

**Physique Générale C**  
Semestre d'automne (11P090)  
Notes du cours basées sur le livre  
Physique  
de Eugene Hecht, éditions De Boeck

**Chapitre 22**

Enseignante:  
Anna Sfyrla

Assistant(e)s:  
Mireille Conrad  
Tim Gazdic  
Jean-Marie Poumirol  
Rebecka Sax  
Marco Valente

**Bibliographie**

- [1] Eugene Hecht, Physique, éditions De Boeck.
- [2] Eugene Hecht, College Physics, Schaum's outlines.
- [3] Randall D. Knight, Physics for Scientists and Engineers, Pearson.
- [4] Yakov Perelman, Oh, la Physique!, Dunod.

## Table des matières

---

<b>22</b>	<b>Thermodynamique</b>	<b>1</b>
22.1	Premier principe de la thermodynamique . . . . .	1
22.2	Transformations . . . . .	3
22.2.1	Transformations isothermes . . . . .	5
22.2.2	Transformations isochore et isobare . . . . .	7
22.2.3	Transformation adiabatique d'un gaz parfait . . . . .	9
22.2.4	Résumé des transformations . . . . .	10
22.3	Cycles: machines thermiques et réfrigérateurs . . . . .	10
22.4	Deuxième principe de la thermodynamique . . . . .	18
22.4.1	L'entropie . . . . .	18
22.4.2	Ordre et désordre . . . . .	21

Maintenant que nous connaissons un peu les bases de l'énergie thermique, de la température et de la chaleur, nous pouvons porter notre attention sur la **thermodynamique**, étude de l'énergie thermique, son transfert, sa transformation, sa dégradation et sa dispersion. Bien qu'elle soit née au début du 19<sup>ème</sup> siècle, la thermodynamique a évolué pour devenir une discipline de portée générale qui traite l'énergie et ses transformations. L'énergie est présente dans toutes les variations de positions, vitesses, masses, température, etc, et ses variations se déroulent dans le temps. Au fond, la thermodynamique étudie les variations et le déroulement des événements dans le temps, c'est-à-dire, en définitive, l'évolution de l'Univers.

La thermodynamique étudie le comportement thermique de la matière. Quand nous considérons une entité spécifique ou un ensemble d'entités, on l'appelle un *système*: une bouteille de gaz, un moteur à réaction ou une ferme pleine d'animaux. Tout ce qui ne fait pas partie du système est appelé *milieu extérieur* ou *environnement*. Un système peut interagir avec le milieu extérieur: il peut recevoir ou fournir de la chaleur à travers ses parois, comme il peut échanger un travail mécanique. D'un autre côté, un système peut être complètement isolé de son environnement; dans ce cas, pas d'échanges thermiques ni de travail.

## 22.1 Premier principe de la thermodynamique

La formulation la plus complète de la loi de conservation de l'énergie inclut toutes les formes d'énergie. Elle est connue comme le **1er Principe de la Thermodynamique**:

**L'énergie ne peut être ni créée ni détruite, mais seulement transférée d'un système à un autre ou transformée d'une forme en une autre.**

Quand une pomme de 1N tombe d'une hauteur de 10 m d'un arbre dans votre main, l'énergie potentielle gravitationnelle initiale de 10 J est transformée en 10 J d'énergie cinétique juste avant qu'elle ne s'arrête dans votre main (moins une petite partie transférée à l'air par frottement). Lorsque la pomme s'arrête dans votre main, les 10 J se répartissent sous forme d'énergie thermique entre la main et la pomme (en négligeant la petite énergie sonore), ce qui augmente légèrement leurs températures. Un météorite avec beaucoup plus d'énergie cinétique peut même fondre en entrant dans l'atmosphère. Mais à tout moment, l'énergie total est constante, sous toutes ses formes.

**Travail, chaleur et énergie interne** Considérons les particules d'un gaz parfait, masses ponctuelle sans interaction (énergie potentielle nulle). Elles n'ont aucune énergie cinétique de rotation ou de vibration; l'énergie interne  $U$  de ce gaz parfait contenant  $n$  moles de gaz est égale à la somme de toutes les énergies cinétiques désordonnées de translation des molécules qui le composent:  $U = \frac{3}{2}nRT$ . Ainsi  $U$  ne dépend que de la température  $T$ . (voir chapitre 19 pour plus de détail).

Nous savons déjà que la chaleur  $Q$  et le travail  $W$  correspondent à un transfert d'énergie par des moyens très spécifiques. La première application de ces idées fut la machine à vapeur, à laquelle on fournit de la chaleur et qui fournit du travail. Par conséquent, il parut naturel de considérer la chaleur fournie par l'environnement à un système comme positive et le travail effectué par un système sur l'environnement comme positif. Avec cette convention, le travail effectué par l'environnement sur le système est négatif. Si une quantité de chaleur est fournie au système, elle peut se manifester soit par une augmentation de son énergie interne soit par un travail exécuté par le système sur l'environnement ou les deux à la fois. Par conséquent, le premier Principe de la Thermodynamique permet d'écrire:

$$Q = W + \Delta U \quad (22.1)$$

et la variation de l'énergie interne du système est alors:

$$\Delta U = Q - W$$

Pour pouvoir effectuer des calculs en Thermodynamique, il est nécessaire d'exprimer le premier Principe à l'aide des différentielles: un accroissement infinitésimal de l'énergie interne d'un système,  $dU$ , se produit quand le système reçoit une quantité infinitésimale de chaleur  $dQ$  et une quantité infinitésimale de travail  $dW$ . Cela s'écrit:

$$dU = dQ - dW$$

Si des forces agissent sur un système, il est nécessaire de délimiter le système avant de commencer l'analyse (exactement comme nous avons fait en appliquant la conservation de la quantité de mouvement). Soit deux enceintes en contact (comme indiqué sur la figure 22.1) qui peuvent échanger une quantité de chaleur  $Q$  transférée d'une enceinte à haute température  $T_H$  à une autre à basse température  $T_L$ . Le système global formé de ces deux enceintes est isolé du reste de l'environnement. Comme il n'y a aucun travail effectué, l'énergie interne du système 1,  $U_1$ , diminue de  $Q$ , et celle du système 2,  $U_2$ , augmente de  $Q$  tandis que celle du système 3,  $U_3$ , ne change pas:  $\Delta U_3 = 0$ .

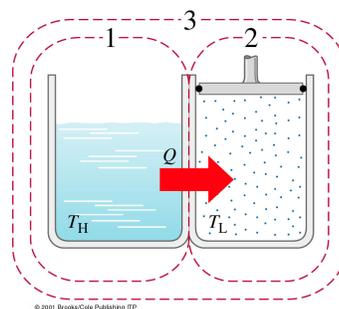


Figure 22.1: à cause de la nature action-réaction des interactions, lorsque des forces agissent, il est nécessaire de bien délimiter le système analysé.

Par définition, un système isolé ne peut échanger aucune quantité de chaleur ( $Q = 0$ ) et il ne peut effectuer aucun travail sur l'extérieur ou subir un travail ( $W = 0$ ). Il en

résulte alors que  $\Delta U = 0$ . Un autre énoncé équivalent du premier Principe est alors:

**L'énergie interne d'un système isolé peut-être transformée d'une forme d'énergie à une autre, mais elle est constante.**

L'énergie interne d'un système fini est finie. Si un travail est extrait de ce système, une quantité équivalente d'énergie doit lui être fournie, sinon l'énergie interne diminue et cela ne peut pas durer indéfiniment. Une *machine à mouvement perpétuel de première espèce* est celle qui produit plus de travail qu'elle ne reçoit d'énergie et qui continue ainsi indéfiniment. Une telle machine viole le premier principe de la Thermodynamique (c'est pour cela qu'elle est dite de 'première espèce') et ne peut pas exister.

## 22.2 Transformations

Une transformation survient quand certaines grandeurs mesurables ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) qui caractérisent un système changent. Un système peut changer de plusieurs façons, mais on identifie quatre transformations fondamentales:

- **isotherme**: transformation à température constante;
- **isobare**: transformation à pression constante;
- **isochore**: transformation à volume constant;
- **adiabatique**: aucune chaleur n'est transférée vers le système ou extraite du système ( $\Delta Q = 0$ ).

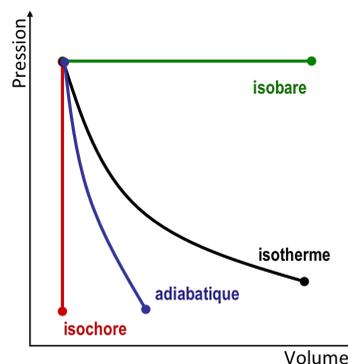


Figure 22.2: Les transformations d'un système représentées en fonction de la pression et du volume.

