

Chapitre 4 : 2^{ème} principe de la thermodynamique et machines thermiques

Le deuxième principe de la thermodynamique, également connu sous le nom de principe de l'entropie, est crucial pour comprendre les systèmes de réfrigération.

A. Le deuxième principe de la thermodynamique

1. L'entropie

L'entropie est une mesure du désordre ou de l'aléatoire dans un système. En thermodynamique, elle quantifie la quantité d'énergie d'un système qui n'est pas disponible pour effectuer un travail. L'entropie est une **grandeur physique** qui mesure le **niveau de désordre** ou le **nombre de configurations microscopiques** possibles d'un système.

L'entropie est symbolisée par la lettre **S**. La formule pour calculer l'entropie dans un processus réversible est :

$$\Delta S = Q / T$$

- ΔS est la variation d'entropie,
- Q est la chaleur échangée de manière réversible,
- T est la température en kelvins.

S est une grandeur physique donnée dans les tables thermodynamiques des espèces chimiques

Exemple : une mole de fer (Fe) a pour entropie 27,3 J/K à 25 °C sous 1013,25 hPa. A 0 K soit -273,15 °C, cette entropie descend à **0** J/K. On suppose que le fer est devenu un cristal pur à cette température.

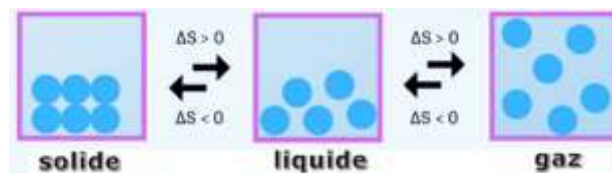
2. Le deuxième principe

Le 2^{ème} principe stipule que dans tout processus thermodynamique, l'entropie totale d'un système isolé ne peut **qu'augmenter** ou rester **constante**. Plus un système est désordonné, plus son entropie est élevée. Pour tout système thermodynamique, cette fonction d'état* extensive S , est telle que l'évolution d'un système isolé s'accompagne d'une augmentation d'entropie : $S_{\text{finale}} \geq S_{\text{initiale}}$

En présence de sources d'irréversibilité : $S_{\text{finale}} > S_{\text{initiale}}$

Pour une transformation entièrement réversible : $S_{\text{finale}} = S_{\text{initiale}}$

Conséquence : L'énergie et l'entropie sont des fonctions d'état mais contrairement à l'énergie, l'entropie n'est **pas** une **grandeur conservative** (Fonction d'état = dépend des variables d'état T, P, V, n).



$$\text{Deuxième principe de la thermodynamique : } S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

3. Conséquence

Ce principe implique que dans tout processus thermodynamique, l'énergie thermique ne peut pas **spontanément** se transférer d'un corps froid à un corps chaud sans travail extérieur. Une transformation ou réaction chimique n'est possible que si la variation d'entropie de l'ensemble isolé {système + environnement} est telle que $\Delta S \geq 0$.

B. Calcul de variation d'entropie

Lors d'une transformation entre deux états d'équilibre, S **varie**. Pour un système fermé qui subit une transformation entre deux états d'équilibre thermodynamique :

$$\text{Entropie globale (système + extérieur) : } S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

$$\text{Entropie locale (juste le système) : } \Delta S_{\text{sys}} = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

$S_{\text{éch}}$ = entropie échangée reçue algébriquement par le système et $S_{\text{créée}}$ = entropie créée, qui est nécessairement positive ou nulle :

$S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation réelle irréversible ;

$S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible ;

Si $S_{\text{créée}} < 0$ la transformation envisagée est en réalité impossible

Remarque $\Delta S_{\text{ext}} = -S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{éch}} = Q/T$

