusion : **l'étape 1-2 correspond à un échauffement isobare irréversible.**

Dès que le piston entre en contact avec les butées, il s'immobilise. L'équilibre thermique est-il atteint ? Pour le savoir on peut déterminer ce que **serait** la température d'équilibre T' sous la pression P_1 avec un volume $2V_1$. La loi des gaz parfait donne alors :

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_1 \cdot 2V_1}{T'} \quad \text{soit } T' = 2T_1 = 600 \text{ K}$$

Cette température est très inférieure à T_e . L'équilibre thermique avec le thermostat n'est pas encore atteint ; le gaz va donc continuer à s'échauffer mais, cette fois-ci, de façon isochore. Comme précédemment, le fort écart de température entre le gaz et le thermostat rend l'évolution irréversible.

Conclusion : **l'étape 2-3 correspond à un échauffement isochore irréversible.**

2° : l'état final correspond à l'équilibre thermique avec le thermostat :

$$T_3 = T_e = 1200 \text{ K}$$

À cause des butées : $V_3 = V_2 = 2V_1 = 2,00 \text{ L}$.

La loi des gaz parfaits conduit à :

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_3 \cdot 2V_1}{T_3} \quad \text{soit } P_3 = \frac{P_1 \cdot T_3}{2T_1} = 2P_1 = 0,200 \text{ MPa}$$

3° : le travail de la force exercée par la force exercée par le piston mobile sur le gaz au cours des deux étapes peut s'écrire :

$$W = W_{12} + W_{23}$$

L'étape 1-2 est isobare et quasi statique du point de vue mécanique :

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P_e \cdot dV = -P_1 \cdot \int_{V_1}^{2V_1} dV = -P_1 \cdot V_1$$

Le piston est fixe au cours de l'étape 2-3 : $W_{23} = 0$; Finalement :

$$W = -P_1 \cdot V_1 = -10^5 \cdot 10^{-3} = -100J$$

4° : Il n'existe pas de formule simple pour exprimer Q pour une transformation qui n'est pas quasi statique du point de vue thermique. On peut s'en sortir en exprimant la variation d'énergie interne entre l'état 1 et l'état 3 :

$$\Delta U = U_3 - U_1 = W + Q \quad ; \quad Q = U_3 - U_1 - W$$

La première loi de Joule conduit à :

$$U_3 - U_1 = n \cdot C_{vm} \cdot (T_3 - T_1) = \frac{n \cdot R \cdot T_1}{\gamma - 1} \cdot \left(\frac{T_3}{T_1} - 1 \right) = \frac{P_1 \cdot V_1}{\gamma - 1} \cdot \left(\frac{T_3}{T_1} - 1 \right)$$

$$Q = P_1 \cdot V_1 \cdot \left[1 + \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \left(\frac{T_3}{T_1} - 1 \right) \right]$$

$$Q = 100 \cdot \left[1 + \frac{5}{2} \cdot 3 \right] = 850J$$

5° : l'entropie étant une fonction d'état, il est possible de calculer sa variation en imaginant une évolution fictive réversible entre l'état initial réel et l'état final réel. Cela conduit à la relation (21) démontrée précédemment :

$$S_3 - S_1 = \Delta S = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln \left(\frac{P_3 \cdot V_3^\gamma}{P_1 \cdot V_1^\gamma} \right) = \frac{5}{2} \cdot \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} \cdot \ln \left(2 \cdot 2^{\frac{7}{2}} \right) = \frac{5}{2} \cdot \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} \cdot \frac{9}{2} \cdot \ln(2)$$

$$\Delta S = \frac{45}{4} \cdot \frac{100}{300} \cdot \ln(2) = 2,60J/K$$

6° : l'étude de la variation d'entropie d'un thermostat a été faite paragraphe 4 et a conduit à la formule (6) :

$$\Delta S_{th} = \frac{Q_{th}}{T_{th}}$$

Ici la température du thermostat est : $T_{th} = T_e = 1200K$; l'ensemble {thermostat + gaz} est thermiquement isolé : $Q + Q_{th} = 0$; donc : $Q_{th} = -Q = -850J$.

