

Thermodynamique 3 – Le deuxième principe de la thermodynamique, la dégradation de l'énergie

En introduisant la chaleur dans les équations de la dynamique (thermo-dynamique) nous avons créé un concept énergie conservatif. Lorsque nous freinons en voiture, l'énergie cinétique que nous possédions n'a pas disparu : elle s'est retrouvée sous forme d'énergie thermique dans les plaquettes de freins, les pneus, etc. Alors si nous avons répondu à la question initiale, pourquoi avons-nous besoin d'un autre principe ? Tout simplement parce que le seul premier principe ne permet pas de prévoir l'évolution **spontanée** d'un système. En d'autres termes, il manque aux équations de Newton, mais aussi au principe de conservation de l'énergie ce qu'on appelle la **flèche du temps** : parmi les transformations qui conservent l'énergie, certaines sont possibles, et d'autres qui ne le sont pas ... Et une fois ces transformations effectuées il est impossible de revenir en arrière, ce qu'on appelle l'**irréversibilité**.

Reprenons l'exemple de la voiture. Selon le premier principe, rien n'empêche qu'une fois la voiture à l'arrêt tout se déroule comme dans un film passé à l'envers : de la chaleur serait prélevée dans les pneus (ou le sol) pour être convertie en travail mécanique ... et la voiture redémarrerait toute seule (en marche arrière, donc) ! Cela heurte notre sens commun, mais ne viole en aucun cas le « bilan comptable » du premier principe ... celui-ci n'est donc pas suffisant. Pour résumer :

- Le principe zéro nous a permis de définir une nouvelle grandeur à prendre en compte : la température.
- Nous avons un **principe de conservation**, le premier principe de la thermodynamique fondé sur l'énergie, une grandeur conservative. Ce principe permet de faire des bilans des entrées et sorties d'énergie au niveau d'un système, sans toutefois permettre de prévoir dans quel sens se feront les échanges d'énergie.
- Nous allons dans ce chapitre énoncer un **principe d'évolution** : le deuxième principe de la thermodynamique. Nous serons amenés à définir une nouvelle fonction d'état, l'entropie. Cette grandeur sera **non conservative** : les transformations devront se faire de manière à provoquer de la **création d'entropie**. Ces transformations seront dites irréversibles.

Des exemples de transformation irréversibles dans la nature, non expliquées par le premier principe :

- Le freinage de la voiture. L'énergie cinétique est convertie en énergie thermique dans les pneus. Le contraire n'est pas possible : une voiture ne redémarre pas seule en prélevant de l'énergie thermique dans ses pneus.
- Une balle qui rebondit avec amortissement : une fois immobile, la balle ne se repart pas toute seule en prélevant de l'énergie thermique dans le sol !
- Une tasse de café oubliée sur la table ne peut pas spontanément se réchauffer en prélevant de la chaleur dans son environnement.
- La dissolution d'un morceau de sucre dans le café : une fois le phénomène terminé, le morceau de sucre ne peut pas se reconstituer spontanément.
- Les processus chimiques, et plus généralement les phénomènes de la vie ont un sens déterminé : un arbre ne redevient pas graine, un papillon ne redevient pas chenille ... et la vie a une fin !

RAPPEL

Dans le chapitre précédent, les notions de chaleur et de travail ont été nos principales préoccupations. En ce qui concerne ces deux notions, l'apport le plus important de la thermodynamique est peut-être le suivant :

*La chaleur et le travail sont des **méthodes**, et non des **objets**.*

Ces deux termes désignent des façons de transférer de l'énergie. Chauffer un objet, c'est lui fournir de l'énergie en utilisant une différence de température entre cet objet et un objet plus chaud. De même, effectuer un travail, c'est modifier l'énergie d'un objet sans faire intervenir de différence de température. Dans le chapitre précédent, nous avons utilisé des expressions comme : « De la chaleur a été transformée en travail » ; pour être parfaitement rigoureux, nous devons dire : « De l'énergie a été prélevée à une source sous forme de chaleur, puis transférée sous forme de travail mécanique ». Cependant, cela alourdit le propos. Par souci de clarté, nous ferons donc parfois des abus de langage et utiliserons des expressions comme : « De la chaleur est transmise au système », mais nous nous souviendrons que ce n'est qu'une façon de parler ...

1. Irréversibilité des phénomènes et détérioration de l'énergie

1.1. La dissymétrie fondamentale des phénomènes naturels

Dissymétrie chaleur / travail

Sadi Carnot, qui étudiait les machines à vapeur et cherchait à en améliorer le rendement, avait remarqué qu'il y avait une irréversibilité fondamentale, une dissymétrie qui impose un sens aux transformations. La première dissymétrie concerne **le travail et la chaleur**. Si ces deux modes de transfert d'énergie sont quantitativement équivalents (premier principe), ils diffèrent en qualité. En particulier, produire durablement du travail mécanique est une affaire plus compliquée que produire de la chaleur.

La chaleur ne fournit pas une énergie d'aussi bonne qualité que le travail. Le travail est entièrement utilisable alors que la chaleur n'est pas entièrement utilisable.

