

Nécessité d'un second principe de la thermodynamique

Le **premier principe de la thermodynamique** exprime la conservation de l'énergie au cours d'une transformation quelconque. Il ne fait aucune distinction entre les diverses formes d'énergie, et en particulier **n'impose aucune restriction quant au sens dans lequel la chaleur et le travail sont échangés**.

Le premier principe montre que la valeur énergétique d'un travail fourni ne peut dépasser celle du combustible consommé, interdisant donc l'existence d'une machine à mouvement perpétuel, produisant du travail à partir de rien.

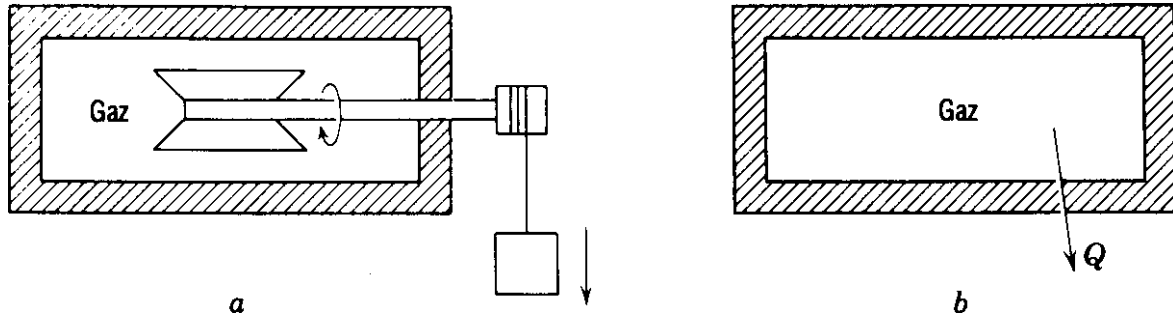
Mais la transformation inverse d'une transformation qui satisfait le premier principe le satisfait aussi. Or, nous savons d'expérience que certaines transformations sont possibles dans un sens et pas dans le sens inverse : **un transfert de chaleur d'un corps chaud vers un corps froid s'effectue sans travail, mais pas l'inverse**.

Le **second principe de la thermodynamique** établit précisément un critère permettant de distinguer entre les transformations possibles et celles qui ne le sont pas. Tout comme le premier principe, il est fondé sur l'expérience.

Machines thermiques, machines frigorifiques

Comme au chapitre précédent, on formulera le second principe d'abord pour une **transformation cyclique d'un système fermé**. L'extension aux **transformations ouvertes d'un système fermé** et aux **systèmes ouverts** sera ensuite développée au chapitre suivant.

Considérons à nouveau le système présenté lors de la formulation du premier principe



Machines thermiques, machines frigorifiques

Supposons que la transformation comprenne d'abord un apport de travail sans échange de chaleur, suivie d'un refroidissement par transfert de chaleur vers le monde extérieur jusqu'au retour à l'état initial.

Nous savons d'expérience que le cycle inverse est impossible : si nous fournissons d'abord de la chaleur, le système ne reviendra jamais à l'état initial en faisant tourner l'agitateur, mais simplement en cédant la même quantité de chaleur au monde extérieur.

Ceci nous conduit à introduire les notions de :

- **machine thermique**, et de cycle moteur ;
- **machine frigorifique** (appelé aussi réfrigérateur ou pompe à chaleur ou encore thermopompe) et de cycle récepteur.

Machines thermiques, machines frigorifiques

La **machine thermique** est un système décrivant un cycle moteur, c'est-à-dire recevant un travail net négatif (fournissant donc du travail au milieu extérieur) et recevant une quantité de chaleur nette positive résultant d'un échange de chaleur provenant d'un corps chaud, et d'un autre échange de chaleur vers un corps froid.