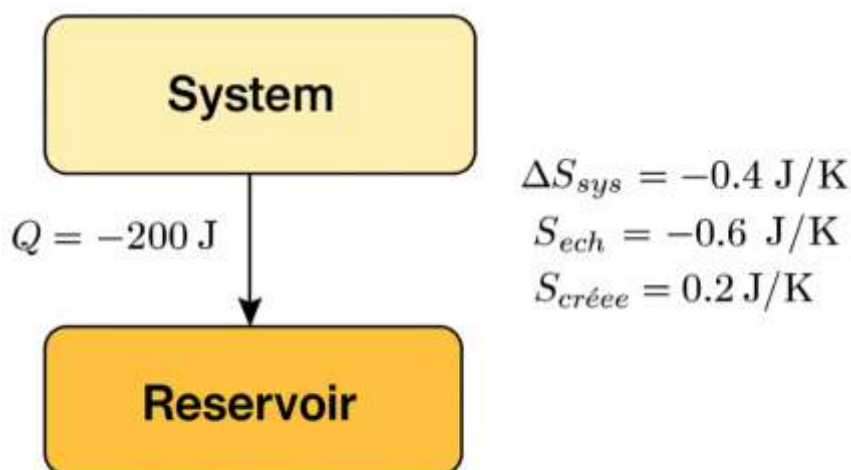
Exemple : Un système perd une chaleur de 200 J vers un réservoir à 300 K, et il y a des irréversibilités internes (ex : frottements) qui créent 0,2 J/K d'entropie.

Calculer $S_{\text{éch}}$ **Entropie échangée : $S_{\text{éch}} = Q / T = -200 / 300 = -0,6 \text{ J/K}$**

Calculer ΔS_{sys} **Entropie du système : $\Delta S_{\text{sys}} = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = -0,6 + 0,2 = -0,4 \text{ J/K}$**

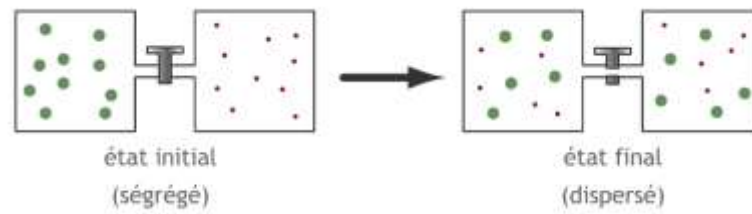
Calculer ΔS_{ext} **Entropie de l'extérieur : $\Delta S_{\text{ext}} = -S_{\text{éch}} = 0,6 \text{ J/K}$**

Calculer ΔS_{total} **Entropie totale : $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = -0,4 + 0,6 = 0,2 \text{ J/K}$**



Ce calcul illustre la distinction entre entropie locale (variation dans le système) et entropie globale (variation dans le système + environnement). L'entropie échangée est liée à la chaleur perdue, tandis que l'entropie créée provient des irréversibilités internes. L'entropie totale reste positive, conformément au second principe de la thermodynamique.

1) Variation d'entropie avec mélange



Quand on retire la séparation entre les deux compartiments :

- Les molécules de gaz A et B se **dispersent** dans tout le volume.
- Chaque molécule peut maintenant occuper n'importe quelle position dans le récipient.
- Le nombre de micro-états accessibles **augmente** fortement.
- L'entropie du système **augmente**.

L'entropie est liée à la **probabilité** d'un état. Un état où les gaz sont mélangés est beaucoup plus **probable** qu'un état où ils sont séparés, car il existe **plus de façons** de répartir les molécules dans l'espace.

$\Delta S > 0$ C'est un processus **spontané** : le mélange se fait naturellement, sans apport d'énergie externe. Une fois mélangés, on obtient un air homogène. Ce mélange est thermodynamiquement plus **stable** car il a une entropie plus **élevée**.

Exemple : Les valeurs tabulées de variation d'entropie molaire standard de mélange (ΔS°) sont données à $T = 298 \text{ K}$

Mélange	Composition (mol)	$\Delta S^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
A	1 N_2 + 1 O_2	+5,7
B	2 N_2 + 1 O_2	+9,1

1) Mélange équilibré ; on mélange 1 mol de N_2 et 1 mol de O_2 .

a) Quel est le nombre total de moles du système après mélange ? **$n = 1,00 + 1,00 = 2,00 \text{ mol}$**

b) En déduire la variation d'entropie totale ΔS (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) du système total **$= n \times \Delta S^\circ = 2,00 \times 5,7 = 11,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$**

2) On fait maintenant le même mélange mais en plus grande quantité : 3,00 mol de N_2 et 3,00 mol de O_2

a) Quel est le nombre total de moles du système après mélange ? **$n = 3,00 + 3,00 = 6,00 \text{ mol}$**

b) En déduire la variation d'entropie totale ΔS (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) du système total **$\Delta S = 6,00 \times 5,7 = 34,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$**

3) Mélange déséquilibré ; on mélange 2,00 mol de N_2 et 1,00 mol de O_2 .

