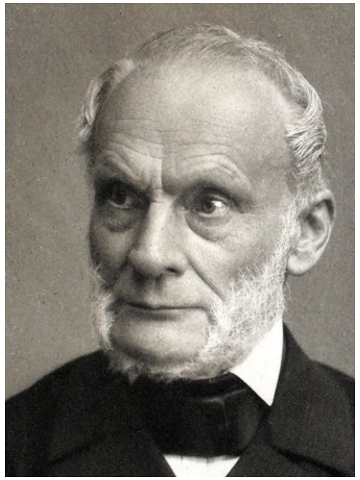
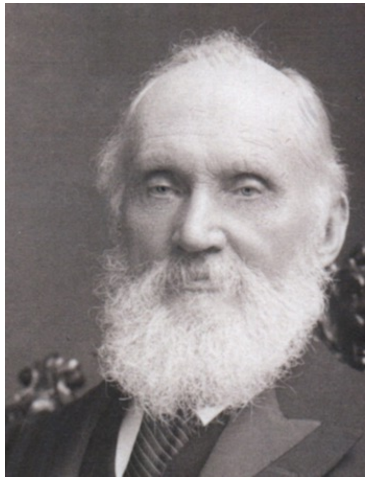
Cours 09

- Second principe de la thermodynamique.
  - Introduction.
  - Enoncés historiques.
  - Entropie





Nothing in life is certain except death, taxes and the second law of thermodynamics. All three are processes in which useful or accessible forms of some quantity, such as energy or money, are transformed into useless, inaccessible forms of the same quantity. That is not to say that these three processes don't have fringe benefits: taxes pay for roads and schools; the second law of thermodynamics drives cars, computers and metabolism; and death, at the very least, opens up tenured faculty positions.

Seth Lloyd, Nature 2004, 430, p 971

Les objectifs du cours 9

1. Dans quelles mesures peut on convertir de la chaleur en travail ? Quelles sont les limites physiques ?

2. Comment formaliser ces limites ?

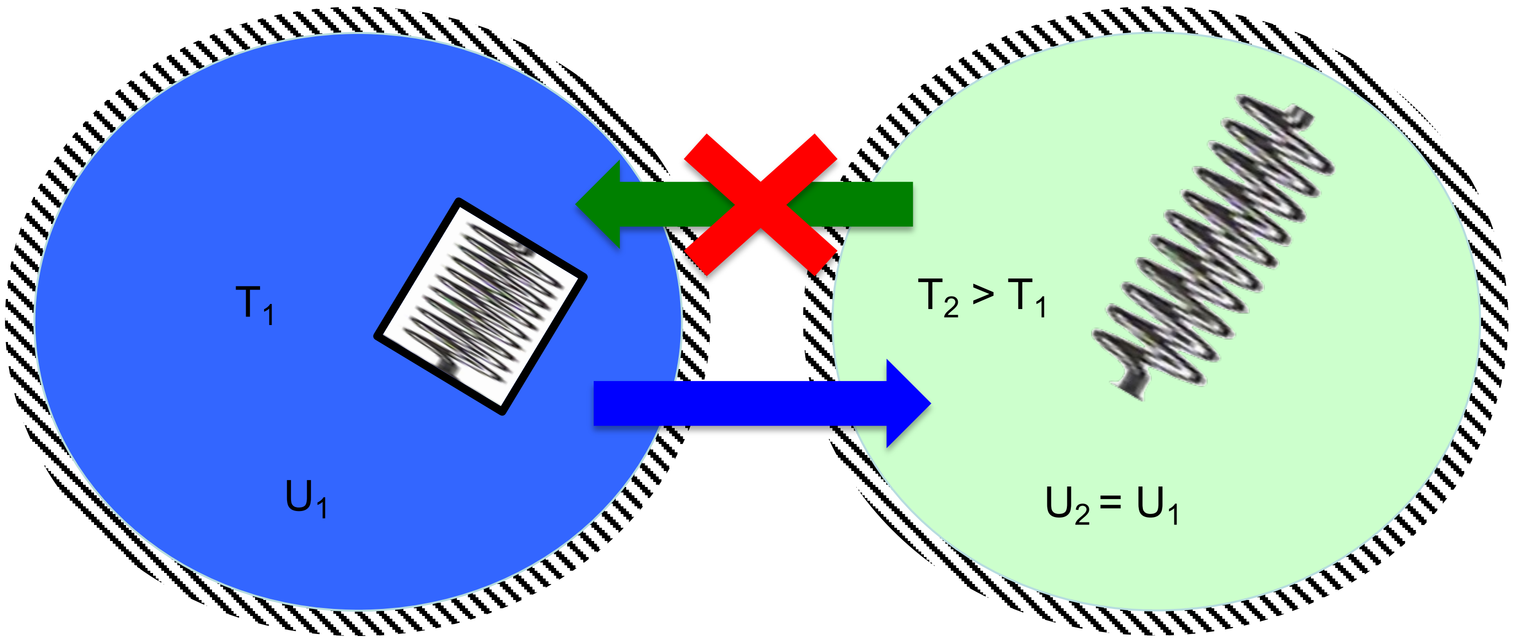
3. Comment distinguer entre des transformations réversibles et irréversibles ?

Attention : Cours difficile.

Motivations

Au XIX^{ème} siècle on se rend compte que si on sait faire des systèmes qui transforment tout échange de travail en chaleur, on ne sait pas faire des systèmes qui transforment tout échange de chaleur en travail.

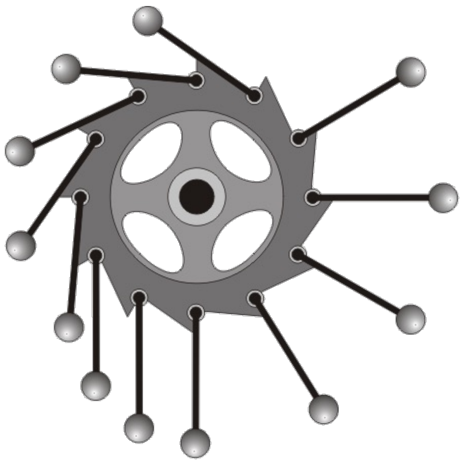
Question 1 : Quelle est la valeur maximum et de quoi dépend elle ?