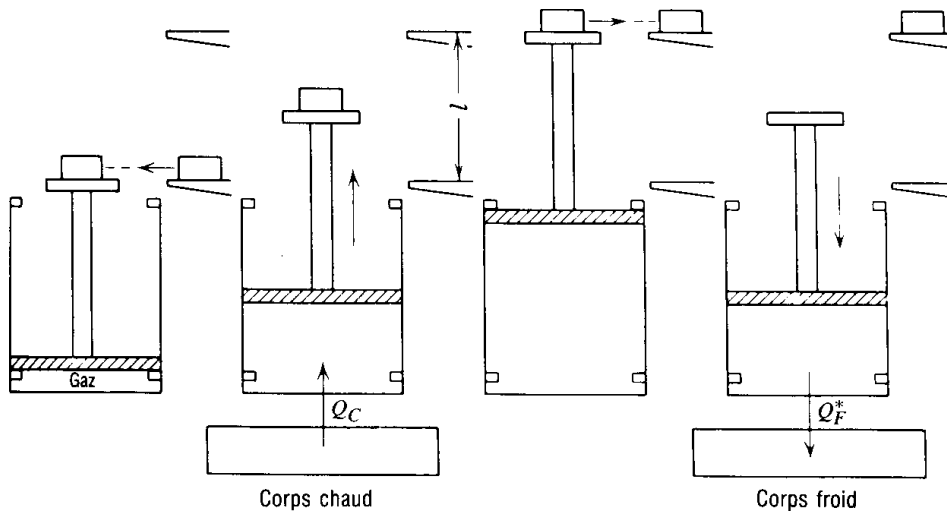
On emploie souvent l'expression "machine thermique" dans un sens plus large pour désigner tout dispositif qui produit du travail par l'entremise d'un échange de chaleur ou d'une combustion ... même si le système correspondant ne décrit pas un cycle. Ainsi, les machines volumétriques à combustion interne et les turbines à gaz sont considérées comme des machines thermiques.

Une **machine frigorifique** ou une **thermopompe** au contraire est un système décrivant un cycle, et qui reçoit de la chaleur d'un corps froid et en cède à un corps chaud. Ce processus exige que le système reçoive un travail net positif, et par conséquent que la quantité de chaleur nette échangé soit négative.

Machines thermiques, machines frigorifiques

Illustrons ces définitions par **quelques exemples**.

On considère d'abord la **machine thermique élémentaire** consistant en un cylindre fermé par un piston libre de se déplacer entre deux butées.



Machines thermiques, machines frigorifiques

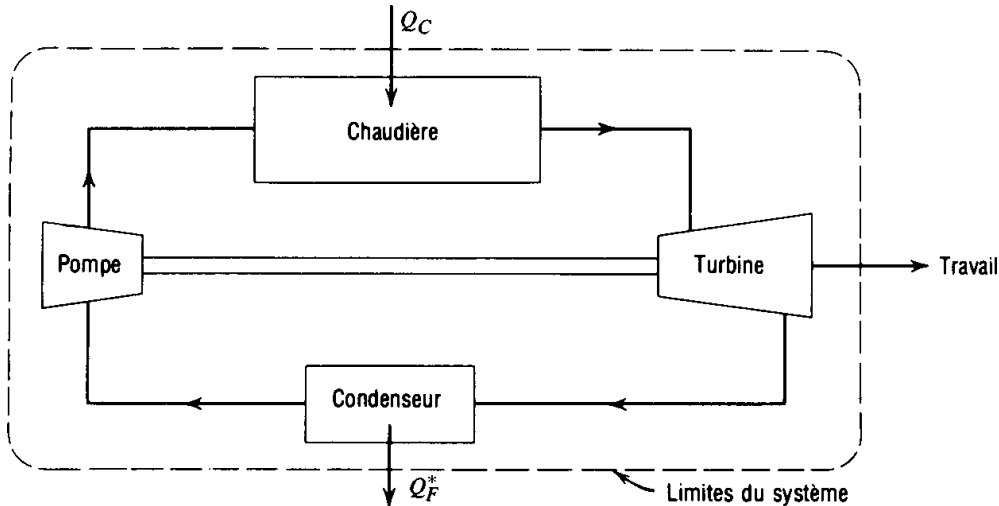
Les phases de la transformation sont les suivantes :

- on commence par déposer une masse sur le piston, qui repose initialement sur la butée inférieure ;
- on chauffe ensuite le fluide contenu dans le cylindre par échange de chaleur avec un corps chaud jusqu'à ce que le piston touche la butée supérieure ;
- on retire alors la masse du piston ;
- on laisse enfin refroidir le fluide par échange de chaleur avec un corps froid jusqu'à ce qu'il retourne à son état initial.

Du fait que la masse a été soulevée lors de la transformation, il s'agit clairement d'un **cycle moteur**, et donc le système est une machine thermique qui a reçu de la chaleur et a cédé du travail.