Soit un système thermodynamique effectuant une transformation d'un état A à un état B. Pour tracer l'évolution de A à B, il faut connaître  $P$ ,  $V$ ,  $T$  en chaque point de la transformation, i.e. le système doit être en équilibre. Mais à l'équilibre, rien ne bouge. Donc il faut que la transformation se fasse très lentement par rapport au temps de stabilisation du système. On parle de:

- **transformation réversible**: En suivant le chemin de A à B, on pourra rebrousser chemin en n'importe quel point et parcourir la même courbe en sens inverse. C'est une transformation **quasi-statique**, car elle doit se dérouler lentement, sans frottements ni turbulences. Par exemple, augmenter la pression de la glace à  $0^\circ\text{C}$  la fait

fondre, et un fil lesté s'enfonce pour traverser le bloc de glace. Derrière le fil, la glace se reforme lorsque la pression n'agit plus.<sup>1</sup>

- **transformation irréversible:** Rebrousser un chemin ne nous ramène pas à l'état initial.

**Travail et premier Principe** Exprimons maintenant le travail  $W$  dans l'équation 22.1 en fonction de grandeurs directement mesurables. Considérons un système qui change de volume sous une pression extérieure; il effectue donc un travail.

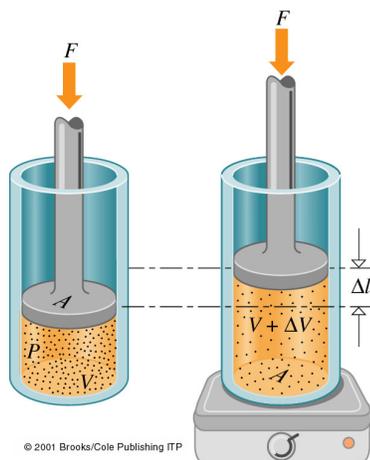


Figure 22.3: Un gaz enfermé dans un cylindre par un piston sans masse ni frottement. La force  $F$  constante est appliquée vers le bas et elle est égale à la pression fois la surface,  $P \cdot A$ . Lorsque le piston se déplace vers le bas, un travail est effectué sur le gaz.

Soit un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston de section  $A$  (comme sur la figure 22.3). En se dilatant, le gaz exerce une force  $F = P \cdot A$  qui pousse le piston. Le travail élémentaire  $dW_s$  effectué par le gaz pour déplacer le piston d'une distance  $d\vec{l}$  est:

$$dW_s = \vec{F} \cdot d\vec{l} = -(P \cdot A)(dl) = -P(A dl) = -P dV$$

Le travail effectué par le gaz en détente est au bénéfice du milieu extérieur: il correspond à une perte pour le gaz. Pour une variation de volume finie de  $V_i$  à  $V_f$ :

$$W_s = \int dW_s = - \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV \quad (22.2)$$

Si le volume augmente, alors  $W_s$  est négatif; ce travail correspond à une perte d'énergie pour le gaz. Si le volume diminue,  $W_s$  est positif; le travail est fourni par l'environnement au bénéfice du gaz qui gagne de l'énergie.

Selon le traitement qu'il subit, le système peut être transformé d'un état initial  $I$  à un état final  $F$ , en suivant divers chemins; chacun d'eux correspond à une valeur différente du travail effectué par le système (voir figure 22.4). Le travail effectué sur un système ou par un système dépend de la façon dont il est passé de son état initial à son état final. Le travail n'est pas une fonction de l'état; il ne reflète pas l'état du système. L'énergie interne  $U$  d'un système est une fonction unique de l'état du système. Bien que  $U$  ne dépende pas

<sup>1</sup>En toute rigueur, une transformation réversible est une notion théorique dont on peut s'approcher sans jamais l'atteindre. Par exemple, pour qu'une transformation isotherme soit réversible, le piston doit être sans masse et sans frottement; de plus, le volume doit varier très lentement et le gaz doit rester en équilibre et n'engendrer aucun mouvement organisé qui absorberait de l'énergie. Toute transformation qui entraîne des pertes par frottement est irréversible.

du chemin,  $W$  en dépend et le premier Principe implique que  $Q$  en dépend aussi. Les quatre diagrammes de la figure 22.4 montrent que le travail (qui correspond à l'aire sous le diagramme  $P - V$ ) dépend du chemin d'une transformation.

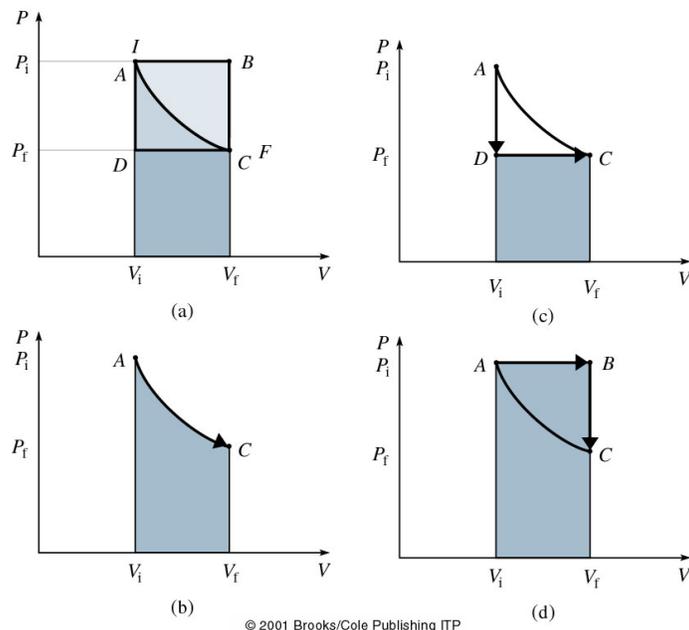


Figure 22.4: Un système (a) peut évoluer d'un état initial  $I$  à un état final  $F$  le long de plusieurs itinéraires différents, chacun correspondant à une valeur différente du travail effectué par le système. Les figures (b), (c) et (d) représentent des transformations différentes, les aires, et par conséquent, les quantités de travail correspondantes.

### 22.2.1 Transformations isothermes

Soit un cylindre contenant un gaz parfait qui se détend de façon isotherme (figure 22.5). Supposons que le cylindre soit fait d'une matière qui conduit très bien la chaleur, avec des parois minces et entouré d'un bain à température constante (*réservoir thermique*). Si le gaz se détend très lentement, il déplace le piston et la chaleur entre dans le système à un rythme tel que le gaz reste à une température constante. En général, un gaz qui se détend effectue un travail sur la paroi mobile du récipient, e.g. un piston. Quand une molécule vient rebondir sur une paroi qui recule, sa vitesse finale sera inférieure à sa vitesse avant la collision. La diminution de l'énergie cinétique de la molécule équivaut à un travail effectué par le piston. Ce travail est donc fait aux dépens de l'énergie interne. Ainsi, à moins que la chaleur ne soit fournie au gaz, sa température diminue.

**Dans une détente isotherme d'un gaz parfait,  $U$  dépend seulement de l'énergie cinétique de translation. L'énergie cinétique de translation dépend de  $T$  qui est constante; alors  $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$  et  $Q = W$ : le travail effectué par le gaz est fourni par le réservoir de chaleur.**

La figure 22.6(a) illustre le diagramme d'un gaz parfait évoluant le long d'un isotherme en partant d'un point  $A$  pour arriver au point  $C$ . Notons que de  $A$  à  $D$  la température passe de  $T_B$  à une température plus haute  $T_H$ , en traversant plusieurs isothermes sur son chemin. Comme  $P = nRT/V = \text{constante}/V$  (transformation isotherme,  $T = \text{constante}$ ), les isothermes sont des hyperboles.

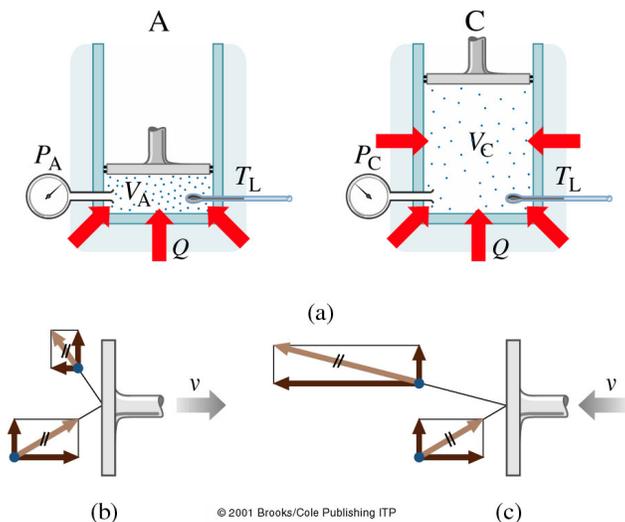


Figure 22.5: (a) Un gaz en détente isotherme d'un état  $A$  à un état  $C$ . Comme de la chaleur entre dans le système, le piston monte et la pression diminue. (b) Quand les molécules rebondissent sur le piston qui recule, elles perdent de la quantité de mouvement, donc de l'énergie cinétique. (c) Par contre quand elles rebondissent sur un piston qui avance, elles gagnent de la quantité de mouvement, donc de l'énergie cinétique.