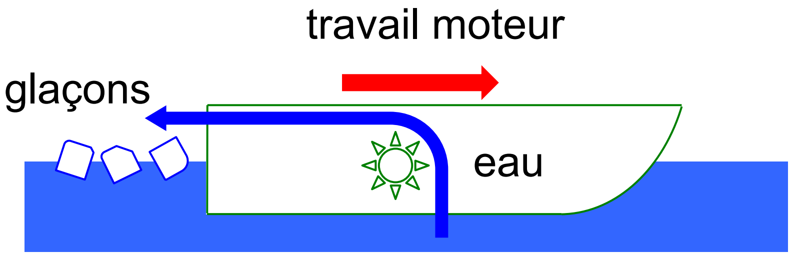


Système isolé

Motivations

Question 2 : le premier principe interdit des mouvements perpétuels qui ne respectent pas la conservation de l'énergie, mais peut on faire un moteur en convertissant uniquement de la chaleur en travail ?

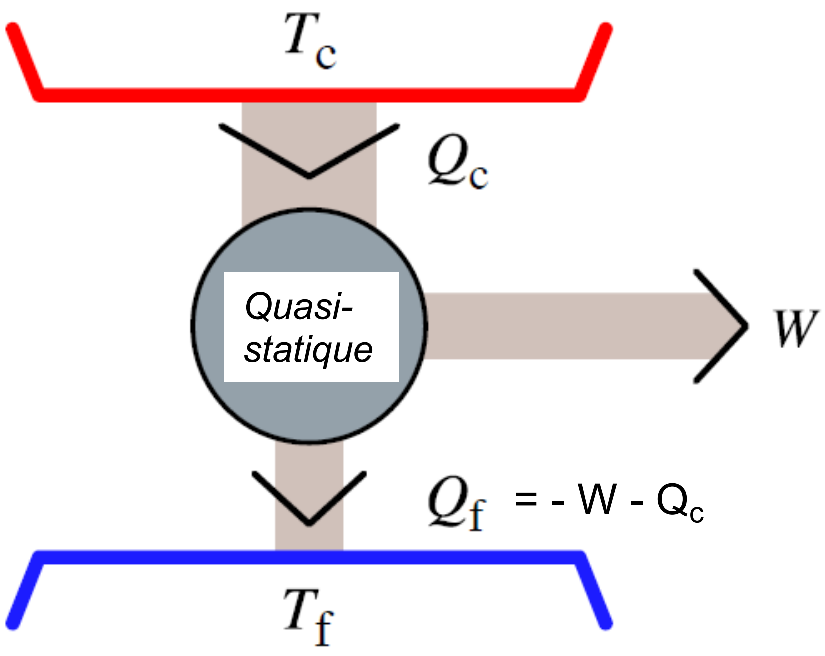




- Interdit par le premier principe
- Générer un travail moteur en récupérant par exemple une énergie de changement d'état ??? (mouvement perpétuel de second espèce)

Motivations

Question 3 : Dans une machine thermique à deux sources de chaleur peut on faire mieux que la machine idéale de Carnot ?



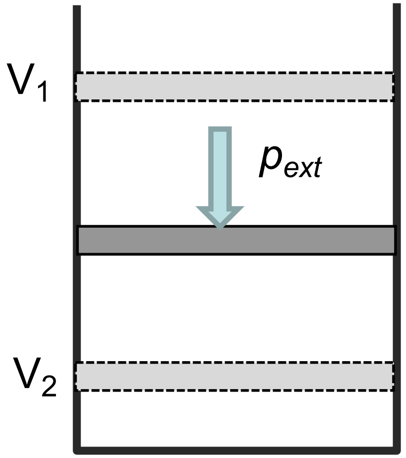
$Q_f < 0$ $Q_c > 0$ $W < 0$

Pour la machine idéale de Carnot :

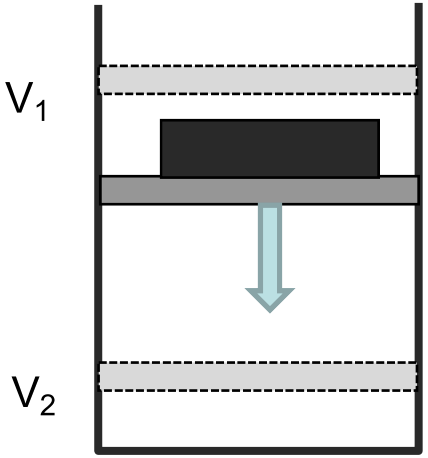
$$\boxed{\eta_{Carnot} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}}$$

Motivations

Question 4 : L'analyse de la différence entre les deux travaux a amené au premier principe. Y a t'il d'autres différences fondamentales entre évolution quasi-statique et hors équilibre ?



$p = p_{ext}$ tout au long de la compression, $p_{ext} \nearrow$



p indéfinie

p_{ext} = cte

Transformation quasi-statique

- Isotherme ⇨ T = Cst
- Quasi-statique : p est définie

$$\boxed{W_{quas} = -nRT\ln(V_2/V_1)}$$

Transformation hors équilibre

- Hors équilibre : p gaz est non définie

$$\boxed{W_{\text{non eq.}} = p_{ext}\left[V_1 - V_2\right]} \quad (\text{si } p_{ext}=\text{cte})$$

Motivations

Question 5 : Il existe des transformations irréversibles et d'autres non, pourquoi ? et comment quantifier la différence entre irréversible et réversible et prédire si une transformation est irréversible ?

- Fonte de la glace

- Thermalisation

- Mélange de deux substances

Note : dans ces exemples, ces évolutions se sont faites sans travail, remettre le système dans l'état initial est toujours possible mais nécessite *plus* d'énergie que lors de l'évolution initiale.

Motivations

Formes différentielles du travail :

$$
\left.
\begin{aligned}
\delta W_{\text{gaz}} &= -pdV \\
\delta W_{\text{Fil élastique}} &= Fdl \\
\delta W_{\text{Surface}} &= \sigma dA \\
\delta W_{\text{Substance magnétique}} &= BdM \\
\delta W_{\text{Pesanteur}} &= mgdz
\end{aligned}
\right\} \quad \boxed{\delta W = Y_{\text{Variable intensive}} dX_{\text{Variable extensive}}}
$$

Existe t'il une différentielle pour la chaleur ?

$$\boxed{\delta Q = TdX_{????}}$$

Question 6 : Peut on écrire les échanges de chaleur élémentaires δQ sous une forme semblable TdX et si oui, quelle est la grandeur extensive X associée ?

Motivations

- Question 2 : Peut on faire un moteur en convertissant complètement de la chaleur en travail ?
- Question 2 bis : La chaleur va t'elle toujours spontanément du chaud vers le froid ?
- Question 3 : Dans une machine thermique à deux sources de chaleur peut on faire mieux que la machine idéale de Carnot ?
- Question 4 : Y a t'il des différences fondamentales entre évolution quasi-statique et hors équilibre ?
- Question 5 : Il existe des transformations irréversibles et d'autres non, pourquoi ? et comment quantifier la différence entre irréversible et réversible et prédire si une transformation est irréversible ?
- Question 6 : Peut on écrire les échanges de chaleur élémentaires δQ sous une forme $TdX_{extensive}$ et si oui quelle est la grandeur extensive X associée ?