Machines thermiques, machines frigorifiques

Un deuxième exemple de machine thermique est la centrale thermique, que l'on peut schématiser comme suit :



Contrairement à l'exemple précédent dans lequel un système fermé subissait une évolution temporelle cyclique, ce dispositif-ci fonctionne grâce à un écoulement permanent de fluide qui décrit un cycle.

Machines thermiques, machines frigorifiques

A ce stade, il est naturel d'introduire le concept d'**efficacité thermique**.

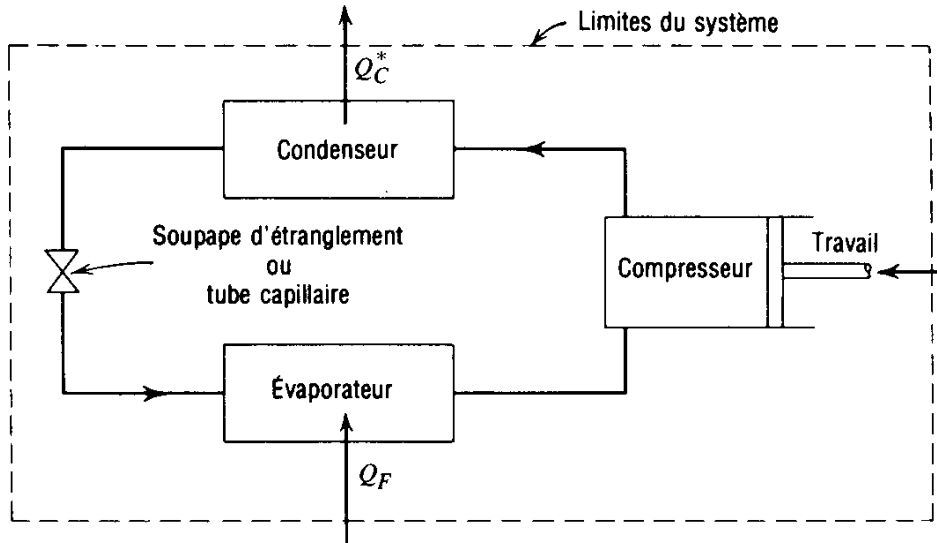
D'une manière générale, l'efficacité est définie comme le rapport de l'**effet utile** à l'**effet onéreux**.

Dans le cas d'un **cycle moteur** envisagé précédemment, l'effet utile recherché est le travail produit, et l'effet onéreux est la chaleur reçue du corps chaud. On conçoit en effet que la chaleur cédée au corps froid puisse être considérée comme "gratuite".

L'**efficacité thermique du cycle moteur** se définit donc comme étant :

$$\varepsilon_{th} = \frac{W^*}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F^*}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F^*}{Q_C}$$

Machines thermiques, machines frigorifiques



Tout comme la centrale thermique, un système de réfrigération fonctionne grâce à un écoulement permanent de fluide qui décrit un cycle. Le système reçoit de la chaleur d'un corps froid dans l'évaporateur, du travail dans le compresseur, et cède de la chaleur à un corps chaud dans le condenseur.

Machines thermiques, machines frigorifiques

La définition de l'**efficacité d'un cycle récepteur** dépend de l'effet utile recherché. Si l'on s'intéresse à la chaleur extraite du corps froid (fonctionnement en réfrigérateur), l'**efficacité frigorifique** est définie comme :

$$\varepsilon_{fr} = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{Q_C^* - Q_F} = \frac{1}{Q_C^*/Q_F - 1}$$

Si par contre on s'intéresse à la chaleur cédée au corps chaud (fonctionnement en pompe à chaleur), alors on définit l'**efficacité calorifique**, appelée aussi coefficient de performance (COP), comme :

$$\varepsilon_{ch} = \frac{Q_C^*}{W} = \frac{Q_C^*}{Q_C^* - Q_F} = \frac{1}{1 - Q_F/Q_C^*} = 1 + \varepsilon_{fr}$$

Sources de chaleur

On appelle réservoir thermique ou source de chaleur un système susceptible d'échanger une quantité arbitraire de chaleur sans que sa température ne soit modifiée.

Pratiquement, un réservoir thermique peut être réalisé de plusieurs manières :

- un réservoir de fluide thermostatisé ;
- un mélange liquide/vapeur, qui reçoit ou cède de la chaleur par évaporation ou condensation à température constante. La quantité de chaleur échangée peut aisément se mesurer en mesurant la masse évaporée ou condensée ;
- un système de très grande taille, comme la mer ou l'atmosphère, dont la température ne varie que de manière infinitésimale lors d'un échange de chaleur puisque les quantités de chaleur échangées sont infinitésimales par rapport à son énergie interne.