Considérons le travail effectué par un gaz parfait subissant une détente isotherme. L'aire sous la courbe de la figure 22.6(b) correspond au travail total de cette transformation (selon l'équation 22.2). Puisque  $P = nRT/V$ , l'équation 22.2 nous donne:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

et à  $T$  constante:

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

où  $W = Q$ .

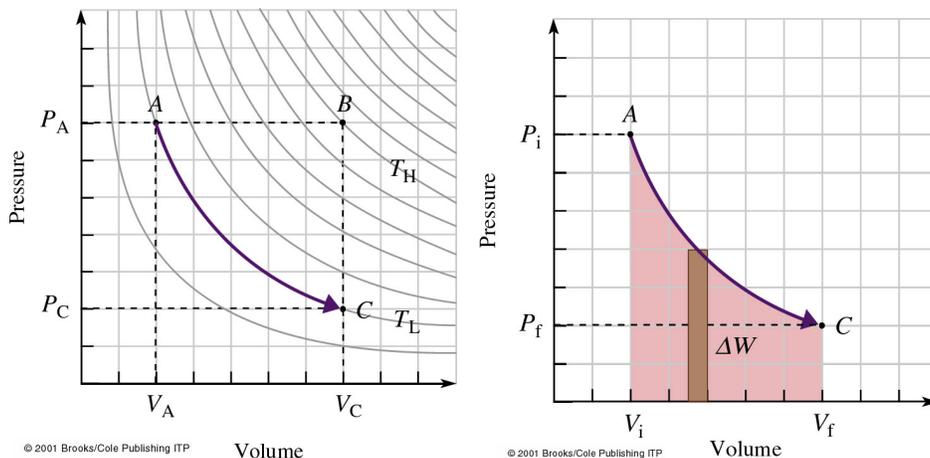


Figure 22.6: (a) Détente isotherme d'un gaz. (b) L'aire sous la courbe de  $P$  en fonction de  $V$  est égale au travail effectué par le système.

### 22.2.2 Transformations isochore et isobare

Retournons maintenant sur la figure 22.6(a); on peut aller de  $A$  à  $C$  en suivant le chemin  $ABC$ . Cette transformation se compose de:

- un processus isovolumique  $AB$  ( $V = \text{constante}$ );  $W_{AB} = 0$  puisque  $\Delta V = 0$ .
- un processus isobar  $BC$  ( $P = \text{constante}$ );  $W_{BC} = -\int_{V_i}^{V_f} P dV = -P_C(V_C - V_A) = -P_C\Delta V$ .

Alors pour aller du point  $A$  au point  $C$  selon le trajet  $ADC$ , le travail vaut:

$$W_{AC} = W_{AB} + W_{BC} = -P_C\Delta V = -\frac{nRT}{V_C}(V_C - V_A)$$

ce qui n'est par le même travail que celui obtenue en suivant l'isotherme  $AC$ . Nous retrouvons alors la conclusion que:

**Le travail effectué sur un système ou par un système dépend de la façon dont il passe de l'état initial à l'état final: ce n'est pas une variable d'état.**

**Exemple 22.2.1.** On fait bouillir 1 kg d'eau tel que toute l'eau se transforme en vapeur à 100°C à pression atmosphérique constante. Déterminez (a) le travail accompli et (b) la variation d'énergie interne.

#### Solution

(a) Le volume de 1 kg d'eau à 100°C équivaut à 1 litre = 0.001 m<sup>3</sup>. Le volume de 1 kg de vapeur à 100°C vaut 1.67 m<sup>3</sup>. Le travail accompli s'écrit alors:

$$W = -P(V_f - V_i) = -1.69 \times 10^5 \text{ J}$$

(b) La chaleur requise pour évaporer 1.0 kg d'eau à 100°C vaut  $Q = 22.6 \times 10^5 \text{ J}$  (voir figure 21.5). D'après la première loi de la thermodynamique:

$$\Delta U = Q + W = 22.6 \times 10^5 \text{ J} - 1.7 \times 10^5 \text{ J} = 20.9 \times 10^5 \text{ J}$$

Seulement 7.5% de la chaleur fournie sert à effectuer du travail; les 92.5% restants augmentent l'énergie interne de l'eau (essentiellement utilisée pour la transition de phase).

**Capacité calorifique molaire à volume constant** Soit  $n$  moles d'un gaz parfait à pression  $P$  et à température  $T$  confinées dans un volume  $V$  constant. Si on ajoute une quantité de chaleur  $Q_V$ , la température et la pression augmentent de  $\Delta T$  et de  $\Delta P$  respectivement. D'après la 1ère loi de la thermodynamique:

$$\Delta U = Q_V + W = nC_V\Delta T + W$$

Mais  $\Delta V = 0 \rightarrow W = 0$ , ce qui veut dire qu'aucun travail n'est effectué et la chaleur ajoutée sert entièrement à accroître l'énergie interne, d'où:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

L'énergie interne d'un gaz monoatomique parfait est  $U = (3/2) nRT$ , donc  $\Delta U = (3/2) nR\Delta T$ . On obtient ainsi:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{1}{n} \frac{(3/2) nR\Delta T}{\Delta T} = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

On peut dès lors réécrire l'équation de l'énergie interne d'un gaz parfait en remplaçant  $3/2R$  par  $C_V$ :

$$U = \frac{3}{2}nRT = nC_V T \quad \text{et} \quad \Delta U = nC_V \Delta T$$

Cette expression est valable pour tous les gaz parfaits monoatomiques, diatomiques et polyatomiques à condition de prendre la valeur appropriée de  $C_V$ .

**Capacité calorifique molaire à pression constante** Supposons que la température d'un gaz parfait est élevée de la même quantité  $\Delta T$  que précédemment, mais le transfert de chaleur  $Q_P$  se fait cette fois-ci à pression constante. Par définition, la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de  $n$  moles de  $\Delta T$  degrés est:

$$Q_P = nC_P \Delta T$$

D'après le premier principe de la thermodynamique:

$$\Delta U = Q_P + W$$

Ici, en plus d'augmenter l'énergie interne, la chaleur ajoutée effectue également du travail, soit (pour un gaz parfait):

$$W = -P \Delta V = -P \frac{nR\Delta T}{P}$$

On a aussi:

$$\Delta U = nC_V \Delta T \quad \text{et} \quad Q_P = nC_P \Delta T$$

ce qui donne finalement:

$$nC_V \Delta T = nC_P \Delta T - nR\Delta T \Rightarrow$$

$$C_P = C_V + R$$

$C_P$  aura une valeur supérieure à celle de  $C_V$  d'environ  $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ .

**Equipartition de l'énergie** Les molécules monoatomiques, qui sont essentiellement ponctuelles et qui ne peuvent avoir qu'une faible énergie de rotation inertielle autour d'un axe, peuvent seulement stocker de l'énergie dans des mouvements de translation. Par contre les molécules diatomiques et polyatomiques peuvent en stocker dans leurs rotations ou vibrations.

Pour tenir compte de ces possibilités d'une manière quantitative, on utilise le théorème de l'équipartition de l'énergie: chaque molécule a un certain nombre de degrés de liberté,  $f$ , qui sont des moyens indépendants pour une molécule d'acquérir de l'énergie interne. Chaque degré de liberté actif d'un système possède en moyenne une énergie interne de  $(1/2)k_B T$  par molécule (ou  $(1/2)RT$  par mole). Dans ce contexte, l'énergie interne dans la dérivation de la capacité calorifique molaire à volume constant aurait dû s'écrire  $U = \frac{f}{2}nRT$ . Pour les molécules monoatomiques,  $f = 3$ .

La capacité calorifique molaire augmente avec le nombre d'atomes par molécules. L'énergie interne comprend d'autres formes d'énergie en plus de l'énergie cinétique de translation ; une molécule diatomique peut effectuer un mouvement de rotation autour de 2 axes différents. On peut encore améliorer l'accord entre l'expérience et la théorie en tenant compte des oscillations des atomes ; par exemple dans un gaz diatomique, les 2 atomes dans la molécule d'oxygène peuvent osciller l'un vers l'autre, la liaison interatomique se comportant comme un ressort.