Les objectifs du cours 9

1. Dans quelles mesures peut on convertir de la chaleur en travail ? Quelles sont les limites physiques ?

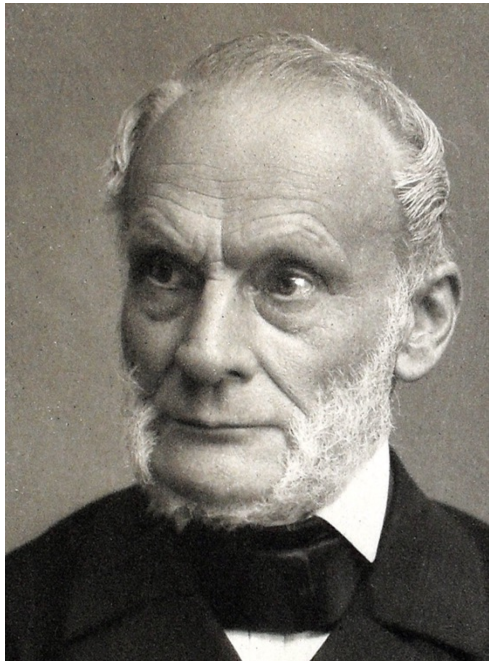
2. Comment formaliser ces limites ?

3. Comment distinguer entre des transformations réversibles et irréversibles ?

Premiers énoncés du deuxième principe à travers l'histoire

Enoncé de Clausius (interdit de Clausius, 1850)

Une transformation dont le *seul résultat* serait de transférer de l'énergie sous forme de chaleur d'un corps à une température donnée à un corps à une température plus élevée est impossible.



Rudolf Clausius
1822 - 1888

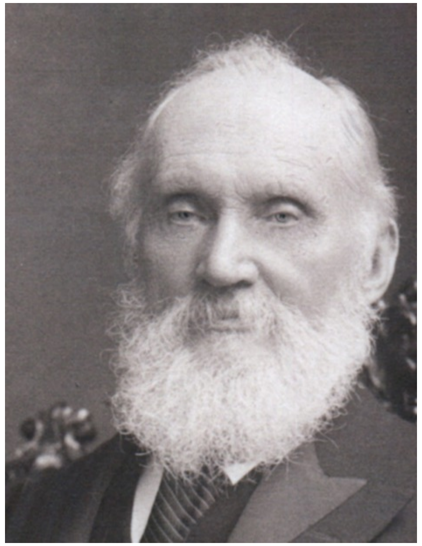
Premiers énoncés du deuxième principe à travers l'histoire

Enoncé de Kelvin (interdit de Kelvin *ca.* 1850), (Carnot, 1824)

Une transformation dont le *seul résultat* serait de transformer en travail de la chaleur extraite d'une source à température uniforme est impossible.

"un système en contact avec une seule source ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur" ⇨ *il ne peut pas fournir du travail*

Sadi Carnot
1796 - 1832



William Thomson (Lord Kelvin)
1824 - 1907

Premiers énoncés du deuxième principe à travers l'histoire

- **Interdit de Clausius :**

  La chaleur ne passe pas *spontanément* d’un corps froid à un corps chaud.

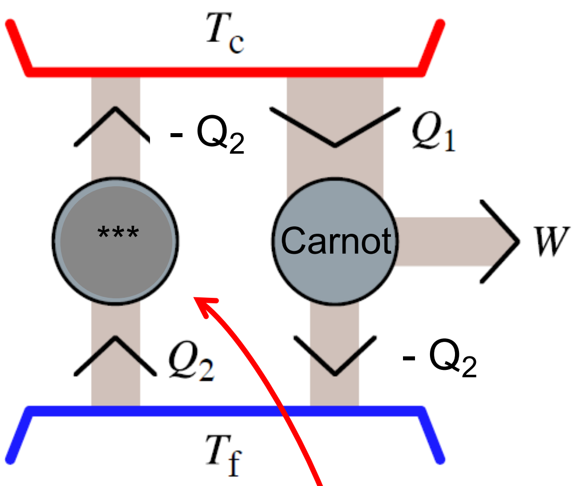
Rem: si l’on veut apporter de la chaleur à un corps chaud à partir d'une source froide alors il faut aussi fournir du travail.

- **Interdit de Kelvin / Carnot :**

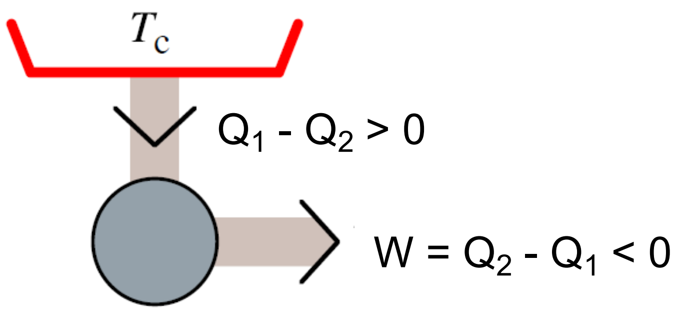
  Un système en contact avec *une seule source* de chaleur ne peut que recevoir du travail et céder de la chaleur.