Formulation du second principe de la thermodynamique

Il existe deux formulations classiques du second principe de la thermodynamique, dont on montrera qu'elles sont équivalentes.

Enoncé de Kelvin-Planck

Il est impossible de réaliser un dispositif décrivant un cycle qui fournirait du travail en échangeant de la chaleur avec une seule source

Cet énoncé se réfère aux **machines thermiques** et stipule qu'un système ne peut transformer intégralement en travail la chaleur reçue d'une source chaude. Il faut absolument qu'une certaine quantité de chaleur soit cédée à une source froide.

Par conséquent, **l'efficacité thermique d'une machine thermique est obligatoirement inférieure à l'unité.**

Formulation du second principe de la thermodynamique

Enoncé de Clausius

Il est impossible de réaliser un dispositif décrivant un cycle dont le seul effet serait de transférer une quantité de chaleur d'une source froide à une source chaude

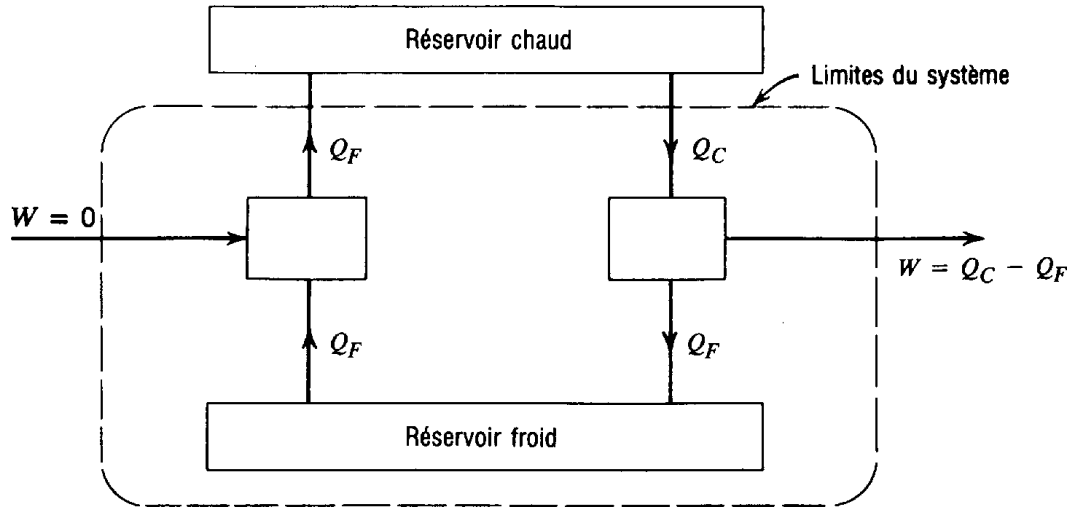
Cet énoncé se réfère aux **machines frigorifiques et aux pompes à chaleur** et stipule qu'on ne peut réaliser une machine frigorifique sans apport de travail.

Il s'ensuit que l'**efficacité frigorifique, de même que l'efficacité calorifique, sont nécessairement finies.**

Montrons à présent l'équivalence des deux énoncés. Pour ce faire, nous montrerons que la violation de l'énoncé de Clausius entraîne celle de l'énoncé de Kelvin-Planck.

Formulation du second principe de la thermodynamique

Supposons que l'on puisse réaliser un dispositif qui transfère une quantité de chaleur Q_F d'une source froide à une source chaude sans apport de travail.



Associons-y une machine thermique qui produit un travail $W = Q_C - Q_F$ en recevant une quantité de chaleur Q_C de la source chaude en rejetant Q_F à la source froide.