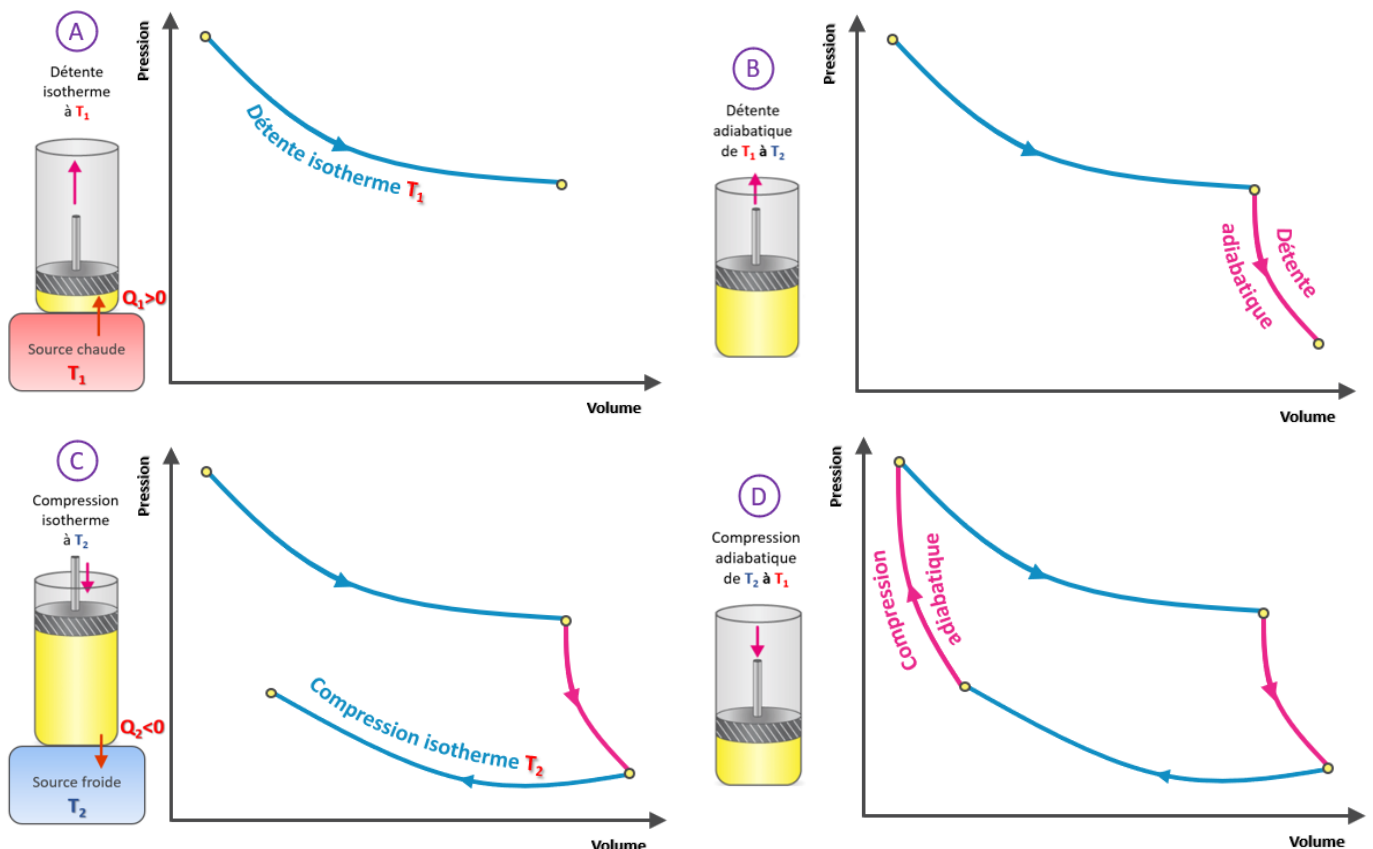
Depuis longtemps, l'homme est capable de produire du feu à partir du travail mécanique (friction) et à partir du « travail chimique » (réaction de combustion). Mais l'opération inverse – convertir la chaleur en travail – nécessite un dispositif complexe, à l'origine de la première révolution industrielle : la machine à vapeur, ancêtre de nos moteurs thermiques. La tâche est complexe car il s'agit de trouver le moyen de produire un mouvement **ordonné** à partir d'un mouvement **désordonné**, car c'est là que réside la différence entre la chaleur et le travail.

REMARQUE

Un moteur doit pouvoir fonctionner indéfiniment et produire du travail mécanique aussi longtemps que l'on en a besoin (usine, véhicule, etc.). Les transformations finies, comme par exemple la combustion explosive d'une charge de poudre dans un canon, produisent bien du travail, mais ne définissent pas à proprement parler des moteurs. Ceux-ci sont des machines au **fonctionnement cyclique**, c'est-à-dire des systèmes qui reviennent périodiquement à leur état initial. Cette caractéristique assure que le fonctionnement soit indéfini, à condition que de l'énergie soit fournie par une source chaude, elle-même alimentée par une combustion.

Le cycle de Carnot est un modèle théorique très simple de moteur thermique. Il ne correspond pas aux moteurs réels mais en propose une modélisation simplifiée pour pouvoir les étudier théoriquement :

CYCLE DE CARNOT



Le cycle se décompose en 4 étapes :

- A. Détente isotherme réversible : le système (un gaz) est en contact avec une source chaude de température T_1
- B. Détente adiabatique réversible
- C. Compression isotherme réversible : le système est en contact avec une source froide de température T_2
- D. Compression adiabatique réversible

Nous entrerons plus loin dans le détail de ce cycle, en examinant notamment la question de la réversibilité. Pour l'instant nous nous contenterons de dire que Carnot avait remarqué un fait très important : **il est impossible de produire du travail de manière durable à partir de la seule source chaude**. Il est fondamental qu'une source froide soit présente ! Cette observation constitue l'une des formulations historiques du deuxième principe de la thermodynamique, appelée énoncé de Kelvin.

DEUXIEME PRINCIPE, ENONCE DE KELVIN

Il est impossible de réaliser une transformation dont l'unique résultat serait l'absorption de chaleur à partir d'un réservoir thermique et sa transformation complète en travail.

Une machine cyclique ne peut donc pas transformer totalement la chaleur en travail : une partie de l'énergie doit se perdre dans la source froide. La nature impose une contrainte fondamentale : l'énergie sous forme de chaleur peut se transformer en travail, **mais jamais complètement**. En d'autres termes, **la nature ne « taxe » pas la transformation de travail en chaleur** : nous pouvons gaspiller complètement, par des frottements, par exemple, le travail que nous avons eu tant de mal à produire ; **c'est seulement la chaleur qui ne peut être complètement transformée**.

La chaleur est taxée, le travail ne l'est pas.

Rien ne limite la transformation du travail en chaleur. Seule une partie de la chaleur peut être transformée en travail (le reste est dissipé : c'est la « taxe » à payer). Nous verrons plus loin comment la dissymétrie exprimée par le deuxième principe se manifeste dans tous les phénomènes spontanés, naturels.

Dissymétrie source froide / source chaude

La dissymétrie entre chaleur et travail n'est pas la seule dissymétrie dans la nature. Il existe une autre dissymétrie qui concerne le sens naturel du changement : **l'énergie s'écoule spontanément dans le sens des températures décroissantes et non en sens inverse**. Cela correspond à un second énoncé historique du deuxième principe, l'énoncé de Clausius.

DEUXIEME PRINCIPE, ENONCE DE CLAUDIUS

Il est impossible de réaliser une transformation dont l'unique effet serait un transfert de chaleur d'un corps donné vers un corps plus chaud.

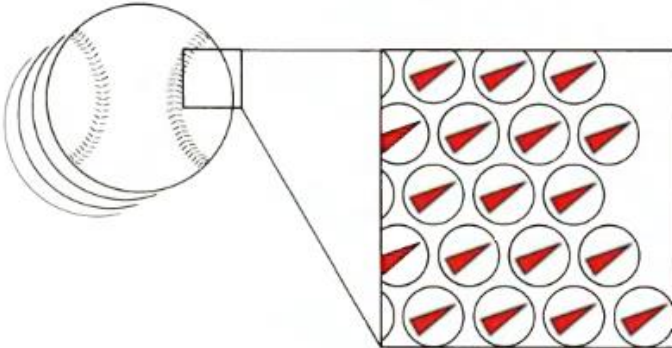
Cet énoncé de Clausius décrit une observation empirique : personne n'a jamais observé le réchauffement spontané (c'est-à-dire sans intervention extérieure) d'un corps mis en contact avec un corps plus froid. Pour produire cette opération, il est nécessaire d'utiliser un dispositif (une machine frigorifique) qui consomme un travail (électrique par exemple). Le deuxième principe ne s'oppose pas aux effets « contre nature » dans la mesure où on élargit le système et où l'on utilise, ailleurs que dans le système, un changement naturel, spontané (pour produire l'électricité consommée par le réfrigérateur, par exemple, on brûle du charbon, on capte l'énergie des chutes d'eau ou on désintègre des noyaux atomiques dans les centrales).

