Chapitre 3

Le deuxième principe

3.1 Insuffisance du 1^{er} principe

Le premier principe posant que la chaleur est une énergie entraîne nécessairement que la chaleur a une variable de tension et une variable d'extensité. La variable de tension de l'énergie calorifique est la température. Comme pour les autres types d'énergie, la chaleur a aussi une extensité. Elle reste à définir.

Figure 3.1 – Écoulement de la chaleur d'un corps chaud vers un corps froid mis en contact.

Lorsqu'un corps chaud est mis en contact avec un corps plus froid, il y a écoulement spontané de chaleur du corps chaud vers le corps froid. L'échange cesse lorsque la température des deux corps est la même. La transformation inverse n'est pas observable, mais elle n'est pas interdite par le 1^{er} principe. Il faut donc ajouter un deuxième principe qui permettra de décrire les phénomènes observés dans leur totalité.

3.2 Extensité de l'énergie calorifique

Définissons ce que peut être l'extensité de la température.

Considérons un système σ n'échangeant que de la chaleur avec le milieu extérieur en une quantité δQ. On peut écrire :

$$dU = \delta Q = \delta Q_{\mathtt{rév}} = T_\sigma \mathtt{d}x$$

$$dS_\sigma = \frac{\delta Q_{\mathtt{rév}}}{T_\sigma} = \mathtt{d}x$$

DONC : S est l'extensité de l'énergie calorifique, c'est une grandeur que l'on appelle l'*entropie*. On a supposé que les extensités des autres formes d'énergies étaient conservatives, qu'en est-il de S ? Étudions deux cas de figure pour pouvoir conclure sur cette question.

3.2.1 Conservation de l'entropie dans le cas d'une transformation réversible ne mettant en jeu que de l'énergie calorifique : $T_\sigma = T_{\mathtt{ext}}$.

$$\begin{cases} \delta Q_{\sigma_{\text{rév}}} + \delta Q_{\mathtt{ext}_{\text{rév}}} & = 0 \\ \delta Q_{\sigma_{\text{rév}}} & = T_\sigma \mathtt{d} S_\sigma \\ \delta Q_{\sigma_{\mathtt{ext}}} & = T_{\mathtt{ext}} \mathtt{d} S_{\mathtt{ext}} \end{cases} \tag{3.1}$$

donc $T_\sigma \mathtt{d} S_\sigma + T_{\mathtt{ext}} \mathtt{d} S_{\mathtt{ext}} = 0$

Compte tenu de l'égalité des températures ($T_\sigma = T_{\mathtt{ext}}$), on a au final :

$$dS' = \mathtt{d} S_\sigma + \mathtt{d} S_{\mathtt{ext}} = 0$$

Les deux entropies mises en jeu pendant la transformation sont donc égales en valeur absolue. *Lors de cette transformation réversible, l'extensité S se comporte comme les extensités des autres formes d'énergie.*

3.2.2 Non conservation de l'entropie dans le cas d'une transformation quelconque ne mettant en jeu que de l'énergie calorifique.

Soit le système σ, à T constante (source), n'échangeant avec le milieu extérieur, que de la chaleur, en relation avec la source σ_1 à $T_1 > T$. L'ensemble est isolé. On peut écrire :

$$\mathtt{d} S_\sigma = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\mathtt{d} S_{\sigma 1} = -\frac{\delta Q}{T_1}$$

On calcule alors dS' la variation d'entropie lors de l'échange de chaleur du corps chaud vers le corps froid.
$\mathtt{d} S' = \mathtt{d} S_\sigma + \mathtt{d} S_{\sigma 1} = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$
On rappelle que $T_1 > T$ et donc $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$
Donc forcément $\mathtt{d} S' > 0$.
La chaleur s'écoulant du corps le plus chaud vers le corps le plus froid, il en résulte qu'on a créé de l'entropie !
Lors de cette transformation l'entropie n'est plus conservative. C'est là l'originalité de l'énergie calorifique.

Avec les autres extensités on avait $\sum \mathtt{d} x = 0$ d'où l'énoncé du second principe de la thermodynamique :

Énoncé du 2nd principe : L'entropie est indestructible (comme les extensités des autres formes d'énergie) mais elle est créable (à la différence des extensités des autres formes d'énergie).