Formulation du second principe de la thermodynamique

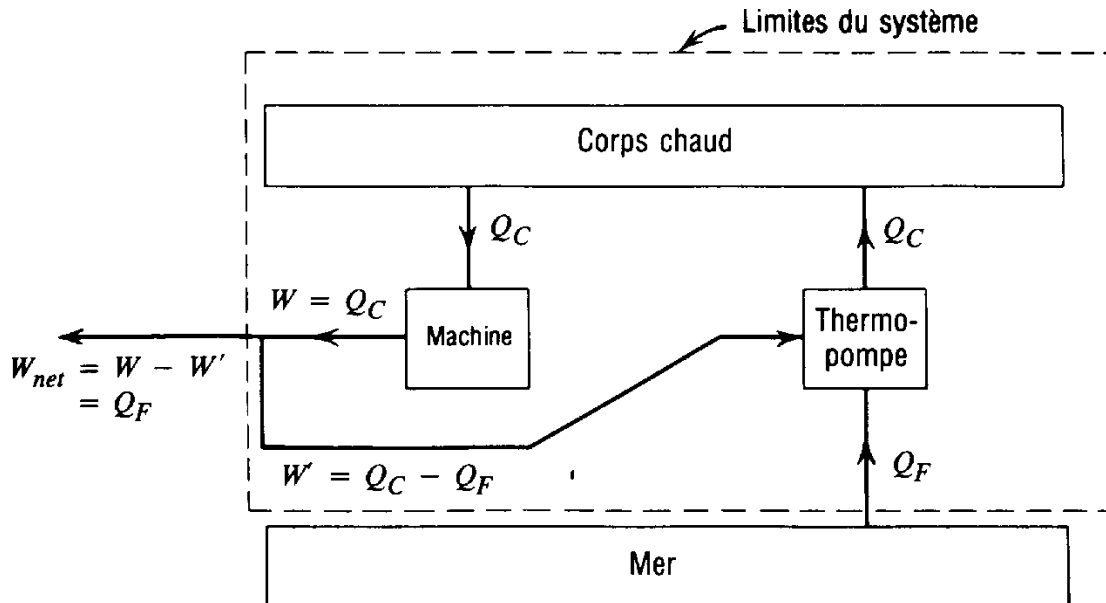
Alors, le système composé des deux machines et de la source froide est un système qui fournit un travail en échangeant de la chaleur avec la seule source chaude, ce qui viole l'énoncé de Kelvin-Planck.

Semblablement, la violation de l'énoncé de Kelvin-Planck entraîne la violation de l'énoncé de Clausius, dont il résulte l'équivalence des deux énoncés.

L'impossibilité de transformer intégralement une quantité de chaleur en travail entraîne l'impossibilité de créer un **mouvement perpétuel de deuxième espèce**, à savoir un système qui produirait de travail en puisant de la chaleur dans une source gratuite.

Formulation du second principe de la thermodynamique

Si c'était possible, en effet, un tel système pouvant par exemple servir à la propulsion d'un navire, pourrait être réalisé de la manière suivante :



Le second principe : un principe asymétrique

Il existe une importante différence entre le premier principe et les postulats de Kelvin-Planck et de Clausius. **Le premier principe** interdit non seulement la création d'énergie, mais aussi sa destruction ; il s'agit donc d'un principe **symétrique**.

Les postulats de Kelvin-Planck et de Clausius ne le sont pas : ils interdisent certains processus sans pour autant exclure les processus inverse, parfaitement naturels, comme :

- le passage spontané de chaleur d'un corps chaud à un corps froid ;
- la transformation complète d'énergie mécanique en chaleur par frottements.

On peut donc en conclure que **les postulats de Kelvin et de Clausius sont indépendants du principe de conservation de l'énergie**. Ils forment ce que l'on appelle aujourd'hui le second principe de la thermodynamique.

Classification et dégradation de l'énergie

Le second principe établit une hiérarchie entre les diverses formes d'énergie. Alors qu'un travail peut être intégralement transformé en chaleur, l'inverse n'est pas vrai. **Le travail est donc en quelque sorte une forme d'énergie plus "noble" que la chaleur.**

D'autre part, la chaleur cédée à la source froide par une machine thermique n'a pas la même valeur que la même quantité puisée à la source froide, puisqu'elle ne peut plus être transformée en travail, ce que l'on exprime en disant qu'elle est **dégradée**.

Le second principe exprime donc la tendance de l'énergie à se transformer en formes plus dégradées.