$$\Delta S_{th} = \frac{-850}{1200} = -0,708J/K$$

7° : L'entropie étant une fonction d'état extensive, la variation d'entropie de l'ensemble {thermostat + gaz} est la somme des deux variations d'entropie :

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_{th} = 2,60 - 0,708 = 1,89J/K$$

L'ensemble {thermostat + gaz} évolue de façon adiabatique et irréversible. La variation d'entropie du système est l'entropie de création, strictement positive dans ces conditions, compte tenu de l'énoncé du deuxième principe de la thermodynamique.

8 Application des deux principes à l'étude de cycles thermodynamiques

8.1 Généralités

Le système étudié est un système **fermé** constitué d'un fluide, parfois un gaz, parfois un corps pur pouvant être présent sous deux phases : une phase vapeur et une phase liquide, comme dans les centrales thermiques, les réfrigérateurs ou les pompes à chaleur. **L'évolution est cyclique** : le fluide retrouve à intervalles de temps fixes le même état, la succession d'états intermédiaires entre ces deux états identiques étant toujours la même. Ce genre d'évolution se rencontre dans diverses machines comme certains moteurs tournant à vitesse constante, les moteurs à vapeur, les réfrigérateurs, les pompes à chaleur.... Dans un diagramme de Clapeyron représentant les variations de la pression en fonction du volume, la représentation des divers états successifs correspond à une courbe fermée.

Par la suite, toutes les variations et toutes les quantités prises en compte correspondront à **un cycle**.

Les variations de fonction d'état sur un cycle sont donc évidemment nulle puisqu'elles sont calculées entre un état initial et un état final identiques :

$$\boxed{\Delta U = 0} \tag{36}$$

$$\boxed{\Delta S = 0} \tag{37}$$

8.2 Cas d'un cycle monotherme

Le transfert thermique au cours du cycle ne peut s'effectuer qu'avec une seule source de température fixe T_s . Cette source est donc assimilable à un thermostat.

La variation d'entropie s'obtient à partir de (37) et (4) :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_s} + S_c = 0 \quad (38)$$

Puisque : $S_c \geq 0$:

$$Q \leq 0 \quad (39)$$

Selon (36) :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad (40)$$

En tenant compte de (39) et (40) :

$$\boxed{W \geq 0} \quad (41)$$

Ainsi : **un cycle monotherme ne peut en aucun cas être moteur** c'est à dire fournir du travail à l'extérieur. Il n'est pas possible de fabriquer un moteur thermique à partir d'une seule source de chaleur.

8.3 Cas d'un cycle ditherme

8.3.1 Généralités

Au cours du cycle, on obtient deux transferts thermiques : un transfert Q_c avec une source chaude équivalente à un thermostat de température T_c et un transfert avec une source froide équivalente à un thermostat de température $T_f < T_c$. On note W le travail reçu (au sens algébrique du terme) par le système sur un cycle.

Le premier principe de la thermodynamique conduit à :

$$\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0 \quad (42)$$

Le deuxième principe de la thermodynamique conduit à :

$$\Delta S = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c = 0 \quad (43)$$

Remarque : la relation (43) est équivalente à :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad (44)$$

La suite de l'étude peut se faire en raisonnant sur cette inégalité connue sous le nom **d'inégalité de Clausius**. Je conseille cependant aux étudiants peu à l'aise avec le maniement mathématique des inégalités, surtout si elles concernent des quantités négatives, de plutôt utiliser l'égalité (43) ; la conclusion finale s'obtenant en remarquant : $S_c \geq 0$.