1.2. Phénomènes spontanés et détérioration de l'énergie

Les deux énoncés du deuxième principe, celui de Kelvin et celui de Clausius, découlent en réalité d'un principe unique, plus riche à la fois que chacun. Les deux énoncés sont logiquement équivalents. Ceux-ci se fondent sur le même principe : **la détérioration de l'énergie** (on parle également de **dispersion** ou **dissipation** de l'énergie).

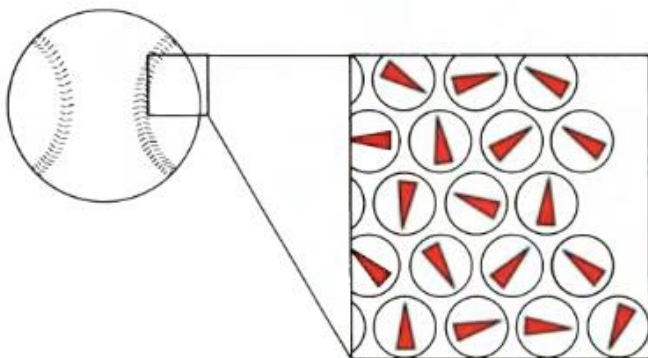
Mouvements cohérent et désordonné

Comment l'énergie pourrait-elle se détériorer ? Examinons plus en détail la différence de nature entre travail et chaleur. Considérons une balle de tennis. Il est possible de communiquer à cette balle de l'énergie cinétique sous forme de travail mécanique (l'impact avec la raquette et le mouvement de notre bras). La balle se déplace alors « en bloc », c'est-à-dire que toutes les entités qui la composent se déplacent avec la même vitesse (cf cours de mécanique) : la balle est alors assimilée à un système unique dont il suffit d'étudier le mouvement du centre de gravité.



Lorsqu'une balle se déplace, les entités qui la composent sont animés d'un **mouvement cohérent**.

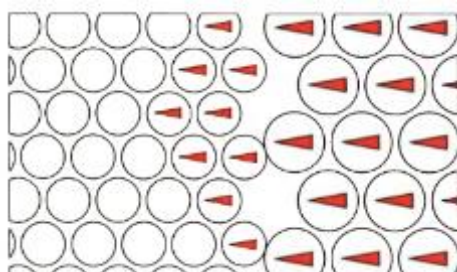
Il existe cependant une autre forme de mouvement : si on chauffe la balle de tennis en la gardant immobile, le mouvement des particules va devenir de plus en plus désordonné, l'énergie totale peut néanmoins être la même que dans le cas précédent. Il n'y a alors pas de mouvement global, car les vitesses et les directions des atomes sont complètement aléatoires :



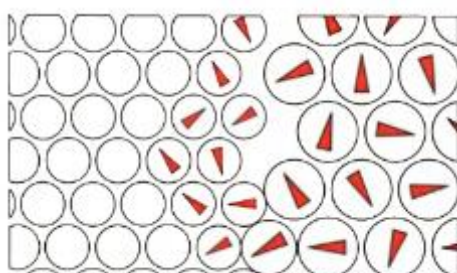
La même quantité d'énergie peut être stockée dans une balle au repos, mais plus chaude. Cette fois le mouvement des entités est **incohérent**. Il s'agit de l'agitation thermique.

La caractéristique essentielle de cet état est l'**absence de toute corrélation entre les mouvements de différentes particules** : on dit que le mouvement de particules est incohérent. Un tel mouvement désordonné est le propre de l'**agitation thermique**.

A RETENIR



- Quand nous fournissons un travail à un système, nous communiquons à ses particules un **mouvement cohérent** ; inversement, quand un système fournit du travail, il tend à rendre cohérent le mouvement des particules dans son environnement.



- Quand nous chauffons un système, nous provoquons au contraire un **mouvement incohérent** de ses particules ; inversement, quand le système fournit de la chaleur à son environnement, il y induit des mouvements incohérents.

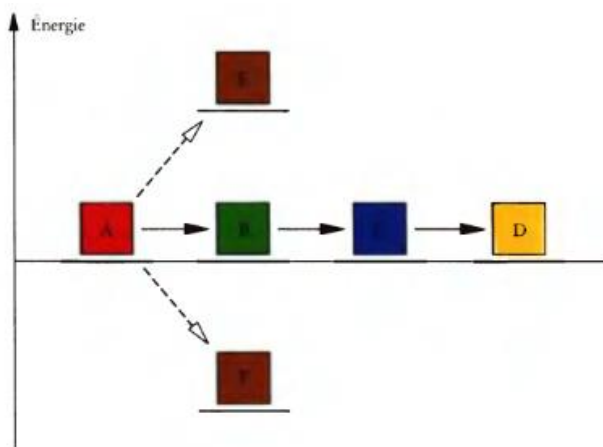
L'idée d'un mouvement désordonné, l'agitation thermique, est quelque chose de déroutant car il n'existe pas de « force thermique » au niveau microscopique qui impose ce mouvement.

Au niveau d'une particule individuelle, il n'existe pas d'agitation thermique !

Celle-ci suit les lois de la mécanique newtonienne, qui plus est **dans le cadre de forces conservatives**. Leur mouvement est donc tout à fait prévisible et réversible (le changement de variable de t en $-t$ ne change rien aux équations). L'idée de « désordre » (qui n'a pas de sens physique, donc à éviter le plus possible) ou plutôt de mouvement incohérent ne peut émerger que quand on s'intéresse à un grand nombre de particules. Et nous savons que ce changement d'échelle caractérise précisément le passage de la dynamique newtonienne à la thermodynamique.

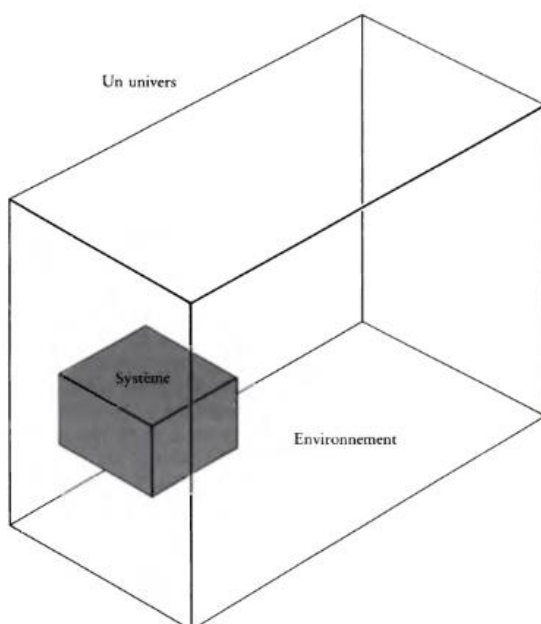
Détérioration de l'énergie

Le premier principe permet déjà de décrire l'évolution d'un système à condition de connaître la chaleur et le travail qui lui sont fournis de l'extérieur. C'est en utilisant la notion d'énergie que nous pouvons décider si tel ou tel état est accessible à partir d'un état initial donné : selon le premier principe, ne sont accessibles que les états dont l'énergie est égale à la somme de l'énergie de l'état initial et de la chaleur ou du travail fourni au système. L'énergie est donc, de ce point de vue, une propriété utile pour déterminer quels sont les états possibles d'un système



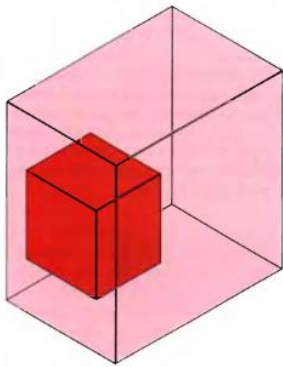
D'après le premier principe un système isolé peut évoluer vers un état quelconque de même énergie : blocs colorés alignés horizontalement. Le système ne peut pas évoluer spontanément vers un état d'énergie différente (blocs marron).