Premiers énoncés du deuxième principe à travers l'histoire

Interdit de Kelvin ⇒ interdit de Clausius



Bilan

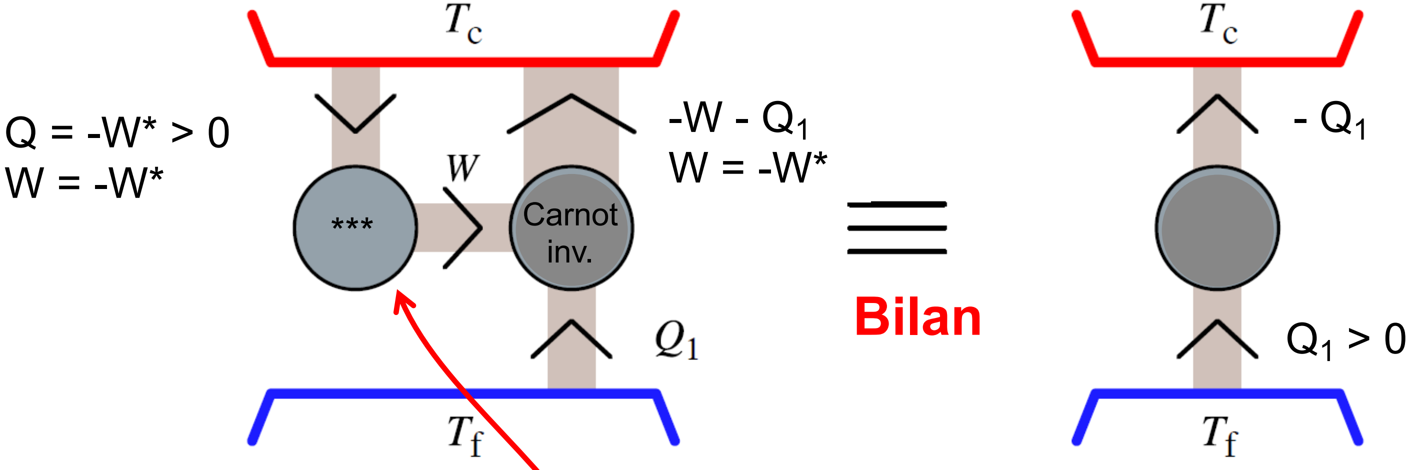


Supposons que l'interdit de Clausius n'existe pas: il existe une machine frigorifique qui permet, **sans travail**, de transférer de la chaleur Q_2 d'une source froide à une source chaude.
Cette chaleur pourrait ensuite être utilisée pour faire fonctionner une machine violant l'interdit de Kelvin (le premier principe ⇒ $Q_1 > Q_2$).

Le processus **global** fournit du travail et ne satisfait donc pas l'interdit de Kelvin (car en contact avec une seule source de chaleur).

Premiers énoncés du deuxième principe à travers l'histoire

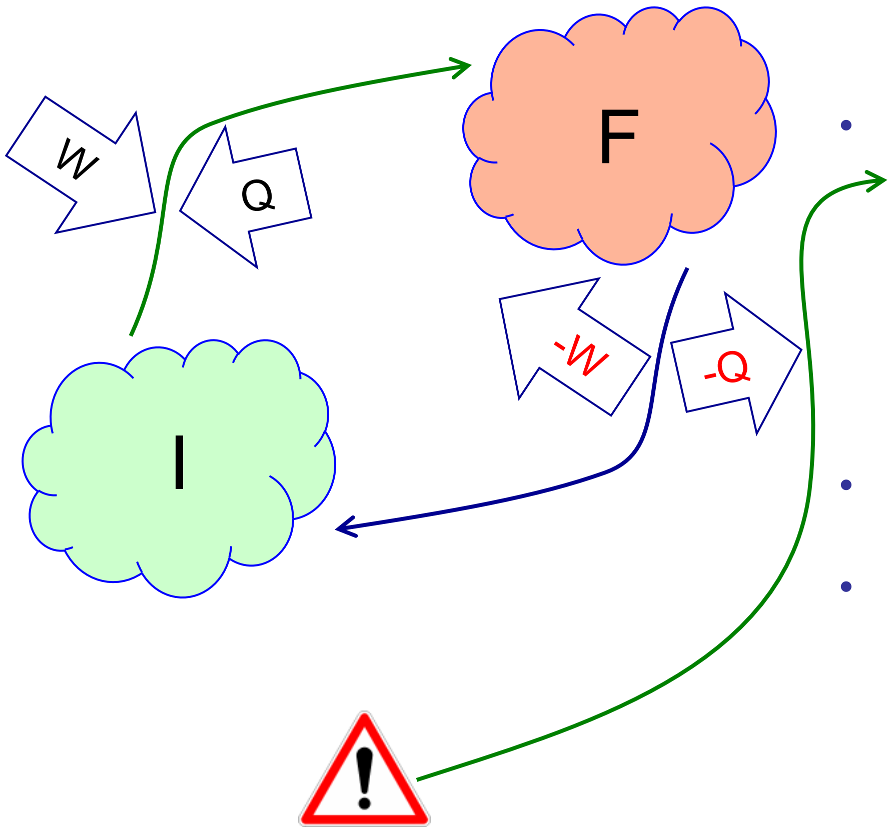
Interdit de Clausius ⇒ interdit de Kelvin



Supposons que l'interdit de Kelvin n'existe pas: il existe alors une machine qui transforme la chaleur en travail à partir d'une seule source.
On peut utiliser ce travail pour faire fonctionner un réfrigérateur violant l'interdit de Clausius (on réchauffe la source chaude grâce au travail).

le processus **global** est une machine qui viole l'interdit de Clausius.

Transformation réversible

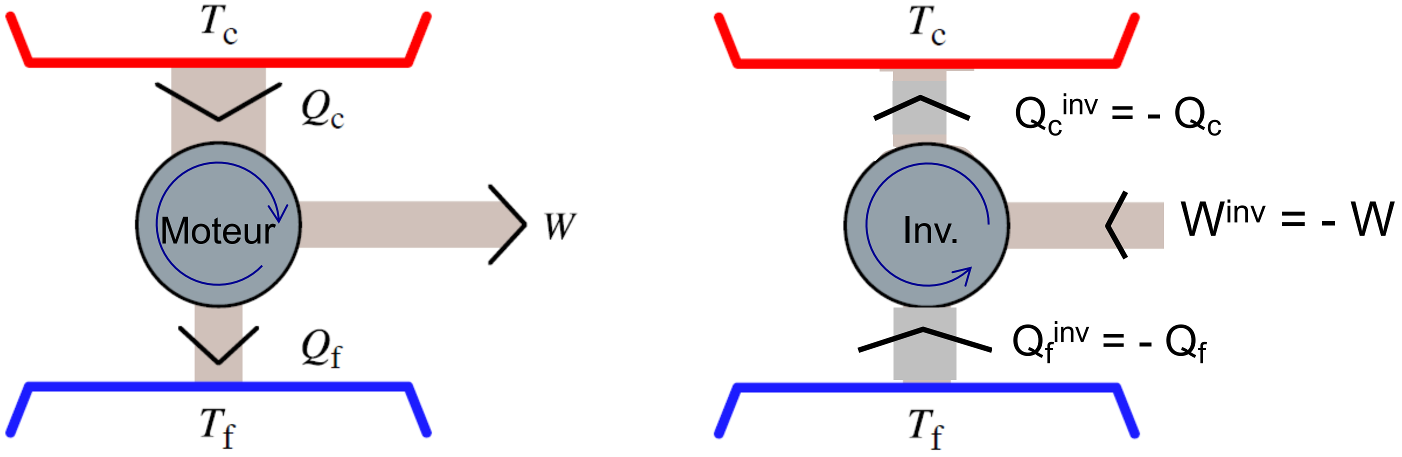


Der Teufel steckt im Detail (F. Nietsche)

- Pour évoluer d'un état I vers un état F un système a dû échanger un travail mécanique W et une quantité de chaleur Q.
- Il existe des transformations où le système ***et l'environnement extérieur*** peuvent être ramenés dans l'état initial en échangeant un travail mécanique -W et une quantité de chaleur -Q.
  - Exemple : transformation isotherme quasi-statique d'un gaz parfait.
- Ces transformations sont dites **réversibles**.
- Si ce n'est pas le cas, ces transformations sont dites **irréversibles**.
  - Exemple : une voiture qui freine.