a) Quel est le nombre total de moles du système après mélange ? **$n = 2,00 + 1,00 = 3,00 \text{ mol}$**

b) En déduire la variation d'entropie totale ΔS (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) du système total **$\Delta S = 3,00 \times 9,1 = 27,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$**

Mélanger deux gaz différents augmente le nombre de configurations accessibles et donc le désordre macroscopique
 $\rightarrow \Delta S > 0$

2) Variation d'entropie sans mélange

*Cas des liquides et des solides

L'entropie est liée à la chaleur par la relation : $dS=dQ/T$ d'où : $dS=m \cdot c \cdot dT/T$

$$\Delta S = \int m \cdot c \cdot dT/T = m \cdot c \cdot \int dT/T = m \cdot c \cdot [\ln(T)] = m \cdot c \cdot (\ln T_{\text{final}} - \ln T_{\text{initial}})$$

$$\Delta S = m \cdot c \cdot \ln (T_{\text{final}} / T_{\text{initial}})$$

Exemple : on chauffe 2kg d'eau de 20°C à 80°C, calculer la variation d'entropie de l'eau. Capacité thermique massique de l'eau $c = 4184 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

$$T_{\text{initial}} = 20 + 273,15 = 293,15 \text{ K} \quad T_{\text{final}} = 80 + 273,15 = 353,15 \text{ K}$$

$$\Delta S = m \cdot c \cdot \ln (T_{\text{initial}} / T_{\text{final}}) = 2 \cdot 4184 \cdot \ln (353,15 / 293,15) \approx 1558,19 \text{ J/K}$$

**Cas des gaz

Pour un gaz idéal, la variation d'entropie dépend du type de processus thermodynamique.

a) Pour un gaz idéal subissant un processus **isotherme**, la variation d'entropie est donnée par :

$$\Delta S = nR \ln (V_{\text{final}} / V_{\text{initial}})$$

n est le nombre de moles du gaz,
 R est la constante des gaz parfaits,
 V_{initial} et V_{final} sont les volumes initial et final.

b) Pour un processus **isochore**, la variation d'entropie est :

$$\Delta S = nC_V \ln (T_{\text{final}} / T_{\text{initial}})$$

C_V est la capacité thermique molaire à volume constant

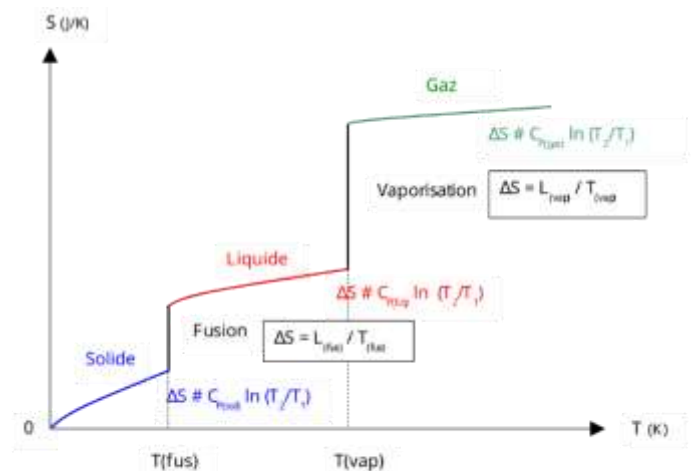
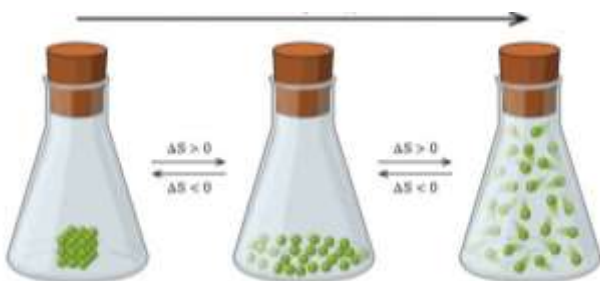
c) Pour un processus **isobare**, la variation d'entropie est :

$$\Delta S = nC_P \ln (T_{\text{final}} / T_{\text{initial}})$$

C_P est la capacité thermique molaire à pression constante.

d) Processus **adiabatique** (sans échange de chaleur)

$$\Delta S = 0$$



Variation de l'entropie molaire d'un corps pur en fonction de T

Exemple : on chauffe 5 moles de gaz de 300K à 600K, calculer la variation d'entropie à volume constant. Capacité thermique molaire à volume constant $C_V = 20,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\text{La variation d'entropie est : } \Delta S = nC_V \ln (T_{\text{final}} / T_{\text{initial}}) = 5 \cdot 20,8 \cdot \ln (600 / 300) = 72,09 \text{ J/K}$$

C. Les machines thermiques

1. Définition

Une machine thermique est un ensemble plus ou moins complexe, capable, par l'intermédiaire d'un fluide (le système), d'échanger de la chaleur et/ou du travail mécanique avec l'extérieur.