Le second principe permet de prévoir, parmi les états de même énergie lesquels sont **spontanément** accessibles. Autrement dit nous cherchons les changements qui se produisent naturellement pour un **système isolé**, indépendamment de toute action extérieure (de l'homme ou de ses engins, par exemple). Il sera toujours possible d'étudier un tel système, que nous appellerons l'**univers** : l'ensemble formé par un système quelconque (qui peut donc être non isolé) et l'environnement avec lequel il échange éventuellement de l'énergie.



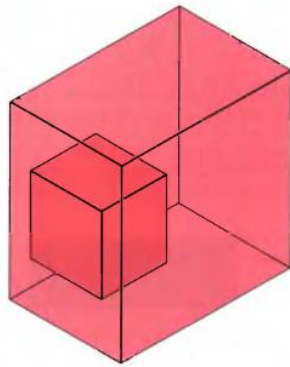
Le système et son environnement extérieur forment un univers. Ce système, par définition est **isolé**. En pratique, nous considérerons que cette condition est satisfaite pour des systèmes beaucoup plus petits que l'Univers, à partir du moment où on peut considérer qu'on a une bonne isolation durant le temps de l'expérience.

Considérons par exemple une pièce fermée et isolée dans lequel on place un bloc de métal. Considérons deux situations pour lesquelles l'énergie de l'univers est la même :



Etat A :

Bloc de métal chaud dans une pièce froide



Etat B :

Bloc de métal à la même température que la pièce.

On suppose que l'énergie de l'univers (bloc de métal + pièce) est la même dans les deux cas. Il doit donc exister, en dehors du premier principe, une raison pour laquelle l'évolution se fait de A vers B et non l'inverse.

L'univers étant isolé, son énergie ne peut pas varier (il n'échange pas avec un milieu extérieur). Donc les deux états sont de même énergie. Or, l'expérience montre que le système pourra évoluer de l'état A vers l'état B mais ne pourra jamais évoluer de l'état B vers l'état A. Pourquoi ? En passant de l'état A à l'état B, on voit qu'il y a eu **dispersion spatiale de l'énergie thermique** par échange de chaleur : cette énergie était concentrée en un endroit de l'espace, elle devient ensuite totalement homogène, identique en tout point de l'univers, et plus aucun échange n'est alors possible.

REMARQUE

Pour faire évoluer le système de l'état B vers l'état A il faudrait supprimer l'isolement de l'univers considéré et utiliser un moyen technique (machine frigorifique, pompe à chaleur) au prix d'une consommation de travail sous forme électrique par exemple.

A RETENIR

La quantité d'énergie d'un système isolé se conserve, mais la répartition de cette énergie évolue de façon irréversible. **Un système isolé évolue spontanément dans le sens d'une dégradation de l'énergie, c'est-à-dire d'une plus grande dispersion de cette énergie dans l'espace.**

Il est maintenant temps de construire un concept mathématique pour pouvoir quantifier cette dégradation de l'énergie : il s'agit de l'entropie.

1.3. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique

Nous recherchons donc une propriété qui caractérise de façon quantitative les changements naturels et spontanés, c'est-à-dire les changements qui peuvent se produire dans les systèmes, indépendamment de toute action de l'Homme ou de ses engins. Nous avons vu au paragraphe précédent que cette grandeur doit être liée à la dispersion de l'énergie dans l'espace.

DEFINITION

La variation d'une fonction d'état Z au cours d'une transformation est la somme d'un terme d'échange $\delta_e Z$ avec le milieu extérieur et d'un terme de création interne $\delta_i Z$:

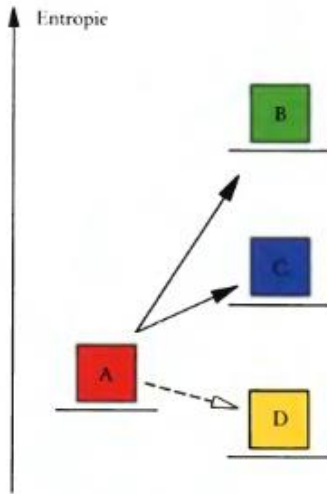
$$dZ = \delta_e Z + \delta_i Z$$

$\delta_e Z$ et $\delta_i Z$ ne sont pas des fonctions d'état et dépendent du chemin suivi, au contraire de dZ . S'il n'y a pas de création ($\delta_i Z = 0$), Z est dite **conservative**.

L'énergie par exemple est une grandeur conservative. Il n'y a pas de création d'énergie à l'intérieur d'un système. Le seul moyen de faire varier l'énergie d'un système est d'en échanger avec l'extérieur ($dE = \delta_e E$).

IMPORTANT

L'entropie ne sera donc pas une grandeur conservative ! Un phénomène spontané (ou irréversible) devra s'accompagner d'une création d'entropie pour l'univers considéré (alors que l'univers n'échange pas avec un milieu extérieur, il est par définition isolé).

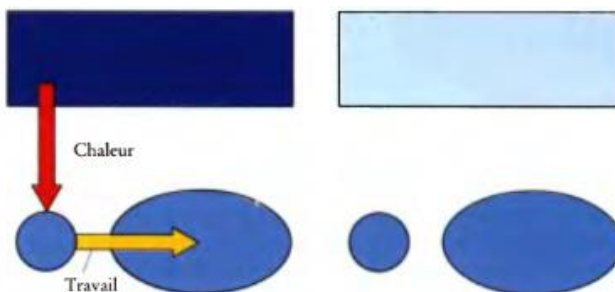


Nous recherchons une définition de l'entropie telle que, pour tout univers, les changements naturels s'accompagnent d'une augmentation de l'entropie ; inversement les changements qui ne peuvent s'effectuer spontanément devront correspondre à une diminution de l'entropie.

Les états A, B, C, D de la figure ci-contre ont la même énergie, mais des entropies différentes. L'évolution de l'état A vers un des états B ou C peut se produire spontanément, parce qu'elle correspond à une augmentation de l'entropie. Au contraire, l'évolution de l'état A vers l'état D ne s'effectue pas spontanément, car elle s'accompagnerait d'une diminution de l'entropie de l'univers. Or l'univers ne peut évoluer qu'à entropie croissante.