Théorème de l'efficacité maximum, I

Si toutes les transformations d'un cycle sont **réversibles** et si on effectue le cycle dans l'autre sens, tous les échanges de chaleur et de travail sont égaux en valeur absolue et de signe opposé.



Et si le cycle est **réversible** et a une efficacité ou coefficient de performance η, alors lorsque le cycle fonctionne dans l'autre sens, le rapport $–W/Q_c$ vaut toujours η.

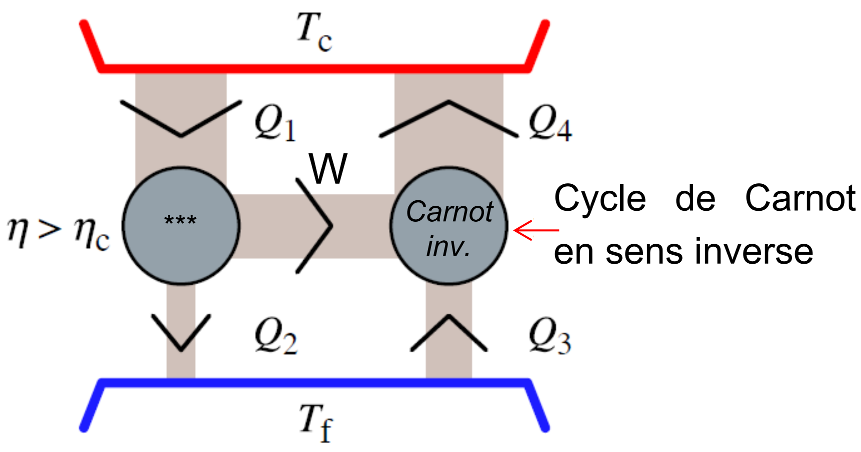
$$\boxed{-\frac{W^{\text{inverse}}}{Q_c^{\text{inverse}}} = -\frac{W}{Q_c} = \eta^{\text{moteur}}}$$

Exercice conceptuel : Cela s'applique en particulier au cycle de Carnot. Peut on en dire autant du cycle de Stirling avec et sans régénérateur ?

Théorème de l'efficacité maximum, II

Soit une machine **quelconque**, suivant des transformations entre deux sources de chaleur T_c et T_f (machine ditherme), son *efficacité moteur maximum* est η_{Carnot}.

- Démonstration par l'absurde:



$Q_1 > 0$, $W < 0$ et $Q_4 < 0$

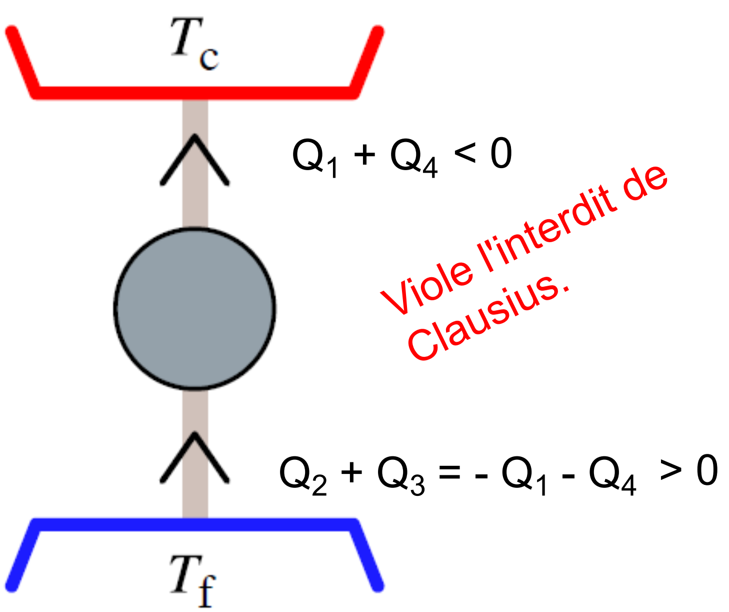
- Soit une machine *** avec une efficacité $\eta^* > \eta_{Carnot}$ par définition $\eta^* = -W/Q_1$
- Soit une machine de Carnot fonctionnant avec les *mêmes sources*.
- On dimensionne les cycles de sorte que W est le même pour les deux machines.
- Comme elle est réversible $W/Q_4 = \eta_{Carnot}$
- On utilise le travail produit par notre machine *** pour faire fonctionner notre machine de Carnot.
- Si $\eta^* > \eta_{Carnot}$ alors $-W/Q_1 > W/Q_4 > 0$

d'où $-Q_4 > Q_1$ (car $W < 0$)

Théorème de l'efficacité maximum, II

Soit une machine **quelconque**, suivant des transformations entre deux sources de chaleur T_c et T_f (machine ditherme), son *efficacité moteur maximum* est η_{Carnot}.

- Démonstration par l'absurde:



$Q_1 > 0$, $W < 0$ et $Q_4 < 0$

- Bilan des deux machines :
- $W_{tot} = 0$
- $-Q_4 > Q_1$
- et $Q_1 + Q_4 < 0$

On fournit de la chaleur à la source chaude à partir de la source froide sans travail, on viole l'interdit de Clausius.

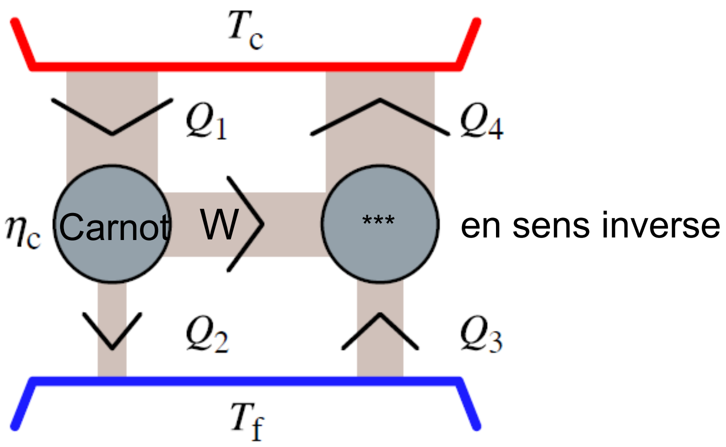
Notre machine miracle n'existe pas.

$$\eta^{\text{ditherme}}_{\text{sens moteur}} = -\frac{W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

Théorème de l'efficacité maximum, III

Soit une machine **quelconque**, suivant des transformations entre deux sources de chaleur T_c et T_f (machine ditherme), le rapport ***minimum*** $-W^{inverse}/Q_c^{inverse}$, quand elle fonctionne sur un cycle *résistant* est η_{Carnot}.