2. Types de machines

Une machine est dite **motrice** si, sur un cycle, le fluide **fournit** du travail à l'extérieur. Dans le cas contraire, la machine est dite **réceptrice**. Une machine est à cycle **fermé** si elle utilise la même masse de fluide qui subit plusieurs cycles. Dans le cas contraire c'est une machine **ouverte** : la machine échange de la matière (le fluide) avec l'extérieur. On rencontre couramment deux types de machines ouvertes : les machines à flux continu (exemple turbine à gaz) : le fluide s'écoule continûment à travers la machine, en y subissant une suite de transformations, et les machines à flux périodique, ou alternatif (exemple moteur à piston) : une masse de fluide entre dans la machine, y subit une suite de transformations, puis est expulsée et remplacée par une nouvelle masse de fluide, dans le même état initial.

3. Machine monotherme

Une machine **monotherme** met le fluide en contact avec **une seule** source de chaleur : ces machines ne peuvent pas produire du travail.



Au cours d'un cycle, le système reçoit un travail W , et cède une quantité de chaleur Q à la source froide, le travail reçu est intégralement transformé en chaleur, cédée à l'extérieur. Exemple : le grille-pain transforme l'énergie électrique en chaleur.

4. Machine ditherme

Une machine **ditherme** met le fluide en contact avec **deux** sources de chaleur au cours d'un cycle. Ces machines peuvent produire du travail. Une machine ditherme est un dispositif qui échange de la chaleur avec deux sources thermiques à des températures différentes et recevoir ou donner un travail W , qui est généralement sous forme d'énergie mécanique ou électrique. La machine peut donner ou recevoir de la chaleur Q_c de la source chaude. La machine cède ou reçoit une quantité de chaleur Q_f à la source froide.

Le 2^{ème} principe explique pourquoi il est nécessaire de fournir du travail (par exemple, via un compresseur) pour transférer la chaleur d'un espace **froid** (comme l'intérieur d'un réfrigérateur) vers un espace plus **chaud** (comme l'extérieur du réfrigérateur).

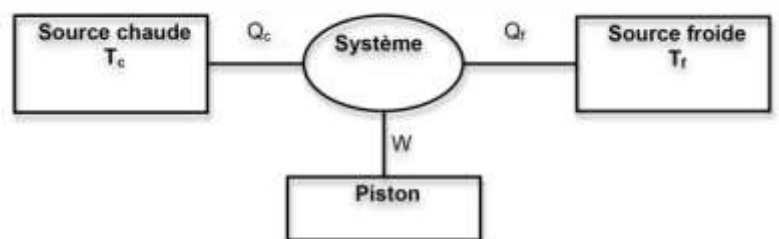


Schéma en moteur

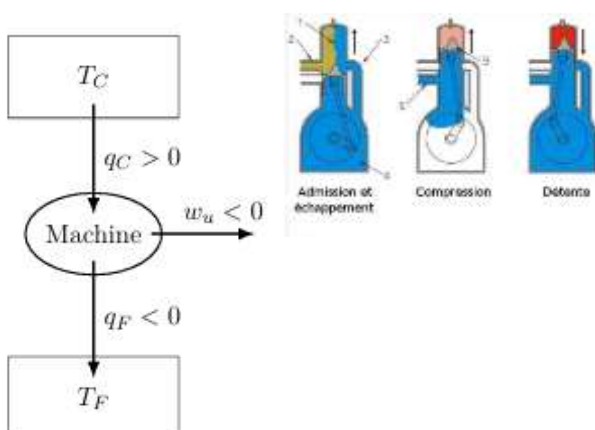
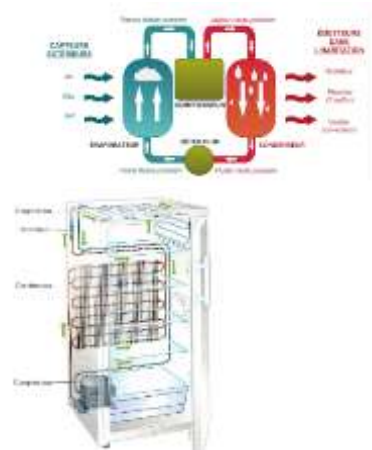
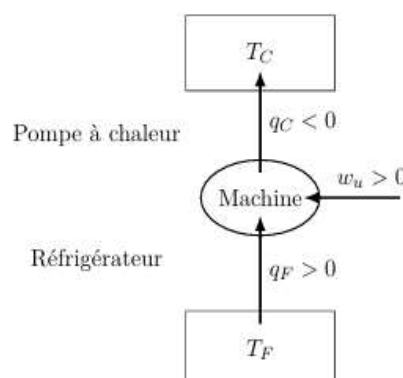