8.3.2 Cycle ditherme moteur

Il s'agit d'exploiter le fait qu'un transfert thermique se fait spontanément d'un milieu chaud vers un milieu froid. En effectuant ce transfert par l'intermédiaire du fluide décrivant le cycle (le système thermodynamique) il est possible de récupérer du travail. Les sens des transferts et les signes des différentes quantités sont visualisés sur la figure n° 5 ci-contre. Il peuvent être **démontrés** à partir des relations ci-dessus :

selon (42), si $W < 0$:

$$Q_c + Q_f > 0 \quad (45)$$

Puisque les deux températures sont strictement positives, cette inégalité (45) n'est compatibles avec l'inégalité (44) que si les deux transferts thermiques sont de signes différents.

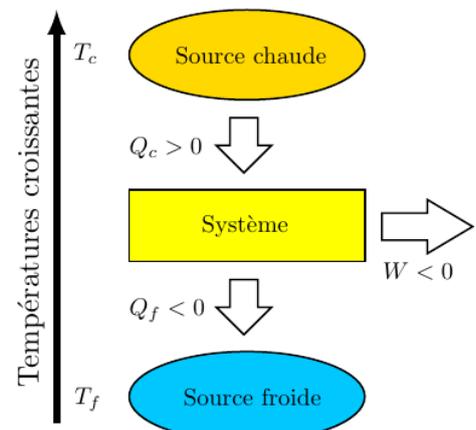


FIGURE 5 –

$$Q_c \cdot Q_f < 0 \quad (46)$$

Selon (43) :

$$Q_f = - \left(T_f \cdot S_c + \frac{T_f \cdot Q_c}{T_c} \right) \quad (47)$$

Selon (42) et (47) :

$$Q_c = -W - Q_f = -W + T_f \cdot S_c + \frac{T_f \cdot Q_c}{T_c}$$

$$Q_c \cdot \frac{T_c - T_f}{T_c} = -W + T_f \cdot S_c$$

On remarque : $-W + T_f \cdot S_c > 0$ et $\frac{T_c - T_f}{T_c} > 0$; cela conduit à : $Q_c > 0$ et , compte tenu (46) : $Q_f < 0$. Ce résultat est connu sous le nom de **théorème de Carnot** dont un des énoncés possibles est le suivant :

Pour qu'un cycle ditherme soit moteur, le système décrivant le cycle doit absorber de la chaleur à la source chaude et en rejeter à la source froide.

Efficacité thermodynamique du cycle :

L'efficacité d'une machine a pour définition générale :

$$\eta = \frac{|\text{quantité utile}|}{|\text{quantité coûteuse}|} \quad (48)$$

La quantité utile pour un moteur est évidemment le travail fourni à l'extérieur soit $|W| = -W$; la source chaude correspond, dans les centrales électriques par exemple, à une chaudière qu'il faut maintenir à température élevée grâce à un combustible (gaz, charbon, combustible nucléaire...) qu'il faut payer. En revanche, la source froide est l'eau d'une rivière passant au voisinage de la centrale ou l'air ambiant. Si le réchauffement de l'air ambiant ou de l'eau des rivières peut avoir des conséquences écologiques, ce rejet d'énergie thermique à la source froide n'est pas coûteux. La quantité coûteuse est donc Q_c . Donc, pour un cycle moteur ditherme :

$$\eta = -\frac{W}{Q_c} \quad (49)$$

Soit en tenant compte de (42) :

$$\eta = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \quad (50)$$

Selon (47) :

$$\frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f \cdot S_c}{Q_c} \quad (51)$$

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f \cdot S_c}{Q_c} \quad (52)$$

$T_c \cdot S_c \geq 0$; $Q_c > 0$; cela conduit à :

$$\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (53)$$

Dans le cas d'un moteur, l'efficacité peut aussi être appelé rendement. La valeur maximale de ce rendement, souvent appelée **rendement de Carnot**, représente le rendement dans le cas limite d'une évolution réversible. On peut remarquer que ce rendement, toujours inférieur à l'unité, est d'autant plus élevé que l'écart de températures entre source chaude et source froide est important.