- Démonstration par l'absurde :



$Q_1 > 0$, $W < 0$ et $Q_4 < 0$

- Soit une machine *** fonctionnant en inverse avec $\eta^* = -W^{inverse}/Q_c^{inverse} < \eta_{Carnot}$.
- On utilise le travail produit par notre machine de Carnot pour faire fonctionner notre machine *** en inverse.
- $\eta_{Carnot} = -W/Q_1$ et $\eta^* = W/Q_4$
- Si $\eta^* < \eta_{Carnot}$ alors $0 < W/Q_4 < -W/Q_1$
  et $Q_1 + Q_4 < 0$ ($W < 0$)

Viole l'interdit de Clausius.

$$\eta^{\text{ditherme}}_{\text{sens résistant}} = -\frac{W^{\text{inverse}}}{Q_c^{\text{inverse}}} = 1 + \frac{Q_f^{\text{inverse}}}{Q_c^{\text{inverse}}} \geq \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

Théorème de l'efficacité maximum

- L'efficacité maximum d'une machine motrice à deux sources de chaleur est :

$$\boxed{\eta_{\text{sens moteur}}^{\text{ditherme}} = -\frac{W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_c - T_f}{T_c}}$$

- Toutes les machines motrices à deux sources de chaleur ont la *même* efficacité maximum que celle de la machines idéale de Carnot *elle est indépendante des procédés et des corps utilisés*.
- L'efficacité maximum dépend *uniquement* des températures des deux sources.

Note : Pendant longtemps le deuxième principe a été énoncé sous cette forme dite du "rendement maximum".

Théorème de l'efficacité maximum

- L'efficacité maximum d'une machine à deux sources de chaleur est :

$$\eta_{\text{sens moteur}}^{\text{ditherme}} = -\frac{W^{\text{moteur}}}{Q_c^{\text{moteur}}} \leq \eta_{\text{Carnot}} \leq \eta_{\text{sens résistant}}^{\text{ditherme}} = -\frac{W^{\text{inverse}}}{Q_c^{\text{inverse}}}$$

Et donc : $$-\frac{W_{\text{réversible}}^{\text{inverse}}}{Q_{\text{c,réversible}}^{\text{inverse}}} = -\frac{W_{\text{réversible}}^{\text{moteur}}}{Q_{\text{c,réversible}}^{\text{moteur}}} = \eta^{\text{moteur}}$$

- L'efficacité moteur de toutes les machines *réversibles* à deux sources de chaleur ont l'efficacité de la machine idéale de Carnot, c.a.d l'efficacité maximum.

$$\boxed{\eta_{\text{réversible}}^{\text{ditherme}} = \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_c - T_f}{T_c}}$$

Théorème de l'efficacité maximum

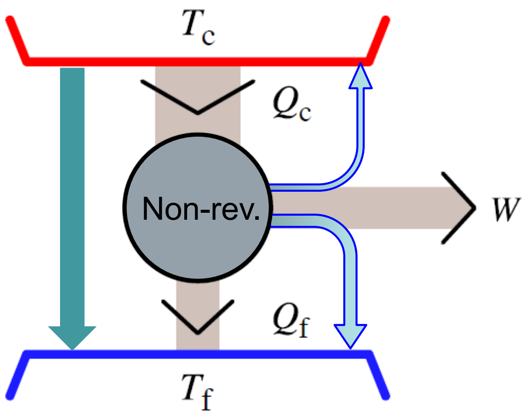
- Pour une machine réelle qui échangerait Q_f et Q_c avec les sources froides et chaudes :

$$1+\frac{Q_f^{\text{moteur}}}{Q_c^{\text{moteur}}} \leq \eta_{\max} = 1-\frac{T_f}{T_c} \leq 1+\frac{Q_f^{\text{inverse}}}{Q_c^{\text{inverse}}}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{Q_f}{T_f}+\frac{Q_c}{T_c} \leq 0}$$

Inégalité de Clausius

- Lorsque l'égalité n'est pas réalisée c'est parce que :
  - Certaines transformations n'étaient pas réversibles.
  - Une partie des échanges de chaleur entre les sources chaudes et froides, n'est pas utilisée pour engendrer du travail mécanique.
  - Tout le travail mécanique engendré n'est pas transféré et une fraction est perdue.
  - …



Théorème de l'efficacité maximum

- Remarque préparatoire :

$$\left[\text{Fonction d'état}\right]_{\text{Cycle}} = 0$$

$$\frac{Q_f^{\text{Réversible}}}{T_f} + \frac{Q_c^{\text{Réversible}}}{T_c} = 0$$

Dans le cas d'une machine ditherme réversible : $\oint_{\text{Cycle}} \frac{\delta Q^{\text{rev.}}}{T} = 0$

$$\left[\text{Nouvelle fonction d'état ?}\right]_{\text{Cycle}} = 0$$

$$\frac{Q_f^{\text{Irréversible}}}{T_f} + \frac{Q_c^{\text{Irréversible}}}{T_c} + \left\{\text{?? à définir}\right\} = 0$$

$\left\{\text{?? à définir}\right\}$, mais forcément

> 0 si irréversible

$= 0$ si réversible

Théorème de l'efficacité maximum. Des ° K aux K.

- Cette relation a une conséquence importante :
  - Elle rend possible, au moins de manière conceptuelle, la *mesure* du rapport de deux températures avec une machine de Carnot idéale.
  - Elle donne le statut de *grandeur mesurable*, et non plus repérable, à la température.

$$\eta_{\max} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \quad \boxed{\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0}$$

$$\boxed{\frac{Q_c}{Q_f} = -\frac{T_c}{T_f}}$$

Relation de Clausius

  - Avec le choix d'un point de référence (par exemple le point triple de l'eau) et le zéro absolu, l'échelle de température est complètement définie et *mesurable*.
  - Les degrés ° K sont devenus des K.