### 22.2.3 Transformation adiabatique d'un gaz parfait

Dans une transformation adiabatique il n'y a aucun transfert de chaleur à travers la surface qui limite le système. Ceci se produit dans le cas d'un processus très lent dans un système extrêmement bien isolé ou d'un processus se déroulant avec une telle rapidité que la chaleur dont la propagation se fait lentement n'a ni le temps d'entrer ni celui de sortir. Les transformations adiabatiques sont importantes dans beaucoup de situations, comme par exemple le moteur à combustion interne.

Considérons un gaz parfait, enfermé dans un cylindre fermé avec un piston, le tout étant thermiquement isolé de façon qu'aucune chaleur ne peut y entrer ou sortir. Toute transformation qui a lieu à son intérieur sera donc adiabatique, réversible ou non, selon la façon dont il est exécuté. Supposons qu'il soit réversible et adiabatique, c'est-à-dire que l'évolution est lente, permettant d'avoir l'équilibre à tout moment. Si on comprime le gaz ( $W < 0$ ),  $U$  doit augmenter car le travail effectué sur le gaz se transforme en énergie interne ( $\Delta U = -W$ ); la température doit donc augmenter. Alors le produit  $PV$  qui est égal à  $nRT$  n'est plus constant. La courbe qui correspond à cette transformation dans le plan  $PV$  est une courbe adiabatique et elle a partout une pente plus grande que celle de l'isotherme. Il en est ainsi car en réduisant le volume, la température augmente, entraînant une variation de pression plus grande que si  $T$  était constante. Par contre si le gaz se détend adiabatiquement, il se refroidit entraînant une variation de pression plus faible que dans la transformation isotherme.

Dans le cas d'une transformation isotherme, le gaz obéit à la loi de Boyle-Mariotte:  $PV = \text{constante}$ . Dans le cas d'une transformation adiabatique (où  $T$  change),  $P$  diminue plus rapidement avec l'augmentation de  $V$  et on trouve expérimentalement que:

$$PV^\gamma = \text{constante} \quad (22.3)$$

où  $\gamma$  est une constante qui vaut  $\frac{5}{3} \approx 1.67$  pour les gaz monoatomiques,  $\frac{7}{5} \approx 1.4$  pour les gaz diatomiques et  $\approx 1.3$  pour les gaz polyatomiques.

On peut montrer théoriquement (nous ne le ferons pas ici) que  $\gamma$  est le rapport de la capacité calorifique du gaz à pression constante à la capacité calorifique à volume constante;  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ .

**Exemple 22.2.2.** On laisse un gaz parfait monoatomique se dilater lentement jusqu'à ce que sa pression soit exactement la moitié de sa valeur initiale. Par quel facteur son volume varie-t-il s'il s'agit d'un processus (a) adiabatique ou (b) isotherme ?

#### Solution

(a) D'après l'équation 22.3:  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$ . Nous pouvons calculer

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{(5/2)R}{(3/2)R} = \frac{5}{3}$$

Alors  $\frac{V_2}{V_1} = 2^{3/5} = 1.52$ .

(b) Isotherme signifie que  $T_1 = T_2$ , alors conformément à la loi des gaz parfaits  $P_1V_1 = P_2V_2$ . Il en résulte que:  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} = 2$ .

### 22.2.4 Résumé des transformations

Pour tous les chemins:

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T$$

Plus spécifiquement, selon la figure 22.7:

Chemin	Quantité constante	Type de processus	Résultats spéciaux
1	$P$	Isobare	$Q = nC_P \Delta T$ ; $W = -P \Delta V$
2	$T$	Isotherme	$Q = -W = nRT \ln(V_f/V_i)$ ; $\Delta U = 0$
3	$PV^\gamma$ , $TV^{(\gamma-1)}$	Adiabatique	$Q = 0$ ; $W = \Delta U$
4	$V$	Isochore	$Q = \Delta U = nC_V \Delta T$ ; $W = 0$

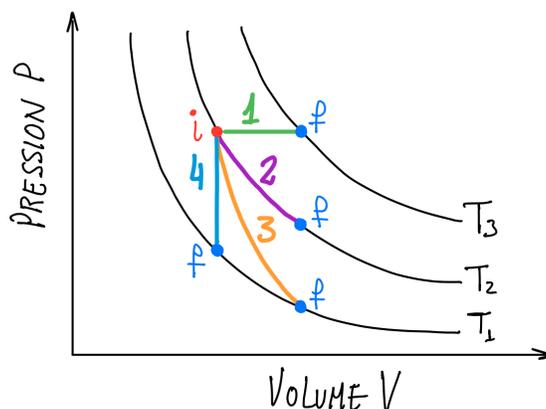


Figure 22.7: Diagramme récapitulatif des transformations

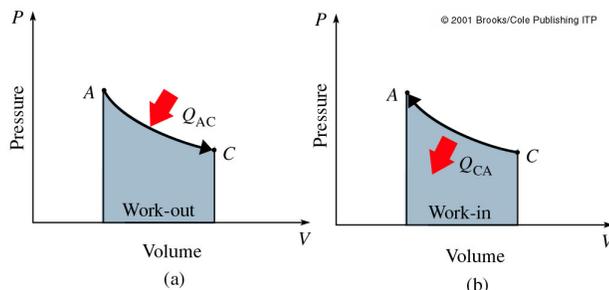
## 22.3 Cycles: machines thermiques et réfrigérateurs

Dans ce qui suit, nous ne considérons que des transformations réversibles et nous voulons que le système revienne à son état initial après les transformations:  $\Delta U = 0$ . Le diagramme dans le plan  $P - V$  représente alors un cycle. Le cas le plus simple consiste à enfermer un gaz parfait dans un cylindre fermé par un piston, placer le piston en contact avec un bain à température constante (i.e. isotherme) et le détendre (figure 22.8).

Le travail effectué par le gaz est  $W_{AC} < 0$ , et il correspond à l'aire sous la courbe  $AC$ .  $\Delta T = 0$  implique que  $\Delta U = 0$  et par conséquent  $Q_{AC} > 0$ .

En revenant au point  $A$  en suivant le même isotherme en sens inverse, le système revient à son état initial. Le gaz reçoit du travail et fournit de la chaleur, tels que  $W_{AC} = -W_{CA}$  et  $Q_{AC} = -Q_{CA}$ . Le travail total à la fin du cycle, représenté par l'aire à l'intérieur de la courbe fermée  $ACA$  dans le diagramme  $P - V$ , est nul:  $W_{AC} + W_{CA} = 0$

Figure 22.8: (a) Diagramme  $PV$  pour une détente isotherme, pendant laquelle une quantité de chaleur  $Q_{AC}$  entre dans le système en évoluant de  $A$  à  $C$ . (b) Pendant la compression isotherme inverse, le système retourne à  $A$  restituant la même quantité de chaleur.

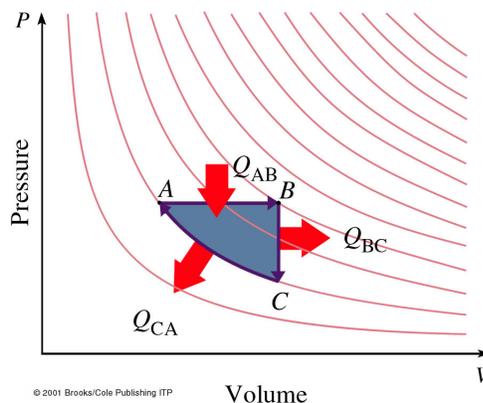


Le cycle de la figure 22.9 correspond à un travail effectué par le gaz; notez que l'aire du cycle est non-nulle. Analysons ce cycle:

- $A \rightarrow B$ : un travail est produit par le gaz ( $W < 0$ ) car son volume augmente ( $V_B > V_A$ ). Sa température augmente (on passe d'une isotherme à une isotherme de température plus élevée), alors son énergie interne  $U$  augmente aussi.  $Q_{AB}$  doit donc être positif: une quantité de chaleur  $Q_{AB}$  entre dans le système.
- $B \rightarrow C$ : aucun travail n'est effectué et la température diminue, donc  $U$  diminue et une quantité de chaleur  $Q_{BC}$  est cédée par le système.
- $C \rightarrow A$ : le long de l'isotherme ( $\Delta U = 0$ ) le gaz est comprimé ( $V_C > V_A$ ) et un travail positif ( $W > 0$ ) est effectué sur le système qui doit être compensé par une perte de chaleur correspondante  $Q_{CA}$ .

Sur le parcours fermé  $ABCA$  on doit avoir  $\Delta U_{ABCA} = 0$ , le travail total effectué par le système est égal à la chaleur totale reçue. Ce cycle représente le fonctionnement d'un moteur thermique.