Les transformations réversibles

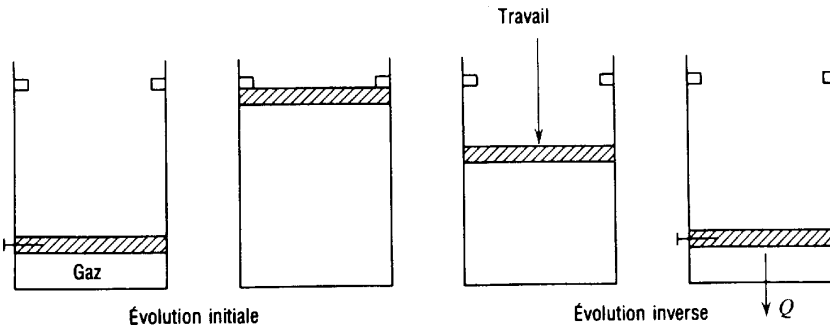
Ayant démontré que l'efficacité thermique d'une machine thermique est nécessairement inférieure à l'unité, la question se pose de savoir quelle est l'efficacité maximum que l'on puisse atteindre.

Pour répondre à cette question, définissons tout d'abord la **notion de transformation réversible**. Comme son nom l'indique, une transformation réversible sera définie comme une transformation qui peut être décrite en sens inverse, de sorte qu'après avoir été décrite successivement dans les deux sens, **tant le système considéré que le milieu extérieur se retrouvent exactement dans le même état qu'initialement**. Pour qu'il en soit ainsi, il faut qu'au cours de la transformation inverse :

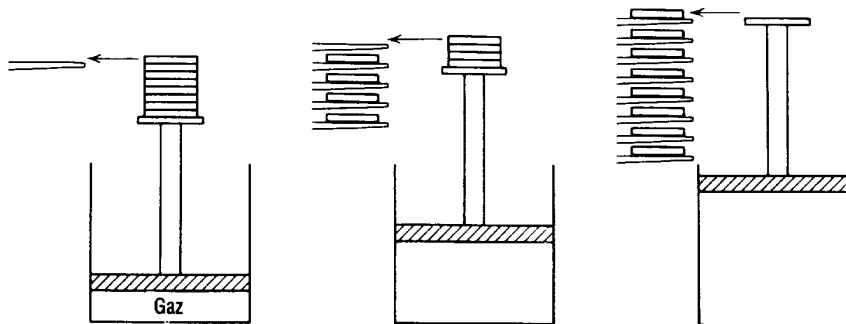
- les variables d'état repassent exactement par les mêmes valeurs que lors de la transformation initiale ;
- les échanges d'énergie avec le milieu extérieur soient exactement opposés à ceux effectués lors de la transformation initiale.

Les transformations réversibles

Transformation irréversible :



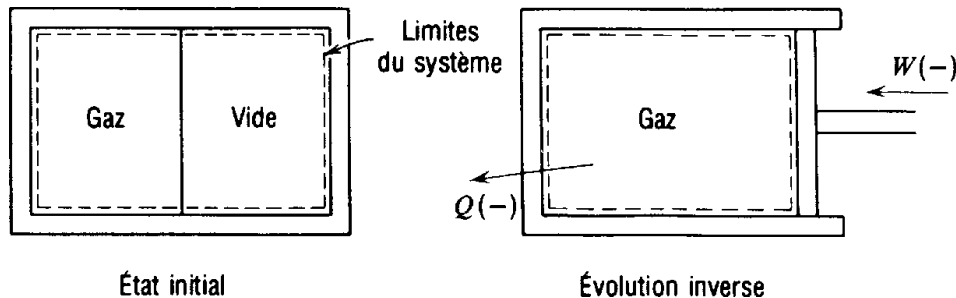
Transformation réversible :



Les sources d'irréversibilité

Les frottements sont responsables d'une transformation de travail en chaleur, qui est par nature irréversible. On les rencontre lors du mouvement relatif de deux corps solides en contact avec l'un avec l'autre, mais aussi au sein des écoulements fluides par l'effet des contraintes de cisaillement dues à la viscosité du fluide.

La détente libre est la transformation par laquelle un gaz se répand dans un volume initialement évacué après la rupture de la membrane qui l'en séparait.



Cette transformation est manifestement irréversible puisqu'on ne peut ramener le gaz dans son état initial que par apport de travail et cession de chaleur.

Les sources d'irréversibilité

L'échange de chaleur entre deux sources est également une source d'irréversibilité. Supposons qu'une quantité de chaleur soit transférée d'une source chaude à une source froide. Il s'agit manifestement d'une transformation irréversible puisque, pour transférer la même quantité de chaleur en sens inverse, il faut nécessairement fournir du travail (*cf.* énoncé de Clausius).