Les objectifs du cours 9

1. Dans quelles mesures peut on convertir de la chaleur en travail ? Quelles sont les limites physiques ?

2. Comment formaliser ces limites ?

3. Comment distinguer entre des transformations réversibles et irréversibles ?

Entropie

- Au niveau microscopique, le travail est un transfert d'énergie cinétique sous forme *ordonnée*, alors que la chaleur est un transfert sous forme *désordonnée*.

- On ne peut pas revenir en arrière spontanément vers un état plus ordonné.

- Le deuxième principe précise comment la *transformation* de *l'ordre vers le désordre* est *irréversible.*

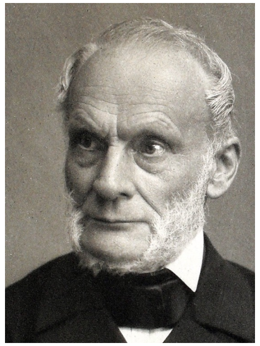
- Le théorème du rendement maximum quantifie la *quantité maximale de chaleur pouvant être transformée en travail*.

Ceci peut être formalisé en postulant l'existence pour un *système fermé* d'une *fonction d'état extensive*, que l'on appelle *entropie* notée S et d'une variable T *appelée température thermodynamique.*

Entropie (Clausius, 1865)

- La variation d'entropie entre deux états A et B est

$$\boxed{\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS \quad \text{avec} \quad \oint dS = 0}$$



- Comme pour l'énergie interne U, l'entropie est une fonction d'état, dont la différentielle est *exacte* et composée de deux formes différentielles *non-exactes*, soit

$$\boxed{dS = \delta S_{\text{ext ou ech}} + \delta S_{\text{int ou crée}}}$$

$$\boxed{\delta S_{\text{ext}} = \frac{\delta Q}{T_s}}$$

  - Contribution des échanges avec l'extérieur.

$$\boxed{\delta S_{\text{int}} \geq 0}$$

  - Production interne d'entropie. *Toujours positive ou nulle*.

- L'unité de S est une [Energie][Température]$^{-1}$ soit $N.m.K^{-1}$ ou $kg.m^2.s^{-2}.K^{-1}$ en MKSA

Entropie

$$\boxed{dS = \delta S_{\text{ext ou ech}} + \delta S_{\text{int ou crée}}}$$

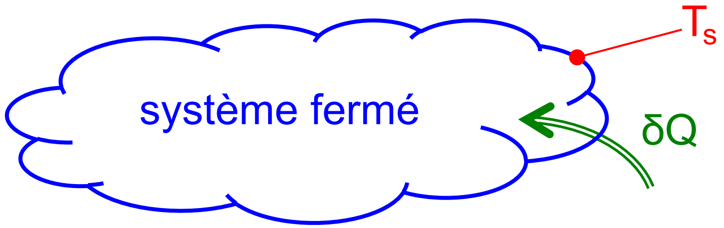
$$\boxed{\delta S_{\text{ext}} = \frac{\delta Q}{T_s}}$$

- Contribution des échanges avec l'extérieur.

$$\boxed{\delta S_{\text{int}} \geq 0}$$

- Production interne d'entropie. Toujours positive ou nulle.

- T_s est la température thermodynamique à la *surface* du système *fermé* que l'on considère.



- On peut montrer (nous l'admettrons) que la température thermodynamique coïncide avec la température absolue :

$$\boxed{T_{\text{Thermodynamique}} = T_{\text{Absolue}}}$$

Que l'on continuera à noter T

Entropie

- Comme pour l'énergie interne U, l'entropie, S, est une **fonction d'état** ⇒

  - La variation d'entropie entre deux états A et B est

$$\Delta S = \int_A^B dS = S_B - S_A \quad \text{avec} \quad \oint dS = 0$$

- La variation d'entropie entre deux états A et B est indépendante du chemin suivi entre A et B. **Pour calculer ΔS entre A et B, on est libre de choisir le chemin que l'on veut et qui simplifie les calculs.**

Entropie

- Pour un système **stationnaire**
  - Les variables d'état sont constantes :
  - Il n'y a pas de variation de l'entropie, l'entropie créée compense l'entropie des échanges avec l'extérieur.
  - Mais il y a des échanges de chaleur (exemple de la barre entre T_1 et T_2) et de *l'entropie interne est créée*.

$$dS = 0$$

$$\boxed{\begin{aligned} \delta S_{ext} + \delta S_{int} &= 0 \\ \delta S_{ext} &= -\delta S_{int} < 0 \end{aligned}}$$

- Pour un système **à l'équilibre thermodynamique**
  - Il n'y a pas d'échanges avec l'extérieur.
  - Les variables d'état sont constantes.
  - *Le système n'évolue plus*, il a atteint un état d'*entropie maximum*.

$$\boxed{\begin{aligned} \delta S_{ext} &= 0 \\ \delta S_{int} &= 0 \end{aligned}}$$

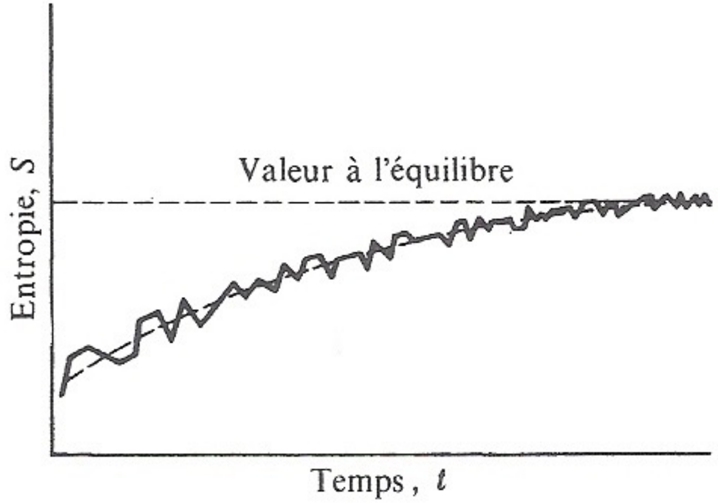
Entropie

- Pour un système **isolé**
  - Il n'y a pas d'échanges avec l'extérieur :

$$\delta S_{\text{ext}} = \frac{\delta Q}{T_s} = 0 \qquad dS = \delta S_{\text{ext}} + \delta S_{\text{int}} \qquad \boxed{dS_{\text{isolé}} = \delta S_{\text{int}} \geq 0}$$

- Un système **isolé** ne peut évoluer que *spontanément* et selon des transformations pour lesquelles il y a création d'entropie interne S_{int}.

- Quand la valeur *maximale* de S est atteinte, le système *n'évolue plus*. C'est l'équilibre thermodynamique.