Figure 22.9: Un cycle correspondant à un travail effectué par le système. Le travail reçu par le système pendant la compression de  $C$  à  $A$  est négatif.



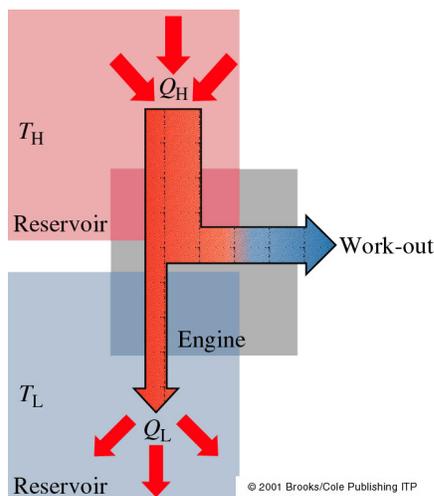
**Moteurs thermiques** Un moteur thermique est un dispositif cyclique qui convertit l'énergie thermique en travail qu'il cède à l'extérieur. On utilise un fluide qui permet de

transférer la chaleur et qui subit des processus de détente et de compression. Pour un processus cyclique qui ramène le fluide dans son état initial:

$$U_f - U_i = \Delta U = 0 \Rightarrow Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

Le moteur travaille entre un réservoir à haute température,  $T_H$ , et un réservoir à basse température,  $T_L$ . Une quantité de chaleur  $Q_H$  est fournie dans le système et une quantité de chaleur  $Q_L < 0$  est cédée par le système. La chaleur nette absorbée par cycle est  $Q = Q_H + Q_L$  et le travail fourni par la machine:  $W = -Q$ . L'expérience montre qu'il est impossible de transformer toute la chaleur reçue  $Q_H$  en travail;  $Q_L$  n'est jamais nul.

Figure 22.10: Représentation schématique d'un moteur thermique fonctionnant entre une source chaude et une source froide. Une quantité de chaleur  $Q_H$  entre dans le moteur et une quantité inférieure  $Q_L$  en sort et le moteur exécute un travail. L'énergie entrante est égale à l'énergie totale sortante.



Un moteur thermique 'idéal' (qui ne correspond à aucun moteur réalisable mais qui nous aide à étudier les moteurs thermiques) est le **cycle de Carnot**, fonctionnant selon un cycle réversible (figure 22.11). Le moteur de Carnot est un simple cylindre fermé par un piston qui contient un gaz qu'on amène alternativement en contact avec un réservoir thermique à haute température (vapeur) puis avec un réservoir thermique dans lequel la chaleur est rejetée (eau de refroidissement). Ce cycle consiste en une suite de quatre étapes:

- $A \rightarrow B$ : détente isotherme.  $\Delta U = 0$ ,  $W < 0$  donc  $Q > 0$ ; le gaz reçoit une quantité de chaleur  $Q_H$  à haute température  $T_H$ .
- $B \rightarrow C$ : détente adiabatique ( $P$ ,  $V$ ,  $T$  non-constants).  $Q = 0$ ,  $W = \Delta U < 0$ .
- $C \rightarrow D$ : compression isotherme.  $\Delta U = 0$ ,  $W > 0$  donc  $Q < 0$ ; le gaz rejette une quantité de chaleur  $Q_L$ .
- $D \rightarrow A$ : compression adiabatique.  $Q = 0$ ,  $W = \Delta U > 0$ .

La partie  $ABC$  représente la détente: c'est la course motrice, car le gaz effectue un travail positif sur le milieu extérieur. Sur la partie  $CDA$  du cycle, le gaz est comprimé par une force extérieure et il rejette une quantité de chaleur. En total, un travail est fourni par le moteur, égal à la surface comprise dans le graphe.

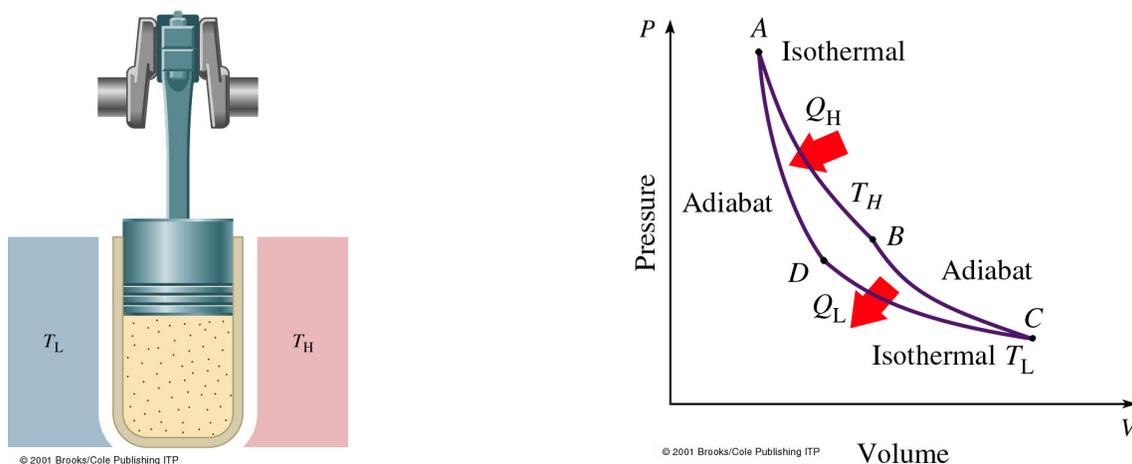


Figure 22.11: À gauche: une machine (ou moteur) de Carnot consiste en un cylindre fermé par un piston et contenant un gaz. Le dispositif est amené en contact successivement avec un réservoir de haute température et avec un réservoir de basse température. À droite: diagramme  $PV$  des quatre étapes réversibles du cycle de Carnot.

**Rendement d'une machine thermique** La raison pour laquelle le moteur de Carnot est si important est qu'il représente un dispositif idéal avec la meilleure efficacité possible. Son rendement est la limite supérieure du rendement de tout moteur thermique réel. D'une manière générale, on définit le rendement énergétique  $r$  d'une transformation comme:

$$r = \frac{\text{énergie disponible sortante}}{\text{énergie entrante}} = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie fournie}}$$

Cette expression est applicable à tout moteur thermique, qu'il soit réel ou théorique. Dans le cas d'un moteur thermique cyclique idéal (sans frottement ni perte), le premier Principe de la Thermodynamique implique que  $W = Q_H$  (entrante)  $- Q_L$  (sortante). Alors:

$$r = \frac{W}{Q_e} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

où  $Q_H$  et  $Q_L$  sont toutes les deux positives.

Les moteurs réels dissipent de l'énergie par frottement et perdent une quantité appréciable d'énergie à l'environnement par convection, conduction et radiation. Par exemple, le rendement pour le moteur d'une voiture est en théorie 55% mais en réalité 35%. Pour une centrale thermique le rendement théorique est 40% et le rendement réel est 30%.

Calculons maintenant le rendement d'un cycle de transformation réversible sur une mole d'un gaz parfait. Pour les deux isothermes, calculons le rapport  $Q_L/Q_H$  (puisque  $r = 1 - Q_L/Q_H$ ). Alors pour les transformations isothermes (voir sous-section 22.2.4 et figure 22.11):

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{RT_L \ln(V_C/V_D)}{RT_H \ln(V_B/V_A)} = \frac{T_L}{T_H} \Rightarrow$$

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H} \quad (22.4)$$

Pour les deux transformations adiabatiques, nous avons:

$$T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_L V_D^{\gamma-1} = T_H V_A^{\gamma-1}$$

d'où on prend:

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

En combinant les équations précédentes:

$$r = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Il ne faut pas oublier que les températures sont ici des températures absolues. Ce résultat est valable pour tout moteur réversible idéal. Un moteur parfait,  $r = 1$ , demande que  $Q_L = 0$ , ce qui impose que  $T_L = 0$  K ou  $T_H \rightarrow \infty$ , conditions impossibles à réaliser.

**Exemple 22.3.1.** Quel est le rendement le plus élevé possible pour une machine à vapeur opérant entre  $200^\circ\text{C}$  et  $27.0^\circ\text{C}$ ?