Voici deux exemples de machines impossibles selon ce que nous venons de dire :

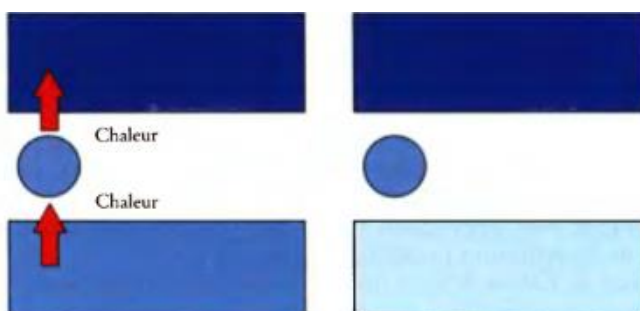
- **Machine anti Kelvin** : machine qui produirait indéfiniment du travail uniquement à partir d'une source chaude. La chaleur prélevée à la source chaude diminue l'agitation thermique, le désordre. Le travail créé à la place est un mouvement cohérent. On va donc pas dans le sens d'une dégradation de l'énergie, au contraire !



Plus la couleur est foncée, plus l'entropie de l'énergie stockée est élevée

Quand une machine anti-Kelvin absorbe de la chaleur, mais le travail obtenu de façon quasi-statique ne contribue pas à produire de l'entropie ailleurs ... Au total, l'entropie de l'univers diminue, ce qui est contraire à l'expérience

- **Machine anti-Clausius** : prélève de la chaleur à une source froide pour la donner à une source chaude. Le désordre augmente pour la source chaude, et diminue pour la source froide. Donc on pourrait dire que l'opération est nulle d'un point de vue entropique. Ce n'est pas le cas d'après Clausius. Cela signifie que la variation d'entropie dépend de la température : **elle augmente moins quand la température est élevée.**



Quand la chaleur est cédée par une source froide l'entropie de cette source diminue. Cette chaleur est alors cédée à la source chaude. Son entropie augmente, mais d'une **quantité inférieure !** Encore une fois l'entropie de l'univers diminue, ce qui est contraire à l'expérience.

DEFINITION

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive appelée **entropie** et notée S . Lors d'une évolution, la variation d'entropie est donnée par :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

Le terme d'échange est donné par :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

Le terme de création interne d'entropie est toujours positif ou nul :

$$\delta_i S \geq 0$$

- Si la transformation est **irréversible** : $\delta_i S > 0$
- Si la transformation est **réversible** : $\delta_i S = 0$

Sur une transformation entre un état initial i et un état final f , cette relation devient :

$$\Delta S = S_e + S_i$$

Bien noter qu'on utilise les notation S_e et S_i et non ΔS_e et ΔS_i car ces deux termes ne sont pas des fonctions d'état !

A RETENIR

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Calculer sa variation, il sera nécessaire de considérer un **chemin réversible menant de l'état initial à l'état final**. Dans ce cas le terme de création est nul, et le système est en **équilibre thermique avec le milieu extérieur** (une différence de température entraînerait un transfert irréversible par chaleur du corps chaud au corps froid) : $T_{ext} = T$. On peut alors écrire :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Où T est la température du système considéré.

Le deuxième principe de la thermodynamique est finalement compris dans la définition de l'entropie :

DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Toute transformation d'un système thermodynamique s'accompagne d'une augmentation de l'entropie globale de l'ensemble {système + milieu extérieur}, c'est-à-dire de l'univers.

$$\Delta S_{global} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

Ou encore :

$$\Delta S_{global} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} = S_{création}$$

Avec :

$$S_{création} \geq 0$$

La création d'entropie est nulle pour une transformation réversible, strictement positive pour une transformation irréversible.

Quelques remarques :

- Quand on chauffe un système son l'entropie augmente : en effet, l'énergie est reçue sous forme de mouvements incohérents, de « désordre ». Cela est conforme à ce que nous voulions exprimer.
- Quand le système reçoit de l'énergie sous forme de travail, cela ne fait pas varier l'entropie. Cela est également conforme à ce que nous cherchons : le travail est un mouvement cohérent.

- Quand le système absorbe de la chaleur à haute température, le dénominateur est important et l'entropie augmente peu, mais quand la même quantité de chaleur est absorbée à basse température, le terme Température du système est faible et l'entropie augmente beaucoup.
- L'entropie d'un système **isolé** ne peut qu'augmenter ou rester constante puisqu'il n'y a pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieur. Cela signifie que s'il y a des hétérogénéités dans ce système, il va évoluer vers une répartition homogène de l'énergie.
- **L'entropie d'un système peut diminuer !** ... mais cela signifie que l'entropie du milieu extérieur augmente de façon plus importante.
- Le deuxième principe de la thermodynamique ne permet pas de calculer l'entropie mais uniquement sa **variation**. Pour cela, on a besoin d'un autre principe, dit 3^e principe de la thermodynamique, qui stipule qu'à la température de 0 K, l'entropie d'un système est nulle.

QU'EST-CE QU'UNE TRANSFORMATION REVERSIBLE ?

D'après ce qui a été dit avant, une transformation réversible est une transformation qui évite tout phénomène spontané : passage de la chaleur d'une source chaude à une source froide, transformation de travail en chaleur (donc phénomènes dissipatifs, par friction, par exemple).

Prenons l'exemple du cycle de Carnot, qui est un cycle réversible. S'il on voulait réaliser ce moteur en pratique, il faudrait prendre des précautions draconiennes : l'énergie doit se transférer sans remous, ni turbulences ; le mouvement des pistons doit être infiniment lent et les changements de température infiniment progressifs.

*De telles transformations sont qualifiées de **quasi statiques** : elles représentent le cas limite d'opérations idéales que l'on exécute avec des précautions infinies.*

Pour qu'une transformation soit réversible il ne suffit pas qu'elle soit quasi-statique, il faut assurer un équilibre mécanique et thermique permanent ? Pour qu'il y a tout de même évolution, ces équilibres seront perturbés très progressivement.

Un moteur de Carnot est donc un moteur infiniment lent dans ces mouvements ; si vous l'utilisiez, vous consommerez très peu d'essence, certes ... mais vous vous feriez dépasser par les piétons !

A VOUS DE JOUER

Démontrer l'impossibilité des machines « anti-Kelvin » et « anti-Clausius » à partir du deuxième principe.

1.4. Entropie et désordre

L'agitation moléculaire (désordonnée) et l'entropie ne sont pas des phénomènes imposés par une « force » mystérieuse !

Au niveau microscopique, tous les phénomènes sont régis par la mécanique newtonienne (nous laissons bien sûr de côté les effets quantiques, qui n'ont pas d'influence ici). **La trajectoire de chaque particule est parfaitement prévisible et même réversible** : elle se fait **sans perte d'énergie mécanique** car elle est soumise à des forces réversibles.

D'où vient alors l'irréversibilité ? Quelle est la cause profonde du second principe ? **Les lois de la probabilité**. Si l'on place 1 milliard de particules à un endroit donné de l'espace avec des vitesses aléatoires, elles vont nécessairement finir par occuper l'espace disponible car c'est tout simplement l'état le plus probable. Si vous jouez mille fois à pile ou face, est-ce possible d'avoir mille fois pile ? Oui. Est-ce probable ? Non. On aura sans doute environ 500 piles et 500 faces ...