À suivre sur l'entropie et comment l'utiliser au prochain cours

L'essentiel du cours 9

Non ✓ Question 2 : Peut on faire un moteur en convertissant uniquement de la chaleur en travail ?
- Non si une seule source de chaleur
- La chaleur ne peut jamais être convertie intégralement en travail
- La chaleur va toujours spontanément du chaud vers le froid

Non ✓ Question 3 : Dans une machine thermique à deux sources de chaleur peut on faire mieux que la machine idéale de Carnot ?

- Question 4 : Y a t'il des différences fondamentales entre évolution quasi-statique et hors équilibre ?

- Question 5 : Il existe des transformations irréversibles et d'autres non, pourquoi ? et comment quantifier la différence entre irréversible et réversible et prédire si une transformation est irréversible ?

- Question 6 : Peut on écrire les échanges de chaleur élémentaires δQ sous une forme semblable TdX et si oui quelle est la grandeur extensive associée ?

EPFL

L'essentiel du cours 9

1 Second principe de la thermodynamique

- Interdit de Clausius : La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.
- Interdit de Kelvin / Carnot : il n'existe pas de cycle monotherme moteur.

2
- Transformation réversible.
- Transformation irréversible.

3 Théorème de l'efficacité maximum : l'efficacité maximum d'une machine à deux sources de chaleur (à T_c et T_f) est l'efficacité d'une machine de Carnot η_{Carnot}. Elle ne dépend que des températures, et est indépendante des procédés et des corps utilisés.

4 Toutes les machines à deux sources de chaleur réversibles ont l'efficacité maximum de la machine de Carnot.

L'essentiel du cours 9

5

Second principe de la thermodynamique et Entropie.

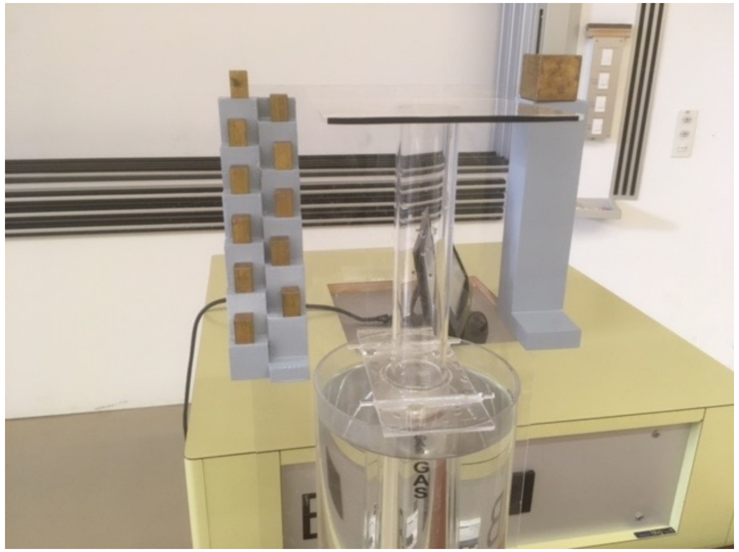
Postulat : Il existe pour un système fermé une fonction d'état extensive S : somme d'un terme d'échange avec l'extérieur et un terme de production interne d'entropie, telle que :

$$dS = \delta S_{ext} + \delta S_{int}$$

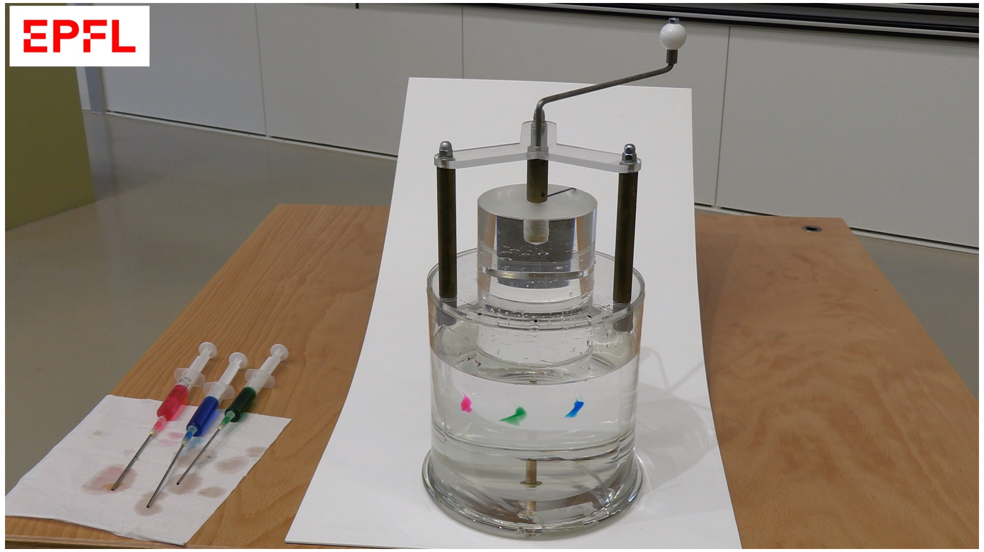
$$\delta S_{ext} = \frac{\delta Q}{T} \qquad \delta S_{int} \geq 0$$

Expériences de cours

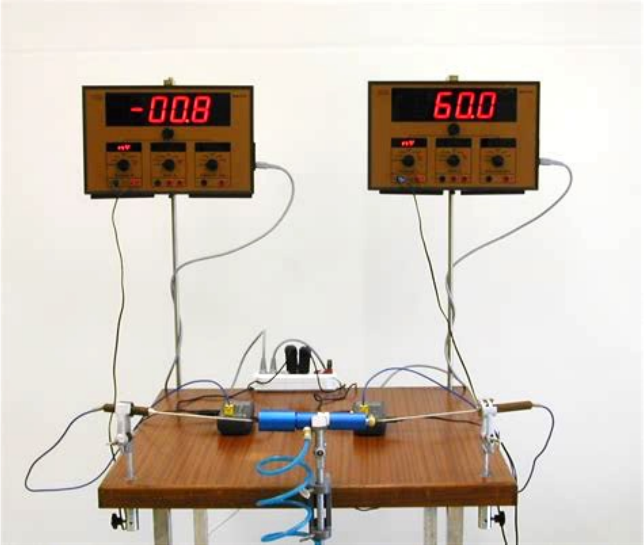
Expériences auditoires EPFL : auditoires-physique.epfl.ch
Chaine YouTube : www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFyIqAo8DGocg



Compression réversible
vs. irréversible



Mélange réversible, écoulement laminaire



Tube de Ranque Hilsh