**Solution** Le rendement le plus élevé possible (sans pertes) pour une machine à vapeur opérant entre  $200^\circ\text{C}$  et  $27.0^\circ\text{C}$  est:

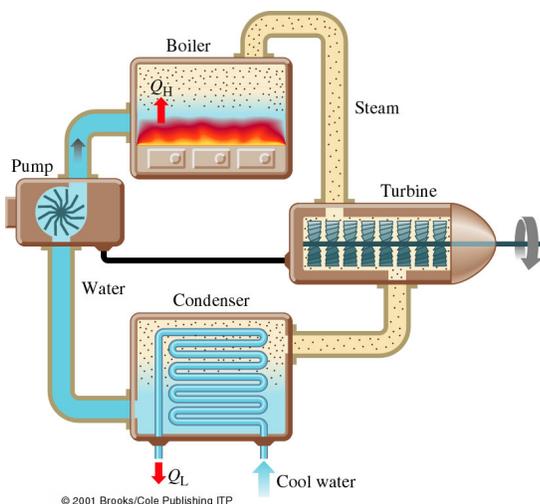
$$r = 1 - \frac{300 \text{ K}}{473 \text{ K}} = 1 - 0.634 = 36.5\%$$

Dans la pratique, les pertes réduisent cette valeur d'un tiers environ.

Une centrale thermique moderne utilise de la vapeur chauffée à environ  $500^\circ\text{C}$ . Cette vapeur à haute pression se détend dans une turbine, frappe et pousse ses lames pour la faire tourner. La turbine propulse un générateur électrique de haute tension.

Une grande différence de pression est maintenue à travers la turbine en condensant la vapeur. La vapeur est expulsée vers un condensateur froid à  $373$  K. Le rendement théorique vaut 53% bien que les pertes thermiques (en fumée par exemple) le réduisent à environ 40%.

Figure 22.12: Une central électrique thermique moderne. La vapeur agit sur la turbine, lui transférant de l'énergie. La turbine propulse un générateur électrique de haute tension. Une grande différence de pression est maintenue à travers la turbine en condensant la vapeur. La vapeur retourne à l'état liquide dans le condenseur (la source froide). L'eau qui circule dans le système est très pure et le système est scellé.



**Exemple 22.3.2.** Soit 0.2 moles d'un gaz diatomique parfait ( $\gamma = 1.40$ ) effectuant un cycle de Carnot (comme à la figure 22.11) entre les températures  $227^\circ\text{C}$  et  $27^\circ\text{C}$ . La pression initiale vaut  $P_A = 10.0 \times 10^5$  Pa et, pendant le cycle d'expansion isotherme à

haute température, le volume double.

- Trouvez la pression, le volume et la température en chacun des points  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ .
- Trouvez  $Q$ ,  $W$  et  $\Delta U$  pour chacune des quatre étapes du cycle.
- Déterminez le rendement à l'aide des résultats précédents.
- Comparez ce rendement au rendement maximum possible.

### Solution

(a) Commençons par convertir les températures en Kelvin:  $T_H = 500$  K et  $T_L = 300$  K.

- En A:** Avec l'équation des gaz parfaits, on obtient:

$$V_A = \frac{nRT_H}{P_A} = 8.31 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

- En B:** Le volume double pendant l'expansion isotherme  $A \rightarrow B$ , ainsi:

$$V_B = 2V_A = 16.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

On a aussi que  $P_A V_A = P_B V_B$ . Ainsi:

$$P_B = \frac{P_A V_A}{V_B} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- En C:** Pendant la dilatation adiabatique  $B \rightarrow C$ ,  $T_H V_B^{\gamma-1} = \text{constante}$ , d'où on peut calculer  $V_C = 59.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ . Utilisant l'équation des gaz parfaits:  $P_C = nRT_L/V_C = 0.837 \times 10^5 \text{ Pa}$ .
- En D:** Pendant la compression adiabatique  $D \rightarrow A$ ,  $T_H V_B^{\gamma-1} = \text{constante}$ , d'où on peut calculer  $V_D = 29.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ . Utilisant l'équation des gaz parfaits:  $P_D = nRT_L/V_D = 1.67 \times 10^5 \text{ Pa}$ .

(b)

- Pendant l'expansion isotherme  $A \rightarrow B$ ,**  $\Delta U_{AB} = 0$ . Alors:  $W_{AB} = -Q_H = -nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} = -576 \text{ J}$ .
- Pendant l'expansion adiabatique  $B \rightarrow C$ ,**  $Q_{BC} = 0$  et  $\Delta U_{BC} = W_{BC}$ , Avec  $C_V = 20.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ :  $W_{BC} = \Delta U_{BC} = nC_V(T_L - T_H) = -832 \text{ J}$ .
- Pendant la compression isotherme  $C \rightarrow D$ ,**  $\Delta U_{CD} = 0$ . Pour trouver  $W_{CD} = -Q_L$ , on utilise la relation pour les transformations isothermes:  $W_{CD} = -Q_L = -nRT_L \ln \frac{V_D}{V_C} = 346 \text{ J}$ .
- Enfin, **pendant la compression adiabatique  $D \rightarrow A$ ,**  $Q_{DA} = 0$  et  $\Delta U_{DA} = W_{DA} = nC_V(T_H - T_L) = 832 \text{ J}$ .

En résumé on trouve:

Processus	$Q$	$W$	$\Delta U$
$A \rightarrow B$ - isotherme	576 J	-576 J	0
$B \rightarrow C$ - adiabatique	0	-832 J	-832 J
$C \rightarrow D$ - isotherme	-346 J	346 J	0
$D \rightarrow A$ - adiabatique	0	-832 J	-832 J
Total	230 J	-230 J	0

Pour le cycle entier, on trouve bien que  $Q = -W$  et  $\Delta U = 0$ . On voit aussi que les quantités de travail dans les deux transformations adiabatiques sont égales mais de signes opposés, ce qui doit toujours être ainsi.

(c) Le rendement est:

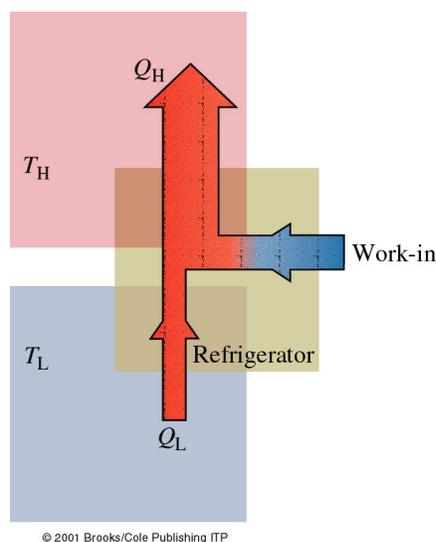
$$r = \frac{W}{Q_H} = \frac{230 \text{ J}}{576 \text{ J}} = 0.4 = 40\%$$

(d) Le rendement maximum est donné par:

$$r = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 40\%$$

**Réfrigérateurs et climatiseurs** Une machine à produire du froid (un réfrigérateur) fait le contraire par rapport à une machine thermique, comme montré sur la figure 22.13: elle reçoit un travail mécanique  $W$  qu'elle utilise pour pomper une petite quantité d'énergie thermique  $Q_L$  d'une source froide et céder une quantité de chaleur plus grande  $Q_H = Q_L + W$  à un réservoir plus chaud. Si on refroidit une pièce, on a un climatiseur.

Figure 22.13: Représentation schématique d'une machine frigorifique. Elle prend une quantité de chaleur  $Q_L$  d'une région de basse température et expulse une quantité de chaleur  $Q_H$  vers une région de haute température, au prix d'une certaine quantité de travail absorbé.



Le travail fourni par le moteur est:  $W = Q = Q_H - Q_L$  (car  $\Delta U = 0$ ). Le *coefficient de performance*  $\eta$  est le rapport de la quantité de chaleur enlevée à la source froide au travail effectué pour l'extraire:

$$\eta = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{|Q_H - Q_L|}$$

Plus  $\eta$  est grand, plus la machine de réfrigération est efficace et une valeur de l'ordre de cinq est courante.

La meilleure performance est celle d'une machine de Carnot opérant en sens inverse. On peut réécrire l'équation ci-dessus avec les températures et on obtient ainsi le coefficient de performance d'un système idéal, soit:

$$\eta_c = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

**Il faut toujours fournir du travail pour transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude.**

---

**Exemple 22.3.3.**

- a) Déterminez le meilleur coefficient de performance possible d'un climatiseur maintenant une pièce à 21°C, quand la température extérieure est 36°C. Supposons que la chaleur qui pénètre dans la pièce en 1 heure est de 5.0 MJ.
- b) La machine rejette la chaleur qu'elle engendre pendant qu'elle fonctionne vers l'extérieur de la pièce à l'aide d'un ventilateur. Quel travail doit effectuer ce climatiseur pour maintenir la température de la pièce?
- c) Quelle est la quantité de chaleur totale rejetée vers l'extérieur par heure?