Comme un transfert de chaleur résulte d'une différence de température, et que l'on vient de voir que l'échange de chaleur entre deux sources de températures différentes est irréversible, il s'ensuit qu'**il ne peut exister de transfert de chaleur réversible qu'entre deux sources de température entre lesquelles il n'existe qu'une différence de température infinitésimale.**

Il existe encore bien d'**autres sources d'irréversibilité** : le mélange de deux substances différentes, l'effet Joule, les réactions chimiques (dont le combustion), ...

Les sources d'irréversibilité

Il est aussi important de constater les **liens entre réversibilité, équilibre thermodynamique et vitesse des transformations**. Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'à chaque instant (et en chaque point) les écarts par rapport à l'équilibre (mécanique et thermique) soit infinitésimaux, et donc que la vitesse de transformation soit infinitésimale, puisque c'est toujours un déséquilibre qui cause une évolution. **Pour être réversible, une transformation doit donc être quasi-statique.**

Puisque les transformations réelles s'effectuent à vitesse finie, il s'ensuit que les écarts à l'équilibre ne peuvent pas être infinitésimaux.

Par conséquent, **les transformations réelles sont toutes et toujours irréversibles à un certain point**. Plus les écarts à l'équilibre sont grands, plus une transformation est rapide, et plus elle est marquée par les irréversibilités.

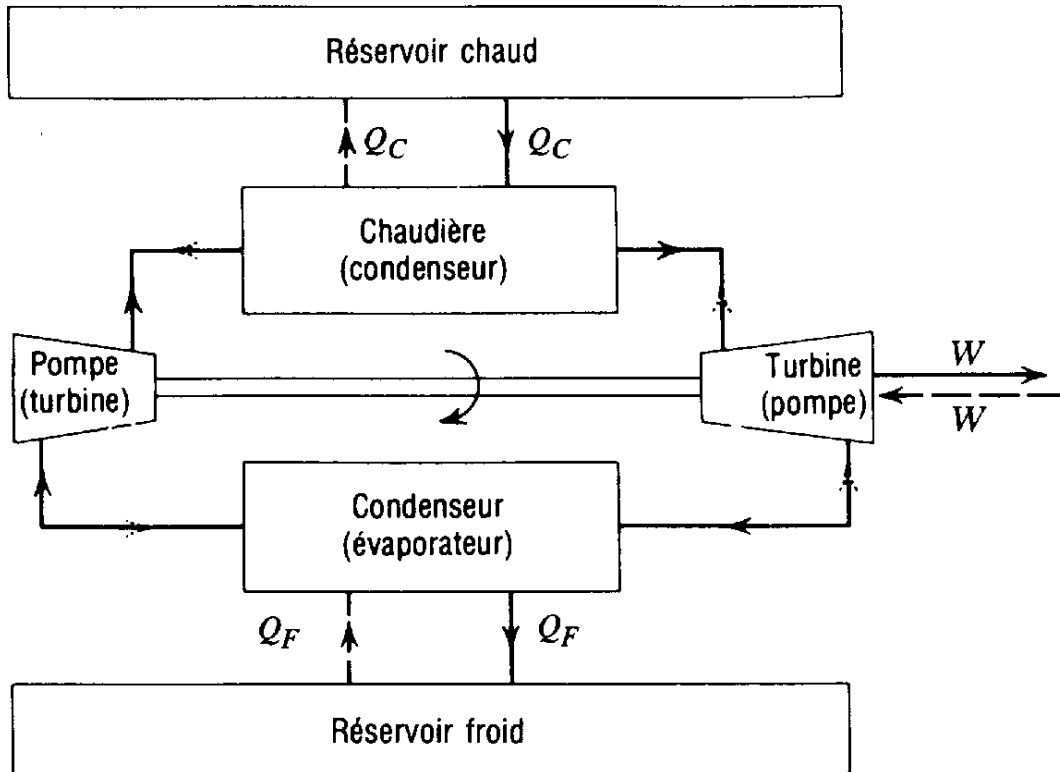
Le cycle de Carnot

Soit une **machine thermique** fonctionnant entre une source chaude et une source froide, et décrivant un **cycle** dont toutes les transformations qui le composent sont réversibles. Il en résulte que le cycle est lui **réversible**.

Un tel cycle est appelé **cycle de Carnot**. Nous allons montrer que c'est le cycle **le plus efficace qui puisse fonctionner entre les deux sources**.

Le cycle de Carnot est schématisé ci-après, sous la forme d'une machine à écoulement permanent de fluide, semblable à la centrale thermique envisagée au début de ce chapitre.

Le cycle de Carnot



Le cycle de Carnot

- **Dans la chaudière**, le fluide actif reçoit de la chaleur fournie par la source chaude. Puisque l'échange de chaleur doit être réversible, la température du fluide doit être égale à celle de la source chaude : la transformation est donc **isotherme et réversible**.
- **Dans la turbine**, le fluide subit une **détente adiabatique et réversible** en fournissant du travail. Au cours de cette transformation, sa température diminue de la température de la source chaude à celle de la source froide.
- **Dans le condenseur**, le fluide cède de la chaleur à la source froide. Pour les mêmes raisons que dans la chaudière, il doit s'agir d'une transformation **isotherme et réversible**.
- **Dans le compresseur**, le fluide subit une **compression adiabatique et réversible**. Au cours de cette transformation, la température du fluide augmente jusqu'à la température de la source chaude.

Puisque le cycle de Carnot est **réversible**, il peut être décrit dans le **sens inverse**. Dans ce cas, le système devient une **machine frigorifique de Carnot**.

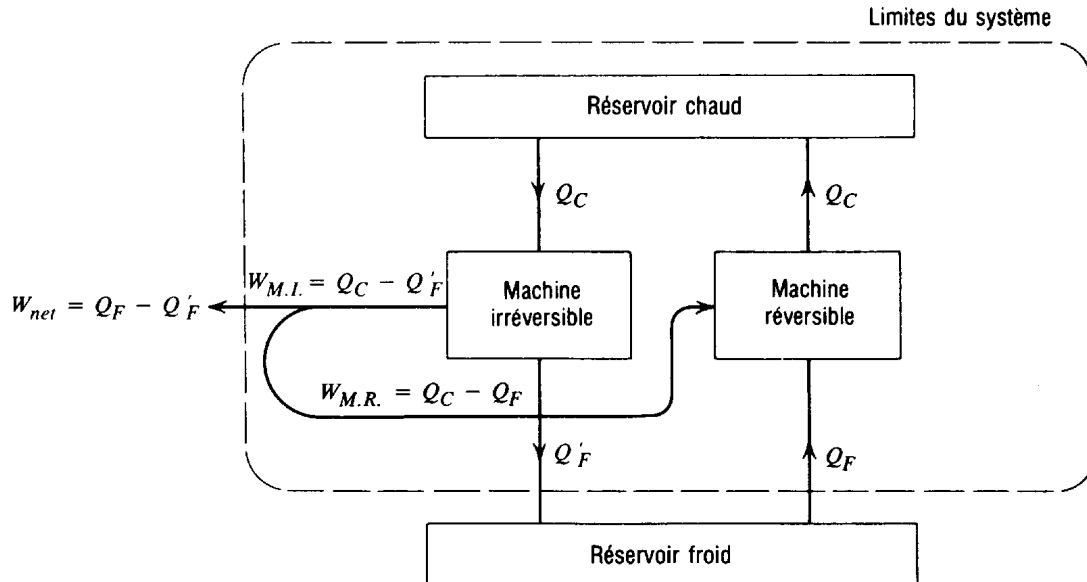
Deux propriétés des cycles de Carnot

Proposition 1.

Il est impossible de réaliser une machine fonctionnant entre deux sources qui serait plus efficace qu'une machine réversible fonctionnant entre les deux mêmes sources.

Cette proposition se démontre par l'absurde. Supposons qu'une telle machine existe. On considère ici le cas d'une machine thermique, mais le raisonnement peut être répété pour une machine frigorifique. Soit Q_C la chaleur reçue à la source chaude et $W_{M.I.}^*$ le travail fourni par cette machine irréversible hypothétique. Ce travail $W_{M.I.}^*$ est donc supposé plus grand que le travail $W_{M.R.}^*$ fourni par la machine réversible recevant la même quantité de chaleur de la source chaude. Alors, le système formé de la machine irréversible hypothétique, de la machine réversible fonctionnant en sens inverse (ce qui est possible vu qu'elle est réversible) et de la source chaude violerait la proposition de Kelvin-Planck, comme illustré ci-après.

Deux propriétés des cycles de Carnot



Deux propriétés des cycles de Carnot

Proposition 2.

Toutes les machines décrivant un cycle de Carnot entre deux sources ont la même efficacité.

Cette proposition se démontre par de la même manière que la première.