Schéma en récepteur



D. Rendement maximum /Efficacité maximum d'une machine

1. Clausius

Physicien et mathématicien prussien Rudolf Clausius (1822–1888), reformula la deuxième loi de la thermodynamique dans la forme actuelle : « **La chaleur se transmet toujours d'un corps plus chaud à un corps plus froid** ». Il introduit également le concept d'**entropie**. On lui doit une des premières énonciations de la deuxième loi de la thermodynamique, la formulation de la loi des gaz parfaits (**$PV=nRT$**) et la représentation graphique de l'évolution de la pression de changement d'état d'un corps en fonction de la température (formule de Clapeyron).

2. Le théorème de Clausius

C'est l'expression mathématique de la deuxième loi de la thermodynamique : $\oint dQ/T \leq 0$

Pour un cycle réversible $\Delta S = Q/T = 0$ d'où **$Q_f / T_f + Q_c / T_c = 0$**

Ce théorème est fondamental pour comprendre les limites de l'efficacité des machines thermiques et la direction naturelle des transferts de chaleur. Il implique que l'entropie totale d'un système isolé ne peut qu'augmenter ou rester constante, jamais diminuer.

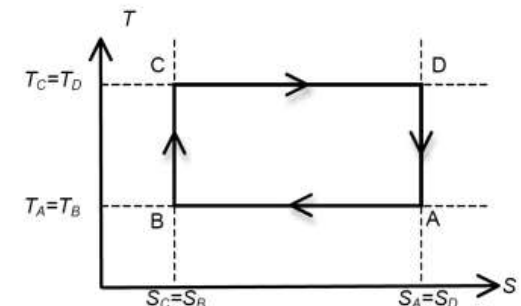
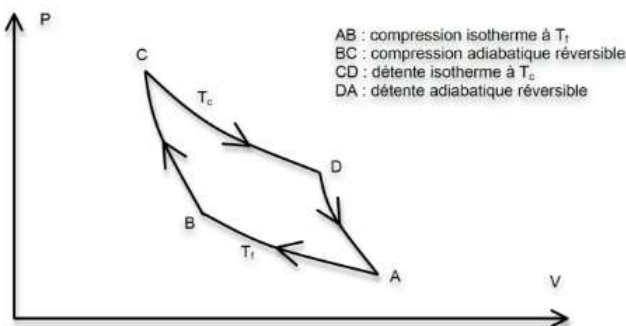
3. L'efficacité thermodynamique (ou énergétique)

C'est le rapport entre l'énergie utile en sortie de ce système, et l'énergie fournie par les utilisateurs en entrée de ce système. **$\eta = \text{énergie utile en sortie de ce système} / \text{énergie fournie}$**

4. Efficacité du cycle de Carnot (MOTEUR)

Le cycle de Carnot décrit par un moteur ditherme réversible est constitué :

- de **deux isothermes**, aux températures des sources T_c et T_f ,
- de **deux adiabatiques réversibles**.



Calcul du rendement en moteur :

D'après le Premier principe, sur un cycle : $\Delta U = Q_c + Q_f + W = 0$ d'où $W = -Q_c - Q_f$

D'après le Deuxième principe, sur un cycle $Q_f / T_f + Q_c / T_c = 0$ d'où $Q_c / Q_f = -T_f / T_c$

$$\eta = -W / Q_c = -(-Q_c - Q_f) / Q_c = 1 + Q_f / Q_c = 1 - T_f / T_c$$

Théorème de Carnot : L'efficacité d'une machine thermique opérant entre deux réservoirs de chaleur est **maximale** lorsqu'elle fonctionne selon un cycle de Carnot

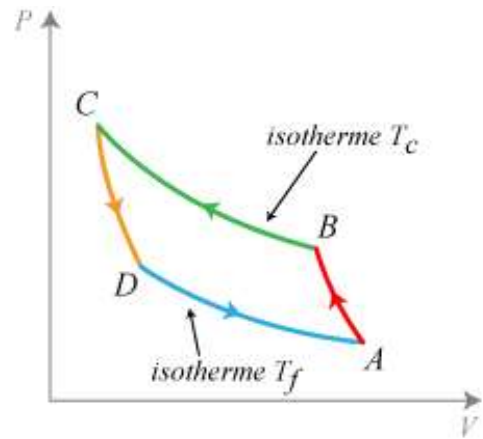
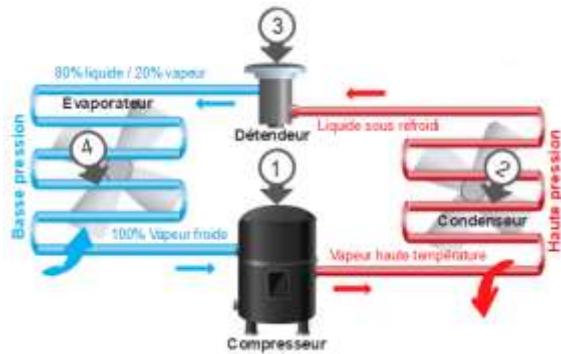
$\eta_{\max} = 1 - T_f / T_c$

Exemple : La température maximale atteignable dans un moteur est de 600 °C, et la température à laquelle sont rejetés les gaz d'échappement est de 100°C. Quel est le rendement maximal atteignable par le moteur ?

$\eta_{\text{moteur Carnot}} = 1 - T_f / T_c = 1 - (100 + 273,15) / (600 + 273,15) = 0,576 \Rightarrow 57,6 \%$

5. Efficacité du cycle inverse de Carnot :

Il est constitué de quatre processus réversibles



Compression adiabatique AB : Un compresseur augmente la pression du fluide frigorigène, ce qui augmente également sa température jusqu'à ce que sa température soit T_c , qui est celle du réservoir thermique chaud. $PV^\gamma = \text{constante}$ et $TV^{\gamma-1} = \text{constante}$ où γ est le rapport des capacités thermiques (C_p/C_v). En compression adiabatique, toute l'énergie fournie au système sous forme de travail est convertie en énergie interne, ce qui augmente la température du fluide frigorigène. Durant la compression adiabatique dans le compresseur, le fluide frigorigène ne reçoit ni ne cède de chaleur. Le processus est décrit par la première loi de la thermodynamique pour un système adiabatique. (T_f environ 60°C à 90°C).

$$\text{COMPRESSEUR } Q=0 \quad \Delta U = 0+W$$

Condensation isotherme BC : Le fluide chaud et sous haute pression passe à travers un condenseur, où il libère de la chaleur à l'environnement extérieur et se condense en liquide. Pendant la condensation isotherme, le fluide frigorigène libère de la chaleur à l'environnement extérieur, ce qui permet sa transformation en liquide à température constante. Dans le condenseur, il n'y a pas de travail mécanique fourni ou reçu, le fluide ne traverse pas de machine qui effectue un travail.

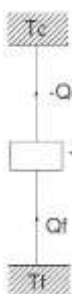
$$\text{CONDENSEUR } W = 0 \quad Q_c < 0$$

Détente adiabatique CD : Le liquide frigorigène passe ensuite par une vanne d'expansion, où sa pression et sa température diminuent brusquement ; le gaz se dilate adiabatiquement, donc sa température diminue jusqu'à la température T_c qui est celle du réservoir thermique froid. Durant la détente adiabatique dans la vanne d'expansion, le fluide frigorigène ne reçoit ni ne cède de chaleur. La diminution de l'énergie interne ΔU est égale au travail effectué par le fluide. (T_c environ -20°C à -30°C)

$$\text{DÉTENDEUR } Q=0 \quad \Delta U = 0+W$$

Évaporation isotherme DA : Le fluide à basse pression et basse température entre dans l'évaporateur, où il absorbe la chaleur de l'intérieur du réfrigérateur, provoquant ainsi une baisse de température à l'intérieur. La chaleur absorbée par le fluide frigorigène est positive, l'énergie thermique est transférée de l'intérieur du réfrigérateur au fluide frigorigène. Dans l'évaporateur, il n'y a pas de travail mécanique fourni ou reçu. Le fluide ne traverse pas de machine qui effectue un travail (pas de piston, pas de turbine).