**Solution**

- (a)  $\eta_c = T_L / (T_H - T_L) = 294 \text{ K} / (309 \text{ K} - 294 \text{ K}) = 19.6$
- (b) La quantité de chaleur horaire est la chaleur  $Q_L$  qui entre dans le climatiseur à basse température. Le travail qui doit être effectué par heure pour évacuer  $Q_L$  est:

$$W = \frac{Q_L}{\eta_c} = \frac{5.0 \text{ MJ}}{19.6} = 0.26 \text{ MJ}$$

Ainsi pour extraire 5.0 MJ, cette machine n'effectue qu'un travail de 0.26 MJ.

- (c) Dans cette transformation, les 0.26 MJ sont convertis en énergie thermique, rejetée vers l'extérieur. Nous avons donc:  $Q_H = Q_L + W = 5.0 \text{ MJ} + 0.26 \text{ MJ} = 5.3 \text{ MJ}$ , qui est égale à la chaleur totale rejetée vers l'extérieur.
- 

**Pompe à chaleur** Si on inverse le climatiseur pour refroidir l'extérieur, quelle que soit sa température, et rejeter la chaleur dans la pièce, on a un système de chauffage: un tel dispositif réversible est appelé pompe à chaleur. En prenant comme source froide une rivière ou un lac  $T = 277 \text{ K}$  et comme source chaude un bâtiment que l'on veut chauffer à 293 K, il faut fournir un travail  $W$  pour pomper de la chaleur de la source froide vers le site chaud. Supposons que l'on dispose de  $W$  Joules sous forme électrique. On pourrait les convertir directement en chaleur dans un radiateur électrique (rendement 100%) prenant  $W$  Joules en chaleur.

Mais la pompe thermique permet d'obtenir plus: en effet elle permet de restituer  $Q_H$  à la source chaude. Comme ça:

$$r = \frac{W}{Q_H} \Rightarrow Q_H = \frac{W}{r} \quad \text{et} \quad r = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 0.055$$

pour notre exemple. D'ici on trouve:  $Q_H = W / 0.055 = 18 \cdot W$ . On a un gain d'un facteur 18! Même si la machine n'est pas parfaite, le gain reste appréciable.

---

## 22.4 Deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique a été introduit en physique sous la forme d'un énoncé plutôt banal sur l'écoulement de la chaleur. Mais il a évolué pour devenir un principe de grande importance, aussi universel que le premier et peut-être plus.

Le germe de l'idée était déjà présent quand les scientifiques comprirent à partir d'innombrables observations que: **La chaleur s'écoule spontanément d'un corps de haute température à un corps de basse température. D'elle-même, la chaleur ne s'écoule jamais d'un corps froid à un corps chaud.** C'est l'un de plusieurs énoncés différents mais équivalents du deuxième Principe. L'énoncé suivant, connu comme **l'énoncé de Kelvin**, stipule qu'il est impossible de concevoir une machine cyclique qui produise un travail en soutirant de la chaleur à un réservoir plus chaud sans en rejeter une partie à un réservoir plus froid.

**Il n'existe aucun processus cyclique ayant pour seul résultat de transformer entièrement en travail, une quantité de chaleur  $Q$  provenant d'une source à température unique (de telle manière que  $W = Q$ ).**

On n'a pas non plus trouvé le moyen de fabriquer un réfrigérateur parfait, d'où la **formulation de Clausius**:

**Il ne peut y avoir de processus cyclique dont le résultat consiste à libérer la chaleur produite par un système à une température donnée pour en transmettre une quantité égale à un second système de température plus élevée.**

Cet énoncé dit que la chaleur ne se propage pas spontanément d'un objet froid à un objet chaud. Pour produire du travail, une machine thermique doit recevoir de la chaleur d'une source chaude et en céder à un réservoir froid. On peut montrer que ces deux énoncés (de Kelvin et de Clausius) qui traitent des cas spécifiques sont équivalents.

Pour montrer ça, référons-nous à la figure 22.14 qui représente un moteur réversible ordinaire tournant dans le sens inverse, couplé à une hypothétique machine violant l'énoncé de Kelvin. Cette dernière convertit une quantité de chaleur ( $Q_{HK}$ ) directement en travail, qui actionne une machine ordinaire, comme un réfrigérateur. Celui-ci, à son tour, rejette une chaleur ( $Q_{HO}$ ), dont une partie peut re-circuler en sens inverse vers la machine violant l'énoncé de Kelvin. L'effet total de ce système combiné est de prendre de la chaleur à la source de basse température et la rejeter au réservoir de haute température, en violation directe de l'énoncé de Clausius. Ainsi, si une machine violant l'énoncé de Kelvin était possible, elle pourrait être employée pour concevoir une machine violant l'énoncé de Clausius.

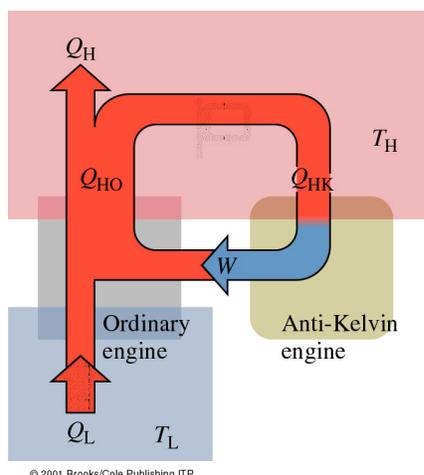
### 22.4.1 L'entropie

Un grand nombre de processus ne se produisent pas naturellement même s'ils ne contredisent pas le premier principe de la Thermodynamique.

Considérons quelques processus thermiques naturels: Pourquoi une cuillère placée dans un thé chaud se réchauffe-t-elle? Pourquoi ne se refroidi-t-elle pas pendant que le thé se réchauffe (l'énergie serait aussi conservée)? Pourquoi la température d'un bloc de métal augmente au moment de sa chute d'une certaine hauteur sur le sol? Pourquoi ce même bloc chauffé sur une plaque électrique, ne saute-t-il pas au plafond?

En fait tous les processus thermiques naturels sont irréversibles et correspondent à des transformations spontanées d'un système; il n'est pas possible d'effectuer la transformation en sens inverse. Ils sont constitués d'une suite d'états hors équilibres sauf l'état final qui est

Figure 22.14: Si une machine violant l'énoncé de Kelvin existait, elle pourrait être couplée à une machine ordinaire et l'ensemble violerait l'énoncé de Clausius du deuxième Principe. Elle pourrait alors absorber une chaleur  $Q_L$  puis la rejeter à la source chaude et ne rien faire d'autre.



plus désordonné que l'état initial. *C'est pour tenir compte de cela qu'il fallait l'énoncé plus général de la deuxième loi de la thermodynamique permettant de trouver le sens d'évolution d'un processus irréversible.*

Supposons qu'un gaz parfait occupe une enceinte et qu'on le libère en ouvrant une valve vers un autre récipient initialement vide. Le système étant totalement isolé, le gaz se détend spontanément et remplit le récipient sans aucune variation d'énergie interne ( $\Delta U = 0$ ) parce qu'aucun travail ou échange de chaleur avec l'extérieur n'ont eu lieu. Si on veut faire revenir le gaz dans l'enceinte initiale, on doit effectuer un travail.

Ainsi en subissant une détente spontanée, le gaz perd de son aptitude à effectuer un travail, bien que son énergie interne n'ait pas changé. Ce dont nous avons besoin est une nouvelle grandeur caractéristique du système qui reflète cette différence et qui nous permet de savoir si un changement spontané aura lieu entre un état et un autre. *Cette grandeur gouverne le sens de l'évolution naturelle de tous les systèmes.*

En 1865, Clausius introduisit un nouveau concept, **l'entropie**,  $S$ , dans le but de distinguer conservation et réversibilité. La formulation du deuxième Principe, impliquant l'entropie, est la suivante (appelée souvent 'le Principe de l'entropie'):

**Tout changement d'un système isolé, passant d'un état à un autre, est tel que son entropie augmente ou, au mieux, ne change pas.**

Alors si un système isolé subit une transformation quelconque, son entropie augmente ou, au mieux, elle reste inchangée. Si le système n'est pas isolé, on peut réduire son entropie en lui imposant de l'ordre sous l'effet d'un agent externe. Dans ce cas (d'après le principe d'entropie), l'entropie de son environnement extérieur (éventuellement le reste de l'Univers) doit augmenter. On peut propager ce raisonnement à l'Univers entier:

**Chaque transformation augmente l'entropie de l'Univers ou, au mieux, la laisse inchangée.**

L'entropie n'obéit pas à une loi de conservation comme le fait l'énergie. L'entropie augmente toujours pour un processus irréversible. A cause de cette propriété, la variation d'entropie est parfois appelée "la flèche du temps".