Une histoire drôle dit : « *en théorie, les mouches qui s'écrasent sur votre pare-brise ça peut faire la Joconde* » ! Mais en réalité, cela n'arrive jamais ... la figure tracée par les mouches est une figure parfaitement homogène, que l'on pourrait qualifier de « désordonnée ». Mais ce terme n'a pas réellement de sens. La forme de la Joconde est plus « ordonnée » dans le sens où elle a une structure particulière, mais c'est surtout une structure hétérogène, faite de zones vides et de zones remplies.

L'expression « degré de désordre du système » introduite par Boltzmann pour décrire l'entropie peut se révéler ambiguë et subjective. Il n'y a pas de concept physique de désordre (on ne sait pas le définir). On peut plutôt définir l'entropie comme une mesure de l'**homogénéité** du système considéré.

L'entropie d'un système thermique est maximale quand la température est identique en tout point. De même, si on verse un liquide colorant dans un verre d'eau, l'entropie du système coloré sera maximale quand, à la suite du mélange, la couleur du contenu sera devenue uniforme. Tout système isolé, siège d'une agitation aléatoire, tend spontanément à s'homogénéiser de manière irréversible (ce qui intuitivement semble contraire à une augmentation du désordre !!).

1.5. Conséquences dans quelques cas particuliers

Système en contact avec un thermostat

A VOUS DE JOUER

Supposons que le système est en contact avec un thermostat à T_{th} .

1. Que vaut la température extérieure au niveau de la surface (S) délimitant le système ? Est-elle constante ? Uniforme ?
2. En partant de l'expression générale de l'entropie infinitésimale échangée, justifier que dans ce cas on peut écrire :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{th}}$$

3. Comment passe-t-on, mathématiquement, de δS_e à S_e ?

A RETENIR

Lorsque la température à la surface extérieure du système est uniforme à T_{ext} , l'entropie échangée pendant dt vaut :

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

Lorsque T_{ext} est de plus constante au cours du temps, on a : $S_e = \frac{Q}{T_{ext}}$.

Par la suite prendra cette propriété comme définition de l'entropie échangée.

Système isolé

A VOUS DE JOUER

Considérons un système isolé.

1. Dans un tel cas, que vaut le transfert thermique Q avec l'extérieur ?
2. En déduire que la variation d'entropie dS est positive ou nulle pour un système isolé.
3. Comment interpréter physiquement ce résultat mathématique ?

A RETENIR

L'entropie d'un système isolé ne peut que croître au cours du temps. Lorsque l'entropie est **maximale**, le système ne peut plus évoluer : le système est à l'équilibre.

Transformation adiabatique réversible

A VOUS DE JOUER

Considérons un système en transformation adiabatique.

1. Quel terme, parmi l'entropie, l'entropie créée et l'entropie échangée, se simplifie dans ce cas ?

Le système subit de plus une transformation réversible.

2. Quel terme, parmi l'entropie, l'entropie créée et l'entropie échangée, se simplifie dans ce cas ?
3. En déduire qu'une transformation adiabatique réversible est également une transformation isentropique.

A RETENIR

Une transformation adiabatique réversible est également isentropique.

ATTENTION : La réciproque n'est pas forcément vraie : toutes les transformations isentropiques ne sont pas des transformations adiabatiques réversibles !

2. Calcul de l'entropie d'un système

2.1. Identité thermodynamique

Soit un système thermodynamique fermé subissant une transformation d'un état A à un état B. Comment calculer la variation d'entropie ΔS correspondante ? Nous avons vu précédemment que le moyen le plus simple est de considérer un chemin **réversible** entre A et B. Mais ce chemin existe-t-il toujours ? Oui, car d'un point de vue théorique, il est toujours possible de prendre les précautions nécessaires.

A VOUS DE JOUER

On suppose qu'il n'y a aucune variation d'énergie cinétique macroscopique ou d'énergie potentielle des forces extérieures. On suppose de plus que seules les forces de pression fournissent un travail au système.

1. Quelles précautions faut-il prendre pour que la transformation de A à B puisse être considérée comme réversible ? Justifier.
2. Rappeler l'expression du travail infinitésimal des forces de pression δW_p^{rev} dans le cas d'une transformation réversible. En déduire l'expression du premier principe sur un tel chemin.
3. Exprimer dS sur le chemin considéré. En combinant l'expression trouvée avec le premier principe, en déduire l'identité thermodynamique sur S :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

4. Cette expression est-elle toujours valable pour un chemin quelconque menant de A à B ? Justifier.
5. Rappeler la définition de l'enthalpie. En déduire l'identité thermodynamique sur H .

IDENTITES THERMODYNAMIQUES

Les identités thermodynamiques pour un **système fermé** subissant une transformation quelconque avec des actions mécaniques réduites aux **forces de pression** s'écrivent :

$$dU = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

$$dH = TdS + VdP$$

2.2. Variation d'entropie d'un gaz parfait (cas général)

A VOUS DE JOUER

Soit n moles de gaz parfait de capacité calorifique $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ supposée constante.

1. Rappeler la première loi de Joule et l'équation d'état du gaz parfait.

2. Rappeler l'identité thermodynamique sur S .

3. En combinant les résultats précédents, montrer qu'on a :

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

4. En déduire l'expression de la variation d'entropie ΔS pour le gaz parfait en fonction notamment des températures initiales et finales et des volumes initiaux et finals.

5. En partant de ce résultat et en utilisant l'équation d'état du gaz parfait, obtenir l'expression de ΔS en fonction des températures et des pressions initiales et finales, puis en fonction des pressions et volumes initiaux et finals.

2.3. Variation d'entropie d'une phase condensée

A VOUS DE JOUER

Considérons une phase condensée de masse m et de capacité calorifique massique c passant d'une température T_i à une température T_f .

1. Rappeler le lien entre la variation d'énergie interne dU et la variation de température dT pour une phase condensée.

2. Rappeler l'expression de l'identité thermodynamique sur S . Comment se simplifie-t-elle dans le cas d'une phase condensée ?

3. En déduire l'expression de la variation d'entropie du système.

2.4. Changements d'état

DEFINITIONS

Considérons la transition de phase isobare $\alpha \rightarrow \beta$ d'un corps pur à la température T_0 . L'**entropie massique de transition de phase** est définie par (il s'agit plus exactement d'une variation d'entropie) :

$$\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}(T_0) = s_{\beta}(T_0) - s_{\alpha}(T_0)$$

Où s_{α} et s_{β} sont les **entropies massiques** des corps purs.

En général on aura $s_s < s_l < s_g$, ainsi la fusion est associée à une variation d'entropie massique. Ainsi :

- $\Delta s_{fus} = s_l - s_s > 0$
- $\Delta s_{vap} = s_g - s_l > 0$

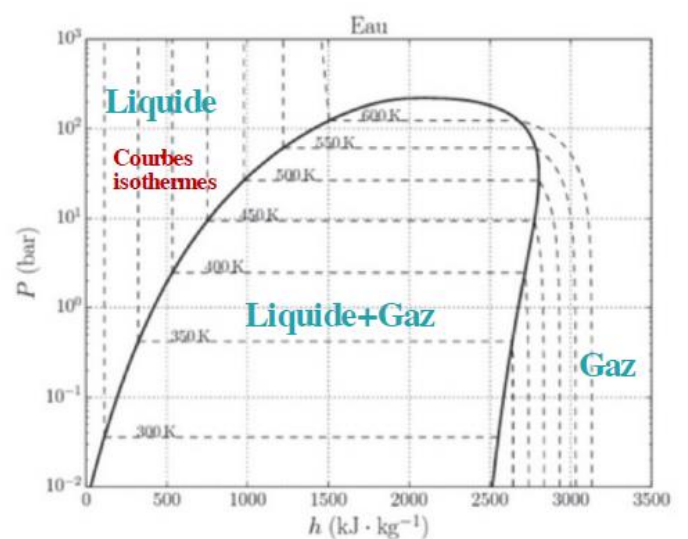
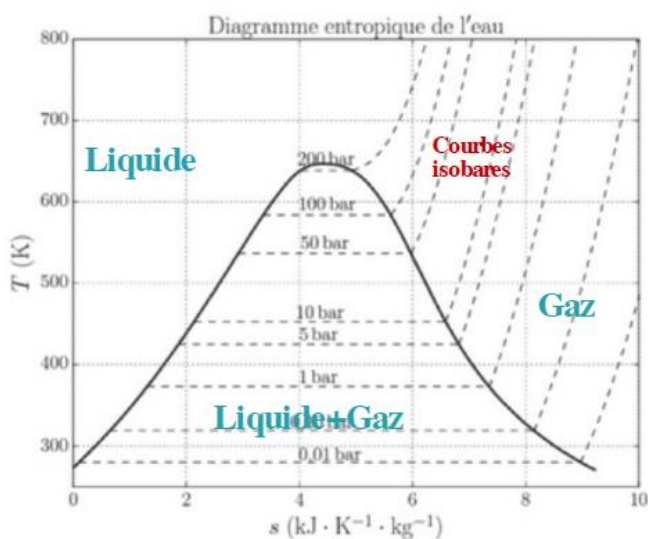
Considérons une transition de phase réversible d'un système à la température T_0 . Alors l'entropie créée est nulle, i.e. $\Delta S = S_r = \frac{Q}{T_0}$. De plus, la variation d'enthalpie d'un tel système s'écrit $\Delta H = Q$. On peut donc relier, sous ces hypothèses, la variation d'enthalpie avec la variation d'entropie

VARIATION D'ENTROPIE ET D'ENTHALPIE MASSIQUE LORS D'UNE TRANSITION DE PHASE

Lorsqu'on fait subir une transition de phase à un corps pur d'une phase α vers une phase β , de manière réversible à la température T_0 on a :

$$\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}(T_0) = \frac{\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}(T_0)}{T_0}$$

Conséquence : On retrouve que les chaleurs latentes de changement d'état sont de même signe que la variation d'entropie massique lors du changement de phase considéré.



3. Transformation isentropique d'un gaz parfait. Loi de Laplace

La loi de Laplace est une loi simple qui permet de calculer le changement d'une variable d'état (P, V, T) lors d'une évolution **isentropique**.

IMPORTANT

Dans la majorité des cas, nous appliquerons cette loi aux évolutions **adiabatiques** et **réversibles** d'un **gaz parfait** (trois conditions à vérifier !). Néanmoins, retenons que plus généralement, les évolutions isentropiques la vérifient également.

A VOUS DE JOUER

Considérons un système constitué de n moles de gaz parfait en transformation isentropique.

1. Rappeler la définition d'une transformation isentropique.
2. En utilisant l'expression générale de ΔS pour les gaz parfaits, montrer qu'au cours d'une transformation isentropique la pression et le volume du système vérifient la loi de Laplace :
$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma$$
avec P_0, V_0 la pression et le volume au début de la transformation isentropique.
3. En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, obtenir la loi de Laplace avec les variables T et V, puis avec T et P.
4. Pourquoi a-t-on le droit d'utiliser les lois de Laplace pour un gaz parfait en transformation adiabatique réversible ?

LOI DE LAPLACE

Soit un système fermé constitué d'un gaz parfait caractérisé par γ , le rapport des capacités thermiques. Alors, pour toute évolution isentropique, le système vérifie les lois de Laplace :

$$PV^\gamma = cste$$

Les relations suivantes sont également vérifiées dans ce cas :

$$TV^{\gamma-1} = cste$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = cste$$

4. Machines thermiques

4.1. Qu'appelle-t-on « machine thermique » ?

Nous allons revenir à notre point de départ : Sadi Carnot et ses travaux sur la machine à vapeur. C'est notre premier exemple de machine thermique : un moteur dont le rôle est de convertir de l'énergie thermique en travail mécanique. Mais la définition d'une machine thermique est en réalité plus générale.

DEFINITION

Une **machine thermique** est une machine effectuant un transfert d'énergie, mécanique ou thermique, **de manière cyclique**.

Exemples de machines thermiques :

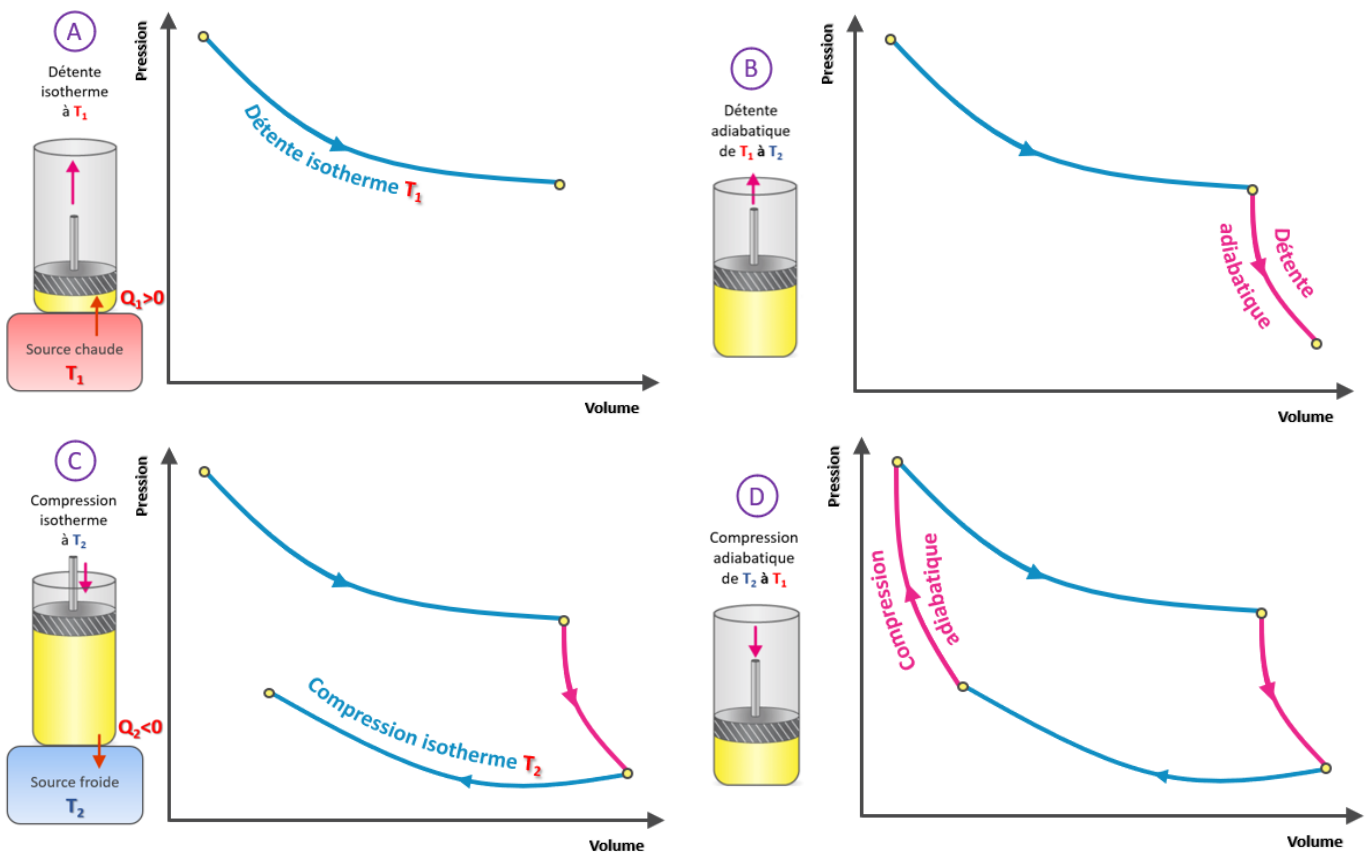
- Moteurs à combustion interne
- Turbines à vapeur : conversion de l'énergie thermique en travail mécanique ensuite converti en électricité
- Réfrigérateurs, climatiseurs, pompes à chaleur : consommation de travail mécanique pour transférer de l'énergie thermique **d'une source froide à une source chaude**.

La machine thermique s'appuie généralement sur la circulation d'un fluide en son sein. C'est ce fluide, appelé **fluide caloporteur**, qui interagit avec les différentes parties du système et qui permet les échanges thermiques et mécaniques.

4.2. Moteur thermique

Sadi Carnot étudiait le fonctionnement de la machine à vapeur. Comme nous l'avons vu ci-dessus, et au début du cours, il s'agit de produire du travail mécanique indéfiniment, **selon un processus cyclique**. Le but de Carnot était de bâtir une science prédictive des machines thermiques de manière à expliquer d'un point de vue théorique pourquoi leur rendement était limité, et comment il est possible de l'améliorer. Son modèle est très simpliste, comme nous l'avons déjà souligné, mais permet cette étude théorique. Nous le rappelons ici :

CYCLE DE CARNOT



Notion de rendement et d'efficacité

Pour Carnot, le rendement répond à une définition précise : quelle est la part de l'énergie thermique consommée (et qui me coûte, en charbon par exemple) que je peux convertir en travail mécanique ?

DEFINITIONS

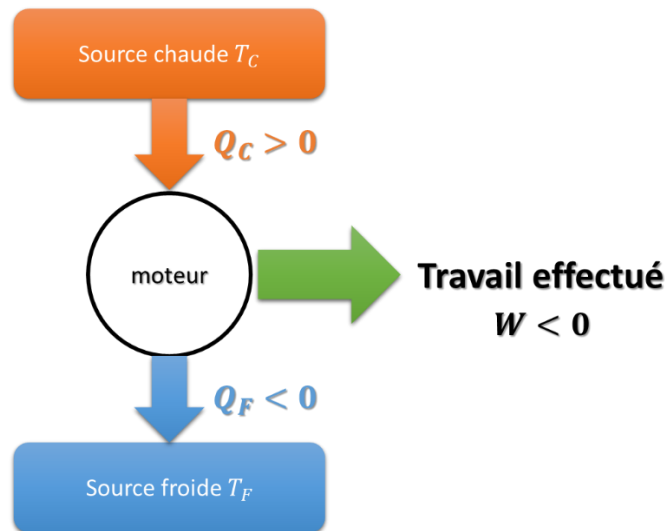
Le rendement d'un moteur η est défini comme étant le rapport de l'énergie utile (celle que l'on veut produire via la machine) sur l'énergie coûteuse (fournie à la machine pour qu'elle puisse fonctionner) :

$$\eta = \left| \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} \right| < 1$$

Pour une machine réceptrice (qui reçoit du travail) on parle d'efficacité e :

$$e = \left| \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} \right| \text{ (peut être } > 1 \text{)}$$

Dans le cas du moteur, la source d'énergie coûteuse est la source chaude (dans une voiture, pour produire l'énergie thermique il faut brûler un carburant, c'est bien celui que l'on paye à la pompe...). L'énergie utile est le travail W fourni :



Le rendement s'exprime donc comme suit :

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

Carnot avait étudié les différents moyens de rendre ce rendement maximal et avait observé que cela était possible dans les conditions suivantes :

- Pas de perte d'énergie par friction ; il n'y a donc aucun transfert thermique par friction au cours des processus mécaniques (adiabatiques) ; aucun phénomène dissipatif.
- Les transferts thermiques doivent être infiniment lents (processus dit quasi-statique). Cela signifie que la différence de température entre le système et la chaleur d'entrée/sortie est presque la même, ce qui fait que le transfert de chaleur s'effectue sur un temps infini. Ces échanges doivent se faire en maintenant la température interne du système constante (isothermes).

Un moteur qui ne possède que ces propriétés est dit parfaitement réversible et on obtient :

$$\eta_{max} = 1 - T_F/T_C$$

Le rendement η_{max} est généralement appelé **rendement de Carnot**. C'est rendement maximal que l'on peut obtenir d'un moteur. Autrement dit, s'il existe dans le système des processus irréversibles (dissipation d'énergie, transferts thermiques) le rendement réel sera inférieur à celui-ci.

Application des principes de la thermodynamique au moteur

Pour comprendre les résultats précédents, nous appliquerons les deux principes de la thermodynamique au moteur. Mais d'emblée, puisqu'il s'agit d'un **processus cyclique**, nous pouvons dire qu'au cours d'un cycle les fonctions d'état U et S reviennent à leurs valeurs initiales et on a forcément :

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 \\ \Delta S &= 0\end{aligned}$$

- Premier principe :

$$\Delta U = W + Q_F + Q_C = 0$$

- Second principe

$$\Delta S = \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} + S_c = 0$$

On peut donc en déduire les relations suivantes :

$$\begin{cases} W = -Q_F - Q_C \\ \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} = -S_c \leq 0 \end{cases}$$

La première relation nous permet d'écrire :

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

La seconde relation donne :

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

Soit au final :

$$\eta \leq 1 - T_F/T_C$$

Ce qui est le résultat de Carnot. A noter que le processus historique est la démarche inverse de ce que nous avons fait ici : en étudiant les résultats de Carnot, Clausius a proposé l'expression de la fonction entropie et l'énoncé du second principe que nous connaissons.

Représentation du cycle en coordonnées T, S :