L'énergie de l'univers est constante mais son entropie ne cesse d'augmenter.
La possibilité de créer de l'entropie est la cause de l'existence des phénomènes irréversibles, car elle brise la symétrie de la transformation.
NB : il est impossible d'avoir un flux de chaleur de T vers T_1 si $T_1 > T$, $\mathtt{d}S' = \mathtt{d}S_\sigma + \mathtt{d}S_{\sigma 1} < 0$
Le second principe de la thermodynamique peut donc aussi s'exprimer de cette façon :

— si $\mathtt{d}S' < 0$ alors transformation impossible
— si $\mathtt{d}S' > 0$ alors transformation possible (spontanée et irréversible)
— si $\mathtt{d}S' = 0$ alors transformation réversible (équilibre réversible)

3.3 Application aux machines thermiques

Les machines thermiques sont des transformateurs d'énergie, dont l'une au moins est la chaleur.
— pompe à chaleur (frigo, climatisation ...),
— moteur diesel,
— groupe électrogène
— ...

3.3.1 Transformation d'énergie quelconque en énergie calorifique

Reprenons le schéma d'une transformation d'énergie de forme A en énergie de forme B (Figure 1.8), et considérons que le système σ est une machine thermique qui transforme une quantité d'énergie de forme A autre que la chaleur, $(X_1 - X_2)\mathtt{d}x = W$, en énergie de forme B (calorifique) entre deux sources à deux températures différentes.
Le schéma d'une telle machine aura donc la configuration suivante.

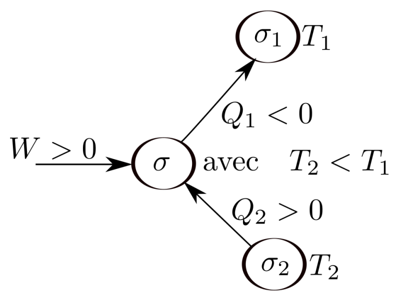

Figure 3.2 – Pompe à chaleur ou réfrigérateur.

Pour n cycles de fonctionnement du transformateur, on peut écrire les deux équations :
Application du premier principe :
$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$
L'énergie interne est une fonction d'état, sa variation au cours d'un cycle est nulle.
Application du second principe :
$\Delta S' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_\sigma = 0$
L'entropie étant une fonction d'état sa variation au cours d'un cycle réversible est nulle.

$\Delta S_\sigma = 0$ car on n'accumule pas d'énergie dans le transformateur.
En fonctionnement *réversible*, $\Delta S' = 0$, d'où :

$\Delta S' = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$
qui devient alors
$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$
On récapitule en écrivant ce système de deux équations, dont on souhaite qu'il n'ait que deux inconnues afin de pouvoir le résoudre !

$$\begin{cases} \Delta U = W + Q_1 + Q_2 & = 0 \\ \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} & = 0 \end{cases} \tag{3.2}$$

La première équation est l'écriture du premier principe. La deuxième celle du deuxième principe.

On peut écrire ce système d'équations, quelle que soit la machine thermique que l'on étudie, sous réserve d'avoir correctement placé les énergies, le signe des énergies (sens des flèches). En dessinant votre propre machine thermique, si vous respectez les notations du cours, les relations finales seront utilisables telles que. Sinon méfiez-vous et refaites les calculs relatifs à votre schéma et à vos notations.

Coefficient de performance : *COP*

Le coefficient de performance est le rapport entre l'énergie récupérée lors de la transformation, et l'énergie qui a été injectée pour que la transformation puisse se faire. Au moins une de ces deux énergies est de type calorifique. Le coefficient de performance est positif.
Contrairement à un rendement le coefficient de performance d'une machine thermique peut être supérieur à 1.

On note que le schéma d'une machine thermique qui représente une pompe à chaleur ou un réfrigérateur est le même. Ce qui change c'est notre point de vue. Soit on cherche à maintenir la source froide à basse température en extrayant de la chaleur et en la restituant à la source chaude. Soit on capte de la chaleur à la source froide pour maintenir la température souhaitée de la source chaude (PAC).

Cas d'un réfrigérateur

Il faut maintenir σ_2 à basse température (c'est l'intérieur du frigo), donc retirer Q_2 à la source froide σ_2 (donc retirer une certaine entropie) et céder cette entropie à sa source chaude σ_1 sous la forme de l'énergie Q_1, la source chaude est la pièce à T_1.

$COP = \frac{Q_2}{W}$
En utilisant le système de deux équations écrit ci-dessus (3.2), on montre aussi que
$COP = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$
Cette formulation montre que plus l'écart de température entre source chaude et froide est réduit, meilleur est le COP. Votre réfrigérateur fonctionne mieux à la cave ou l'hiver !

En d'autres termes, vous consommerez moins d'électricité pour le même résultat si le frigo est dans une pièce froide.

Cas de la pompe à chaleur

Il faut maintenir une pièce (σ_1) à une température constante. Pour cela, on prend de l'énergie calorifique à la source froide (σ_2) et on en transfère une partie à la source chaude (le système à chauffer).

$COP = -\dfrac{Q_1}{W} = \dfrac{T_1}{T_1 - T_2}$

Qu'il s'agisse d'une pompe à chaleur ou d'un réfrigérateur, l'énergie Q_1 est négative. Si on écrit le coefficient de performance avec les valeurs algébriques des énergies, et qu'on le souhaite toujours positif, il faut attribuer le signe moins à la fraction.

Plus l'écart de température entre source chaude et froide est réduit, meilleur est le COP. La pompe à chaleur avec la nappe phréatique comme source froide (température constance et jamais trop basse) est un excellent moyen de chauffage (chauffage au sol basse température), dommage que son installation soit si coûteuse et pas toujours possible.

En Alsace les PAC qui utilisent l'air atmosphérique extérieur comme source froides sont inefficaces au moment où on en a le plus besoin c'est à dire l'hiver, quand il gèle. Le prix de revient de votre chauffage sera alors celui d'un chauffage électrique : très onéreux.

En théorie on calcule $-W/Q_1$, le COP `théorique`. Dans la pratique, il est deux fois plus faible qu'en théorie.

Cela veut dire que pour avoir un coefficient de performance identique à la théorie, il faut injecter deux fois plus d'énergie dans la transformation. Ou bien cela veut dire que, dans la pratique, l'on récupère deux fois moins d'énergie que prévu par le calcul théorique.

3.3.2 Transformation d'énergie calorifique en une autre forme d'énergie

On peut repartir du schéma de base comme précédemment pour établir celui ci-dessous. Il s'agit de produire de l'énergie autre que calorifique à partir de deux sources d'énergie thermique à températures différentes. On inverse le fonctionnement de la machine thermique précédente.

On peut écrire de la même manière que précédemment les équations (3.2) résultant de

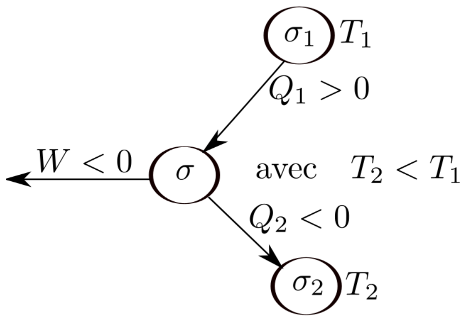

Figure 3.3 – Moteur thermique

l'application du premier principe (variation d'énergie interne nulle) et du deuxième principe (variation d'entropie nulle au cours d'un cycle)

.

$$\begin{cases} W + Q_1 + Q_2 & = 0 \\ \dfrac{Q_1}{T_1} + \dfrac{Q_2}{T_2} & = 0 \end{cases}$$

Vu de σ_1, $\Delta S_1 < 0$ car σ_1 perd de l'entropie
Vu de σ_2, $\Delta S_2 > 0$ car σ_2 gagne de l'entropie

On peut de même évaluer le rendement qui correspond au rapport de la puissance mécanique restituée (W) à la puissance thermique fournie par le carburant (Q_1). Ce rendement est toujours majoré par le rendement de Carnot, et ce dernier varie avec l'écart de température. Les rendements des moteurs à explosion peuvent donc être différents selon les types d'applications et de carburants considérés. Par exemple, les meilleurs moteurs de série pour usage automobile ont des rendements pouvant atteindre 36% pour un moteur à essence à allumage commandé et 42% pour un moteur diesel, tandis que les meilleurs moteurs industriels à fioul lourd peuvent avoisiner 50%.

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Cette fois le rendement sera d'autant meilleur que la différence de température entre source chaude et source froide sera élevée.