$$\text{ÉVAPORATEUR } W = 0 \quad \text{et} \quad Q_f > 0$$



BILAN Le cycle frigorifique ou de la PAC fonctionne en continu pour transférer la chaleur d'une zone froide vers une zone chaude, grâce au travail fourni par le compresseur, conformément au deuxième principe de la thermodynamique. Il respecte le **deuxième** principe de la thermodynamique, car il nécessite un **apport** d'énergie (**travail** du compresseur) pour transférer la chaleur d'une zone **froide** vers une zone **chaude**.

a) Calcul de l'efficacité e en récepteur frigorigène

Le coefficient de performance d'un cycle **frigorigène**, noté COP ou e (efficacité) se définit comme le rapport entre ce que l'on récupère (la chaleur extraite de la source froide) par rapport à ce que l'on apporte (l'énergie mécanique).

D'après le **Premier principe**, sur un cycle : $\Delta U = Q_C + Q_F + W = 0$ d'où $W = -Q_C - Q_F$

D'après le **Deuxième principe**, sur un cycle $Q_F / T_F + Q_C / T_C = 0$ d'où $Q_C / Q_F = - T_C / T_F$

$$Q_C = -Q_F \times T_C / T_F$$

D'où : $e = Q_F / W = Q_F / (-Q_F - Q_C) = 1 / (-1 - Q_C / Q_F) = 1 / (-1 - T_C / T_F)$

Théorème de Carnot RÉFRIGÉRATEUR : L'efficacité d'un récepteur thermique ditherme fonctionnant en réfrigérateur est **inférieur** à une valeur limite, appelée **efficacité de Carnot frigorigène**, fonction de la température des deux sources :

$$e_{\max} = \text{COP} = T_F / (T_C - T_F)$$

exemple : Un réfrigérateur doit amener la chambre froide à -15°C dans une pièce à 25°C . Quelle est l'efficacité maximale atteignable ?

$$T_{\text{ext}} = 25 + 273,15 \text{ et } T_{\text{frigo}} = -15 + 273,15 \quad e = T_{\text{frigo}} / (T_{\text{ext}} - T_{\text{frigo}}) = 258,15 / (298,15 - 258,15) \approx 6,45$$

b) Calcul de l'efficacité e en récepteur d'une pompe à chaleur

Le coefficient de performance d'un cycle PAC, noté COP ou e (efficacité) se définit comme le rapport entre ce que l'on récupère (la chaleur extraite de la source froide) par rapport à ce que l'on apporte (l'énergie mécanique).

Théorème de Carnot PAC : L'efficacité d'un récepteur thermique ditherme fonctionnant en pompe à chaleur est **inférieur** à une valeur limite, appelée **efficacité de Carnot pour la PAC**, fonction de la température des deux sources.

D'où : $e = -Q_C / W = -Q_C / (-Q_C - Q_F) = Q_C / (Q_C + Q_F) = 1 / (1 + Q_C / Q_F) = 1 / (1 - T_C / T_F)$

$$e_{\max} = \text{COP} = T_C / (T_C - T_f)$$

exemple : Une pompe à chaleur est utilisée pour chauffer de l'eau à 120°C dans un environnement à -5°C . Quelle est l'efficacité maximale atteignable ?

$$T_{\text{ext}} = -5 + 273,15 \quad T_{\text{eau}} = 120 + 273,15 \quad e = \text{COP} = T_{\text{eau}} / (T_{\text{eau}} - T_{\text{ext}}) = 393,15 / (393,15 - 267,15) \approx 6,45$$

Charles **Tellier (1828-1913)** était un ingénieur et **pionnier** français du froid industriel, a conçu en 1858 le **premier** appareil réfrigérant et a mis au point la première machine frigorigène à circulation de gaz ammoniac liquéfié pour la conservation des aliments.

Sadi **Carnot** (1796 – 1832) était un physicien français qui a posé les bases de la thermodynamique en expliquant le fonctionnement **idéal** des machines thermiques et en introduisant la notion de rendement maximal (cycle de Carnot).