8.3.3 Cycles dithermes récepteurs

Il s'agit d'inverser , par rapport au cas précédent, le sens du transfert thermique en faisant passer de la chaleur de la source froide vers la source chaude par l'intermédiaire du fluide décrivant le cycle. Ce transfert n'est pas naturel : pour qu'il soit possible, le système doit recevoir de l'énergie mécanique de l'extérieur : $W > 0$; d'où les signes précisés sur la figure n°6 ci-contre. Suivant l'usage que l'on fait de la machine, on peut distinguer deux cas.

a) les frigopompes (réfrigérateurs, congélateurs, climatiseurs...) : il s'agit de maintenir une enceinte (intérieur du réfrigérateur ou du congélateur, salle d'habitation...) plus froide que le milieu extérieur. Puisque cette enceinte n'est pas parfaitement isolée de l'extérieur, il est nécessaire de prélever à l'intérieur de cette enceinte qui constitue la source froide, de la chaleur qu'il

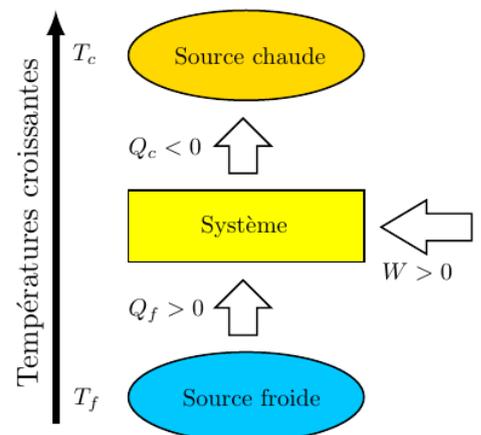


FIGURE 6 –

faut rejeter dans le milieu extérieur qui constitue la source chaude. La quantité utile est donc Q_f et la quantité coûteuse est évidemment le travail : le compresseur de la frigopompe est entraîné par un moteur électrique... L'efficacité de la frigopompe est ainsi :

$$\eta = \frac{Q_f}{W} = -\frac{Q_f}{Q_f + Q_c} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}} \quad (54)$$

en tenant compte de (43) :

$$Q_c = -T_c \cdot S_c - \frac{Q_f \cdot T_c}{T_f} \quad ; \quad \frac{Q_c}{Q_f} = -\frac{T_c}{T_f} - \frac{T_c \cdot S_c}{T_f} \quad (55)$$

$$\eta = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1 - \frac{T_c \cdot S_c}{Q_f}} \quad (56)$$

Puisque : $\frac{T_c \cdot S_c}{Q_f} \geq 0$:

$$\boxed{\eta \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}} \quad (57)$$

On remarque que l'efficacité maximale correspond au cas limite de la réversibilité. L'efficacité est, dans les situations usuelles, supérieure à l'unité; elle est d'autant plus grande que l'écart de température entre source chaude et source froide est faible.

b) les thermopompes (ou pompes à chaleur) : il s'agit de maintenir l'hiver une enceinte (souvent l'intérieur d'une habitation) à une température supérieure à la température extérieure. Comme cette enceinte, qui constitue la source chaude) n'est pas parfaitement isolée thermiquement, il faut prélever au milieu extérieur, qui constitue la source froide de la chaleur pour en fournir à l'intérieur de l'habitation qui constitue la source chaude. La quantité utile est donc ici $|Q_c| = -Q_c$. Comme dans le cas précédent, la quantité coûteuse est W . D'où l'expression de l'efficacité de la thermopompe :

$$\eta = \frac{-Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_f + Q_c} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} \quad (58)$$

En tenant compte de (51) :

$$\eta = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f \cdot S_c}{Q_c}}$$

Puisque : $T_f \cdot S_c \geq 0$ et $Q_c < 0$:

$$\boxed{\eta \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}} \quad (59)$$

L'efficacité maximale correspond au cas limite de la réversibilité. Elle est strictement supérieure à l'unité. On remarque aussi qu'elle est d'autant plus grande que l'écart de température entre les deux sources est faible. L'efficacité des thermopompes est aussi appelée **coefficient de performance** : abréviation anglo-saxonne consacrée par l'usage : COP.

9 Le cycle de Carnot moteur

9.1 Généralités

Le fluide décrivant le cycle est assimilé à un gaz parfait monoatomique ($\gamma = \frac{5}{3}$) et **le cycle est supposé décrit réversiblement**. Il est constitué de deux évolutions adiabatiques alternant avec deux évolutions isothermes conformément à la figure n°7 ci-contre :

- évolution 1-2 : le gaz parfait subit une compression isotherme à la température $T_f=290K$ au cours de laquelle il rejette à l'extérieur de la chaleur ;

- évolution 2-3 : le gaz subit une compression adiabatique au cours de laquelle il s'échauffe jusqu'à la température $T_3=T_c=552K$;

- évolution 3-4 : le gaz subit une détente isotherme à la température T_c au cours de laquelle il reçoit de la chaleur de l'extérieur ;

- évolution 4-1 : le gaz subit une détente adiabatique au cours de laquelle il se refroidit jusqu'à la température $T_1=T_f$.

On peut justifier l'allure du cycle en comparant les coefficients directeurs de l'adiabatique et de l'isotherme en un même point de coordonnées (V,P) dans le diagramme de Clapeyron. (points 2 et 4).

Le long d'une **isotherme** pour un gaz parfait évoluant de façon réversible :

$$P.V = K \quad ; \quad \ln(P) + \ln(V) = \ln(K) \quad (60)$$

En différenciant :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0 \quad (61)$$

D'où l'expression générale du coefficient directeur de la tangente à une isotherme dans le diagramme de Clapeyron :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V} \quad (62)$$

Le long de l'isentrope :

$$P.V^\gamma = K' \quad ; \quad \ln(P) + \gamma \cdot \ln(V) = \ln(K')$$

En différenciant :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (63)$$

D'où l'expression générale du coefficient directeur de la tangente à une isentrope dans le diagramme de Clapeyron :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma \cdot \frac{P}{V} \quad (64)$$

Dans le diagramme de Clapeyron, en un même point de coordonnées (V,P) :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \gamma \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (65)$$

Cela explique les ruptures de pentes dans le diagramme de Clapeyron du cycle de Carnot aux points 2 et 4. La tangente en ces points à la courbe isentropique est γ fois plus pentue que la tangente à la courbe isotherme. La valeur de γ est 1,67 pour les gaz monoatomiques et 1,40 pour les gaz diatomiques. La rupture de pente est donc relativement faible, d'où la forme très effilée du cycle de Carnot. Rien à voir avec certaines représentations du cycle de Carnot où, pour mieux différencier les isothermes des isentropiques, on accentue fortement l'écart de pente.

Il est aussi possible de déterminer graphiquement le travail fourni à partir du cycle.

$$W_{12} + W_{23} = - \int_{V_1}^{V_3} P.dV = \int_{V_3}^{V_1} P.dV = A_1 \quad (66)$$

où A_1 désigne l'aire de la surface sous la courbe 3-2-1 ($A_1 > 0$).

$$W_{34} + W_{41} = - \int_{V_3}^{V_1} P.dV = -A_2 \quad (67)$$

où A_2 désigne l'aire de la surface sous la courbe 3-4-1 ($A_2 > 0$).

Le travail reçu par le fluide constituant le système sur un cycle vaut :

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = A_1 - A_2$$

Pour un cycle moteur, ce qui correspond à un cycle décrit dans le sens de rotation des aiguilles d'une montre, le travail est négatif et sa valeur absolue est égale à l'aire de la surface du cycle dans le diagramme de Clapeyron.

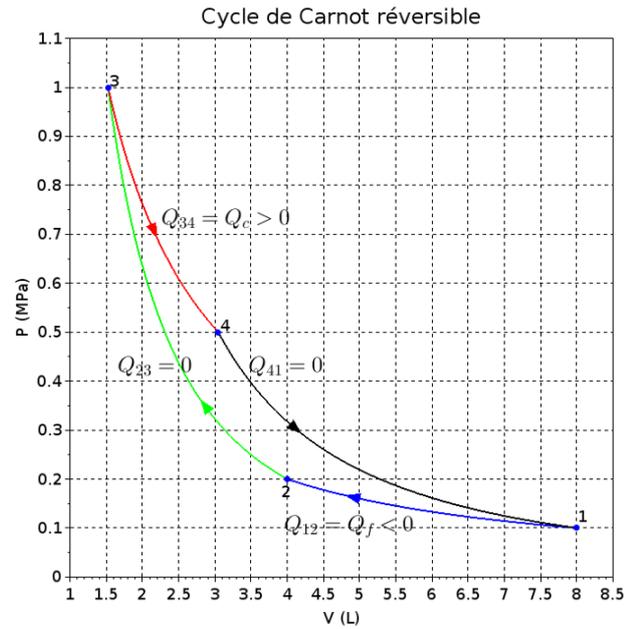


FIGURE 7 -

9.2 Impossibilité pratique du cycle de Carnot

Ce cycle est la source quasi inépuisable d'exercices au niveau bac+1. Il est cependant impossible de le mettre en œuvre, même de façon approchée, à l'échelle industrielle.

9.2.1 Cas où le fluide décrivant le cycle est un gaz

Une puissance du moteur importante suppose que le cycle soit décrit rapidement ; le nombre de cycles par minute doit être élevé. Impossible dans ses conditions d'avoir des transformations rigoureusement quasi statiques. Nous allons montrer qu'il est impossible de réaliser le cycle même de façon approchée.

Réaliser une transformation adiabatique est assez simple. On sait que les transferts thermiques se font toujours lentement ; une transformation rapide, même avec des parois métalliques conductrices de la chaleur est assimilable à une transformation adiabatique. En revanche, une compression ou une détente isotherme doit toujours se produire lentement pour laisser le temps au transfert thermique de se produire. On voit bien qu'alterner, dans une même machine, des évolutions adiabatiques rapides et des évolutions isothermes lentes est incompatible avec une rotation régulière du moteur.

9.2.2 Cas où le fluide décrivant le cycle est en équilibre liquide-vapeur

Cette situation se rencontre essentiellement dans les centrales thermiques (cycles moteurs) et dans les thermopompes et frigopompes (cycles récepteurs). On sait que la température d'ébullition d'un liquide reste fixe pendant toute l'ébullition si la pression est maintenue fixe. Plus généralement, un corps pur en équilibre liquide-vapeur garde une température fixe tant que la pression reste fixe. **Il est donc aisé d'obtenir ainsi des évolutions isothermes dans la mesure où il est facile techniquement de maintenir la pression fixe.** Cela règle le problème des évolutions 1-2 et 3-4. La détente 4-1 du mélange peut être rendue adiabatique pour peu qu'elle soit rapide. Reste le problème de la compression adiabatique 2-3 : **on ne sait pas fabriquer de compresseur pour les mélanges liquide-vapeur** dans la mesure où un liquide ne diminue quasiment pas de volume lors d'une compression alors que la vapeur diminue fortement de volume par compression.

10 Le cycle moteur de Stirling

10.1 Étude théorique du cycle réversible

Le système est constitué des n moles de gaz parfait décrivant le cycle composé de quatre transformations avec $T_c=700K$ et $T_f=350K$:

- **Transformation 1-2 : compression isotherme** à la température T_f :

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P.dV = -n.R.T_f \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n.R.T_f \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (68)$$

Première loi de Joule : à T fixe, l'énergie interne reste fixe :

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= W_{12} + Q_{12} = 0 \\ Q_{12} = Q_f &= -n.R.T_f \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \end{aligned} \quad (69)$$

- **Transformation 2-3 : compression isochore** :

$$W_{23} = 0 \quad ; \quad Q_{23} = U_3 - U_2 = n.C_{vm} \cdot (T_c - T_f) \quad (70)$$

- **Transformation 3-4 : détente isotherme** à la température T_c : l'étude est analogue à celle de la transformation 1-2 :

$$W_{34} = -n.R.T_c \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad ; \quad Q_{34} = Q_c = n.R.T_c \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (71)$$

- **Transformation 4-1 : détente isochore** : l'étude est analogue à celle de la transformation 2-3 :

$$W_{41} = 0 \quad ; \quad Q_{41} = U_1 - U_4 = -n.C_{vm} \cdot (T_c - T_f) \quad (72)$$

Le cycle de Stirling, tel que décrit pour l'instant, n'est pas ditherme dans la mesure où les transformations 2-3

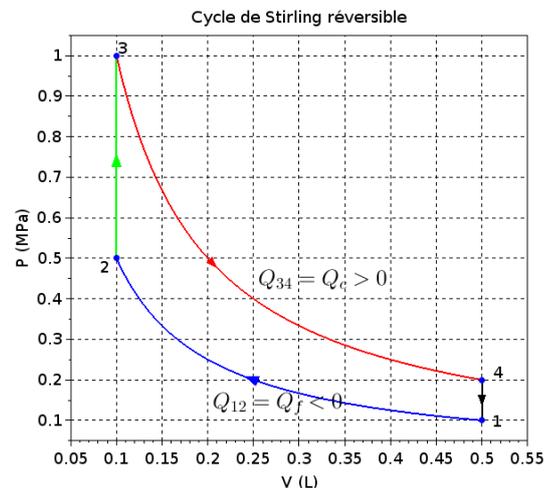


FIGURE 8 –

et 4-1 correspondent à des transferts thermiques non nul. C'est là qu'intervient le rôle du **récupérateur** : il s'agit d'un dispositif qui absorbe la chaleur perdue par le système lors de l'étape 4-1 pour la réinjecter dans le système lors de l'étape 2-3. Cela ne modifie pas le cycle puisque nous avons montré : $Q_{23} = -Q_{41}$; cela permet d'assimiler le cycle à un cycle ditherme réversible. Vérifions qu'il est possible de retrouver les propriétés générales établies précédemment pour les cycles dithermes réversibles.

Les relations (69) et (71) permettent d'écrire :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = n.R. \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) - n.R. \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = 0 \quad (73)$$

On retrouve l'égalité de Clausius (44) dans le cas particulier de la réversibilité.

Le travail total reçu par le gaz décrivant le cycle, quantité calculée sur un cycle, vaut :

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = (T_f - T_c) . n.R. \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (74)$$

La quantité coûteuse Q_c est fournie par (71). Le rendement du cycle dans le cas de la réversibilité vaut ainsi :

$$\eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (75)$$

On retrouve bien l'expression du rendement de Carnot (voir 59), qui, dans ce cas particulier vaut 50%.

10.2 Intérêt pratique du moteur Stirling.

Le rendement réel est évidemment inférieur au précédent pour plusieurs raisons :

- Pour obtenir une puissance non négligeable du moteur, la durée de chaque cycle doit être courte ; les évolutions doivent être rapides donc non quasi statiques.
- Les évolution considérées comme isothermes ne le sont pas tout à fait malgré la présence d'ailettes sur les cylindres qui augmente la vitesse des transferts thermiques.
- L'efficacité du récupérateur n'est pas de 100% : la chaleur récupérée lors de l'étape 4-1 n'est pas intégralement restituée lors de l'étape 2-3.

Le moteur est aussi assez coûteux à fabriquer, en particulier à cause des étapes isochores. Il est évidemment impossible d'obtenir de telles transformations avec un seul cylindre fermé par un piston en mouvement de va et vient permanent. Diverses astuces peuvent être utilisées pour obtenir, du moins de façon approchée, de telles transformations isochores : l'utilisation de deux cylindres reliés à un même arbre, par exemple.

Cependant, ce moteur a trouvé un regain d'intérêt car, le côté chaud du moteur placé au voisinage du foyer d'un miroir parabolique, ce moteur, associé à un alternateur, permet de convertir l'énergie solaire en énergie électrique avec le meilleur taux de conversion actuellement observé : un peu plus de 30% alors que les panneaux photovoltaïques en sont à 20% environ.

[retour à la page principale](#)