Il existe deux façons équivalentes de définir le changement d'entropie d'un système:

1. soit en fonction de la température et de l'énergie qu'il perd ou gagne sous forme de chaleur.
2. soit en comptant le nombre de façons différentes dont les atomes ou les molécules

qui constituent le système peuvent être arrangés.

Considérons le cycle de Carnot pour lequel nous avons trouvé (equation 22.4) que:

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}$$

On peut écrire cette relation comme:

$$\frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_H}{T_H}$$

Nous interprétons cette équation comme l'absence de variation de l'entropie d'une machine de Carnot subissant une transformation représentée par un cycle fermé et réversible. Ce résultat a conduit Clausius à définir la variation de l'entropie  $\Delta S$  subie par un système lors d'une transformation réversible et isotherme comme:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (22.5)$$

On peut généraliser la définition de l'entropie et résumer:

**L'entropie d'un système qui subit une transformation réversible quelconque d'un état  $i$  à un état  $f$  est définie comme:**

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

**L'entropie augmente quand le système reçoit de la chaleur; elle diminue quand le système perd de la chaleur; et elle reste inchangée par un travail effectué en absence de frottement.**

Dans ce contexte le travail est un changement mécanique ordonné de l'énergie et, comme tel, ne modifie pas le désordre d'un système. Par contre, tout mécanisme (tel que le frottement) qui dissipe de l'énergie sous forme d'agitation, augmente l'entropie. La variation d'entropie est nulle pour un cycle complet réversible. Si une partie du cycle n'est pas réversible, l'entropie à la fin du cycle ne peut pas reprendre sa valeur initiale.

**Cycle de Carnot et Entropie** Reprenons la machine de Carnot. Lors de la détente isotherme entre  $A$  et  $B$ , la source chaude perd une entropie  $\Delta S_H = (Q_H/T_H)$  qui est récupérée par la machine. Dans la détente adiabatique de  $B$  vers  $C$ ,  $Q = 0$  et  $\Delta S = 0$ . On a les mêmes relations sur les autres branches du cycle. Ainsi **au total la variation d'entropie du système entier pendant un cycle réversible est nulle.**

**Exemple 22.4.1.** Un objet chaud à 573 K est mis en contact avec un objet froid à 273 K; 20.0 kJ de chaleur s'écoulent alors irréversiblement du premier au second sans que leur température ne change de manière appréciable. De combien l'entropie de l'Univers a-t-elle variée?

**Solution** La variation de l'entropie de l'Univers est égale à la variation totale de l'entropie des corps chaud et froid; donc:

$$\Delta S = \Delta S_B + \Delta S_H = \frac{Q}{T_H} + \frac{Q}{T_B}$$

En se rappelant que la chaleur entrante est positive:

$$\Delta S = \frac{20 \times 10^3 \text{ J}}{273 \text{ K}} + \frac{-20 \times 10^3 \text{ J}}{573 \text{ K}} = 73.26 \text{ J/K} - 34.9 \text{ J/K} = 38.9 \text{ J/K}$$

**Exemple 22.4.2.** Considérons la fusion d'un bloc de glace de 10 kg dans une grande cuve d'eau suivant une transformation très lente ( $T_{\text{eau}} \approx T_{\text{glace}}$ : ce processus est réversible. Quelle est la variation de l'entropie?

**Solution** On doit exprimer  $T$  en kelvins:  $T = 273$  K. Pour trouver la variation de l'entropie dans cette transformation isotherme, nous utilisons l'équation 22.4. Déterminons d'abord  $Q$  pour la fusion:

$$Q = m L_f = 3.34 \text{ MJ}$$

Donc:

$$\Delta S_{\text{glace}} = \frac{Q}{T} = 12 \text{ kJ/K}$$

### 22.4.2 Ordre et désordre

*Chaque transformation augmente l'entropie de l'Univers ou, au mieux, la laisse inchangée.*

Vers 1878, Boltzmann reformula la notion d'entropie. Il détermina que l'entropie était une mesure du désordre de l'Univers à l'échelle atomique. Si on allume un morceau de bois, l'agencement bien ordonné des molécules de bois se transforme spontanément en un désordre de gaz, de fumée et de flamme. Le désordre de l'Univers augmente; l'entropie augmente. L'énergie, qui était concentrée, s'est dispersée un peu partout, ce qui est l'essence même du désordre thermodynamique. Le désordre maximum correspond à une agitation aléatoire et à une homogénéité presque parfaite.

Dans les processus physiques, nous ne mesurons jamais l'entropie, mais seulement sa variation,  $\Delta S$ . Un système varie de lui-même (i.e. l'énergie se transfère spontanément), de façon que l'entropie universelle augmente ( $\Delta S > 0$ ). La quantité  $\Delta S$  mesure le degré de désordre associé à tout changement ( $\Delta E$ ) d'un système. Un système isolé dans une configuration d'entropie maximum ne peut pas changer macroscopiquement de lui-même: il est donc en équilibre.

On peut clarifier les concepts d'entropie et de désordre grâce à l'analyse statistique ou probabilistique de l'état moléculaire des systèmes. Prenons un exemple simple: après avoir secoué 4 pièces de monnaie, on les jette sur la table; il y a en tout  $2^4 = 16$  manières différentes pour les 4 pièces de tomber sur la table. Le nombre de côtés pile et de côtés face constitue une description de l'état macroscopique du système. En précisant de quel côté se présente chaque pièce, on définit un état microscopique de ce système. Ainsi il y a 16 états microscopiques possibles. La probabilité d'obtenir 4 faces est  $1/16$ . La probabilité d'obtenir 2 piles et 2 faces vaut  $6/16$ .

S'il y avait 100 pièces de monnaie dans notre système, il y aurait encore seulement un seul état microscopique correspondant à toutes les pièces piles. Comme il y a en tout  $2^{100} \sim 10^{30}$  états microscopiques, la probabilité de trouver toutes les pièces piles est  $1/10^{30}$ . On voit donc que plus le nombre de pièces augmente, plus la probabilité d'avoir une combinaison ordonnée (uniquement piles ou faces) devient très faible. Par contre, la probabilité la moins ordonnée (moitié pile, moitié face) devient alors la plus probable (10%) car il y a  $10^{29}$  manières d'avoir autant de piles que de faces. Si on applique ce raisonnement à un système contenant beaucoup de molécules, on voit que l'état le plus probable est celui qui présente le plus grand désordre, ou l'entropie maximum. Boltzmann a prouvé que l'entropie d'un système peut s'exprimer par

$$S = k_B \ln w$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $w$  le nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné. La quantité  $w$  porte le nom de *probabilité thermodynamique*.

La conception probabiliste du deuxième Principe n'interdit pas qu'un système évolue spontanément vers un état d'entropie inférieure. Elle implique plutôt qu'une telle évolution est très invraisemblable. Si cette formulation statistique s'applique à la vie et il semble qu'elle s'applique bel et bien, tout est possible. Tout processus qui peut avoir lieu sans violer le premier Principe peut se produire de par le deuxième Principe, mais peut-être avec une très faible probabilité. Il est possible qu'un œuf écrasé se reconstitue, mais la probabilité infiniment faible d'un tel événement permet de dire qu'il est impensable qu'il ait jamais eu lieu.

La vie, elle-même, est une suite de processus spontanés qui s'écartent de l'équilibre et engendrent de l'entropie pendant que l'être vivant rejette presque autant d'énergie qu'il en consomme.

## Exercices

**Exercice 22.1.** De l'argon à l'état gazeux (monoatomique) est comprimé très lentement et adiabatiquement, dans un cylindre bien isolé, jusqu'à la moitié de son volume initial de  $0.100 \text{ m}^3$ . S'il était initialement à la pression atmosphérique et à  $27.0^\circ\text{C}$ , quelles seront sa température et sa pression finales?

**Exercice 22.2.** Un inventeur prétend avoir construit une machine ayant un rendement de 75% quand elle opère entre  $100^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$ .

- Evaluer la crédibilité de cette déclaration.
- Supposant que cet engin soit presque idéal, déterminez la variation d'entropie  $\Delta S$  pour le système isolé constitué par le moteur et ses réservoirs pendant un cycle.

**Exercice 22.3.** Un cylindre fermé par un piston mobile contient  $10.0 \text{ g}$  de vapeur à  $100^\circ\text{C}$ . On chauffe le système pour que sa température augmente de  $10.0^\circ\text{C}$  à une pression constante de  $4.00 \text{ MPa}$  : la vapeur se détend de  $30.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ . Déterminez:

- le travail fourni par la vapeur;
  - la variation de son énergie interne.
- (Prendre  $c = 2.02 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ).