

## 6 Le 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 chaleur et travail sont échangés. Ainsi, la transformation inverse d'une transformation qui satisfait le premier principe, le satisfait également.

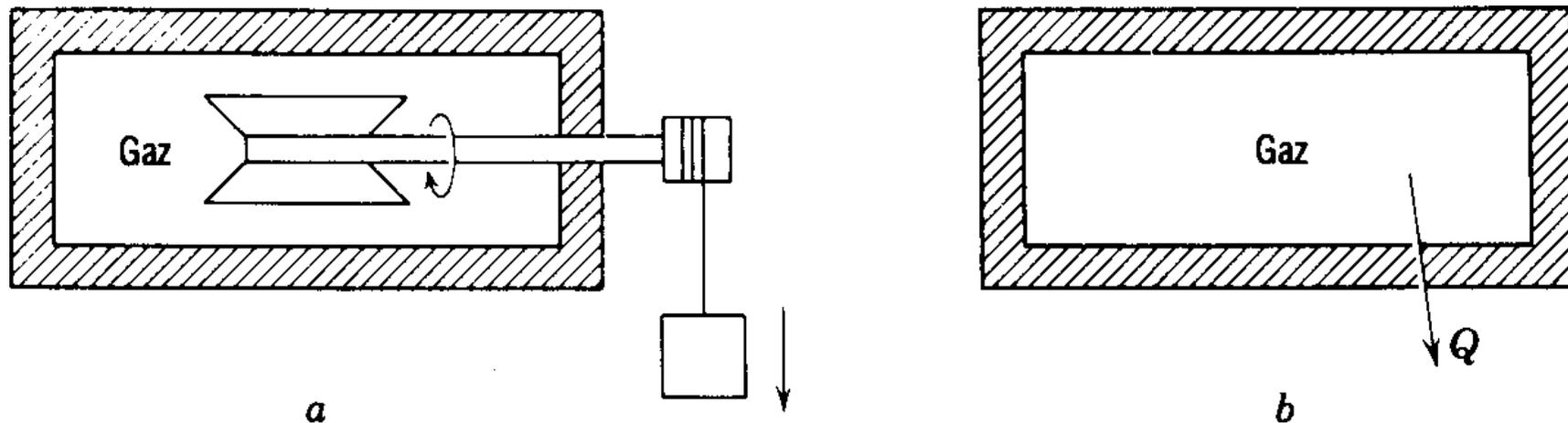
Or, nous savons d'expérience que certaines transformations sont possibles dans un sens et pas dans le sens inverse : ainsi un transfert de chaleur d'un corps chaud vers un corps froid s'effectue sans travail, mais pas l'inverse.

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.

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.

### 6.1 Machines thermiques et réfrigérateurs

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



et supposons que la transformation subie comprenne d'abord un apport de travail

sans échange de chaleur, suivie d'un refroidissement par transfert de chaleur vers le milieu extérieur jusqu'au retour à l'état initial.

Nous savons d'expérience que le cycle inverse est impossible, ou en d'autres termes que si nous fournissons d'abord de la chaleur, il ne reviendra pas à l'état initial en faisant tourner l'agitateur, mais simplement en cédant la même quantité de chaleur au milieu extérieur.

De même, comme nous l'avons mentionné en introduction de ce chapitre, si, dans une première étape, un corps froid reçoit une certaine quantité de chaleur d'un corps chaud, il est impossible de le faire revenir dans son état initial par simple transfert de chaleur vers le corps chaud, c'est à dire de lui faire subir un cycle complet par simple échange de chaleur.

Ceci nous conduit à introduire les notions de **machine thermique** et de **cycle moteur** d'une part, de **réfrigérateur** ou **pompe à chaleur** encore appelée **thermopompe** et de **cycle récepteur** d'autre part.

La machine thermique est un système décrivant un cycle moteur, c.-à-d. recevant un travail net négatif (fournissant du travail au milieu extérieur) et 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<sup>a</sup>.

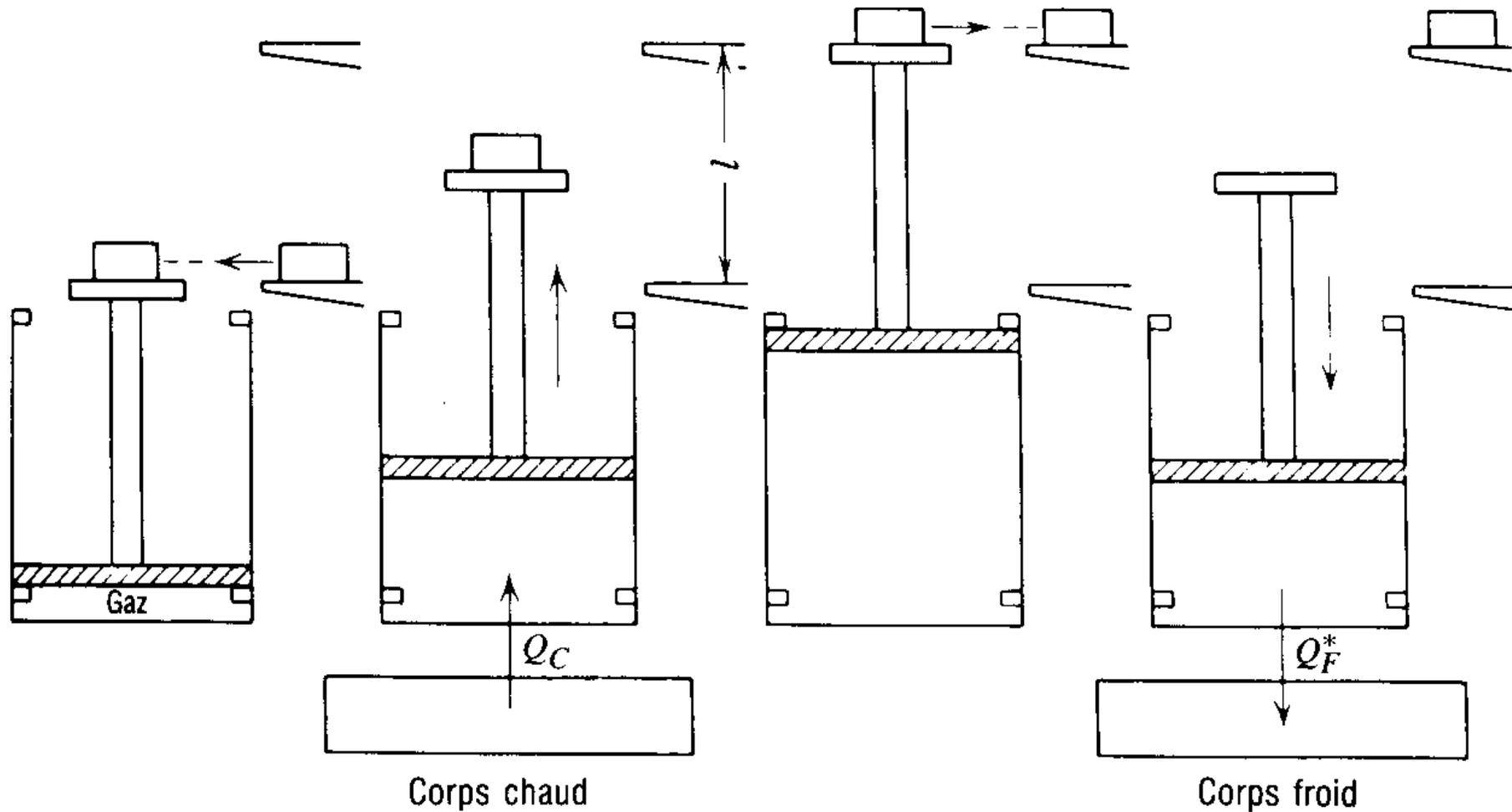
Un réfrigérateur ou une thermopompe au contraire est un système décrivant un cycle, qui reçoit de la chaleur d'un corps froid et en cède à un corps chaud. Ce processus exige que le système reçoive un travail net positif, et par conséquent que la quantité de chaleur nette échangée soit négative.

Illustrons ces définitions par quelques exemples.

---

<sup>a</sup> 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, p. ex. les machines volumétriques à combustion interne et les turbines à gaz.

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

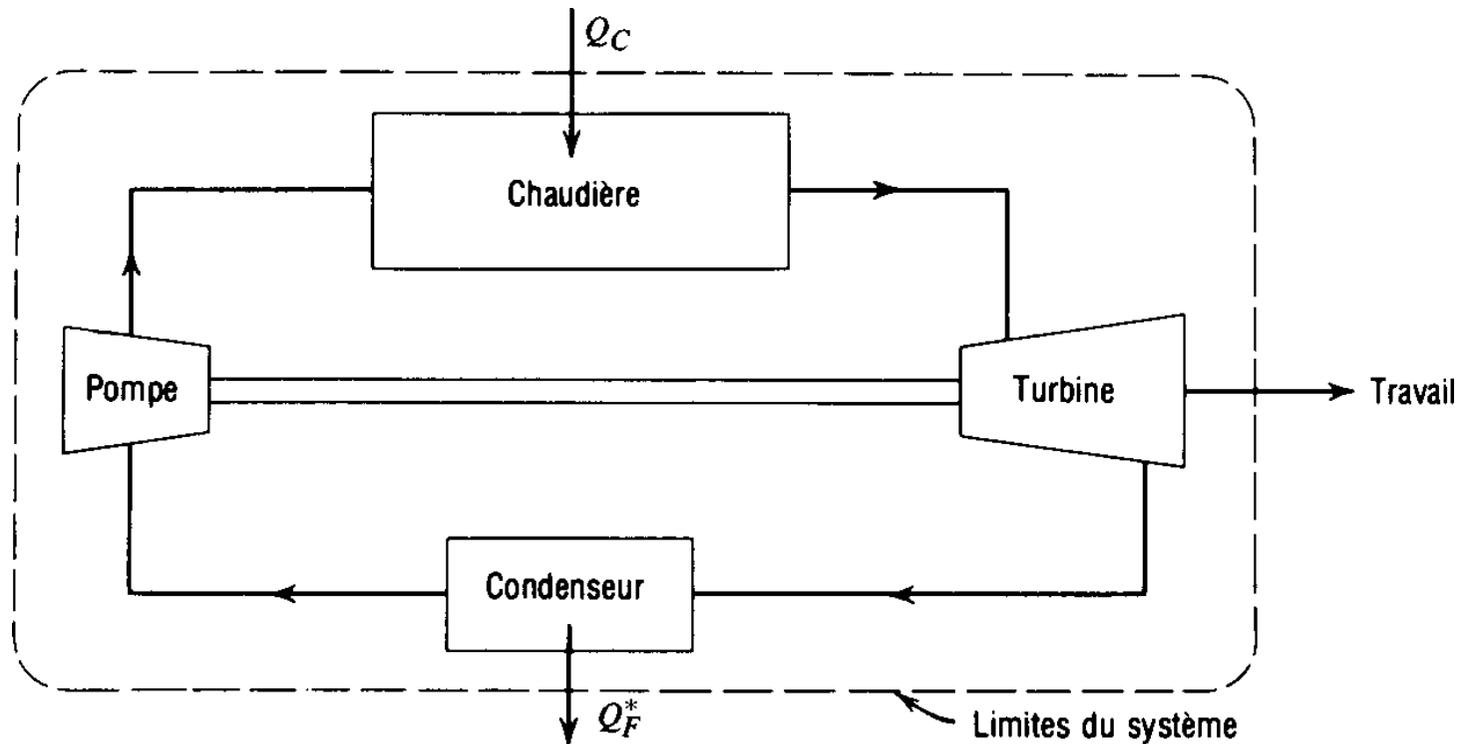


Les phases de la transformation sont les suivantes :

1. On commence par déposer une masse sur le piston, qui repose initialement sur la butée inférieure ;
2. on chauffe le fluide contenu dans le cylindre par échange de chaleur avec un corps chaud jusqu'à ce que le piston touche la butée supérieure ;
3. on retire alors la masse du piston ;
4. on laisse 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.

Un deuxième exemple de machine thermique est la centrale thermique, telle que décrite dans l'introduction (1.2), et 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.

À ce stade, il est naturel d'introduire le concept d'**efficacité thermique**<sup>a</sup> d'un cycle moteur.

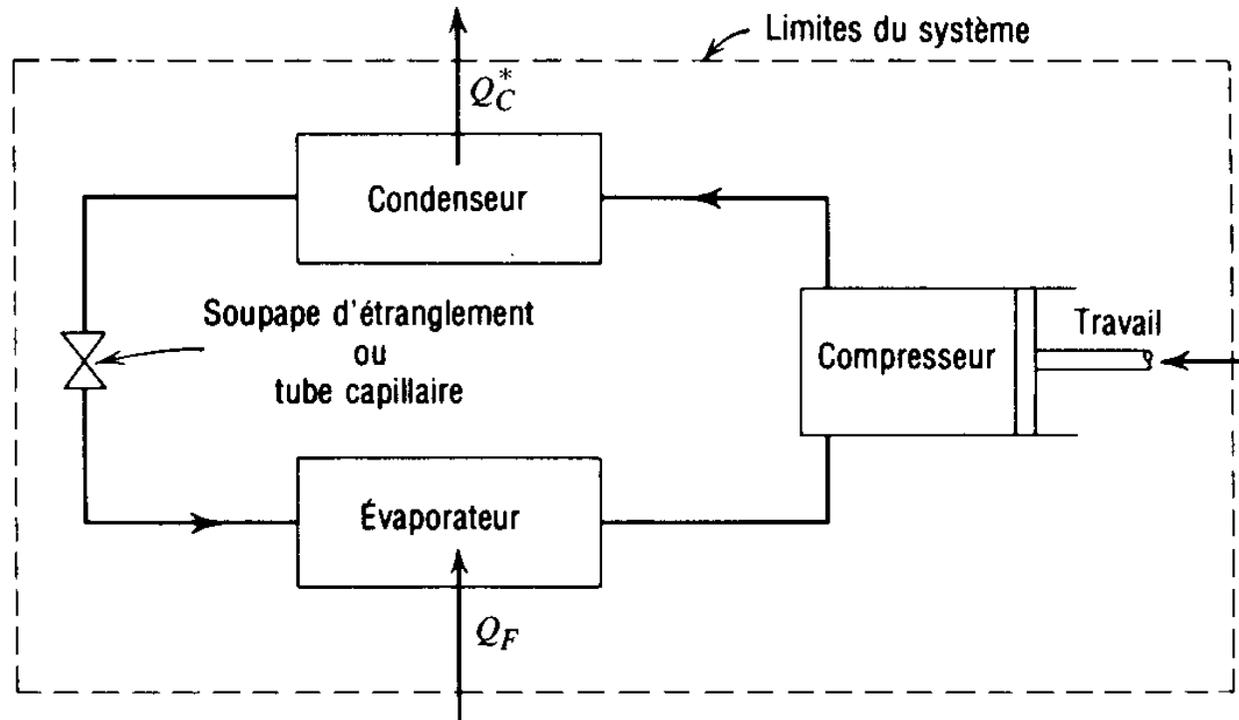
D'une manière générale, l'efficacité est définie comme le rapport de l'**effet utile** à l'**effet onéreux**. Dans le cas d'un cycle moteur, l'effet utile (recherché) est le travail produit, et l'effet onéreux est la chaleur reçue du corps chaud (on conçoit en effet que la chaleur cédée au corps froid puisse être considérée comme « gratuite »). On a donc

$$\varepsilon_{\text{th}} = \frac{W^*}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F^*}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F^*}{Q_C} \quad (6.1)$$

---

<sup>a</sup> On emploie traditionnellement le terme « rendement thermique » plutôt que le terme « efficacité thermique » dans la littérature, notamment dans le livre de Van Wylen. La raison pour laquelle ce dernier terme a été préféré est que la grandeur ainsi définie ne donne aucune information sur le degré de perfection du dispositif. On préférera réserver le terme de rendement à des grandeurs caractérisant ce degré de perfection.

Considérons à présent un système de réfrigération tel que celui décrit dans l'introduction (1.3), schématisé comme suit.



Tout comme la centrale électrique, ce dispositif 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.

La définition de l'efficacité d'un tel cycle dépend de l'effet utile recherché. Si l'on s'intéresse à la chaleur extraite du corps froid (fonctionnement en réfrigérateur), alors l'efficacité — encore appelée coefficient de performance — frigorifique est définie comme

$$\varepsilon_{\text{fr}} = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{Q_C^* - Q_F} = \frac{1}{Q_C^*/Q_F - 1} \quad (6.2)$$

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

$$\varepsilon_{\text{ch}} = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_C^*}{Q_C^* - Q_F} = \frac{1}{1 - Q_F/Q_C^*} = 1 + \varepsilon_{\text{fr}} \quad (6.3)$$

Comme on peut le constater, cette efficacité est toujours supérieure à l'unité.

Pour terminer cette section, on introduit la notion de **réservoir thermique** ou encore **source de chaleur** :

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

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

- un réservoir de fluide thermostatisé ;
- un mélange liquide/vapeur. Un tel système 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.

## 6.2 Le second principe de la thermodynamique

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

**Énoncé de Kelvin-Planck** Il est impossible de réaliser un appareil 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 qu'une certaine quantité de chaleur soit cédée à une source froide. Il s'ensuit que l'efficacité thermique d'une machine thermique est nécessairement inférieure à l'unité.

**Énoncé de Clausius** Il est impossible de réaliser un appareil décrivant un cycle dont le seul effet serait de transférer une quantité de chaleur d'une source froide à une source chaude.

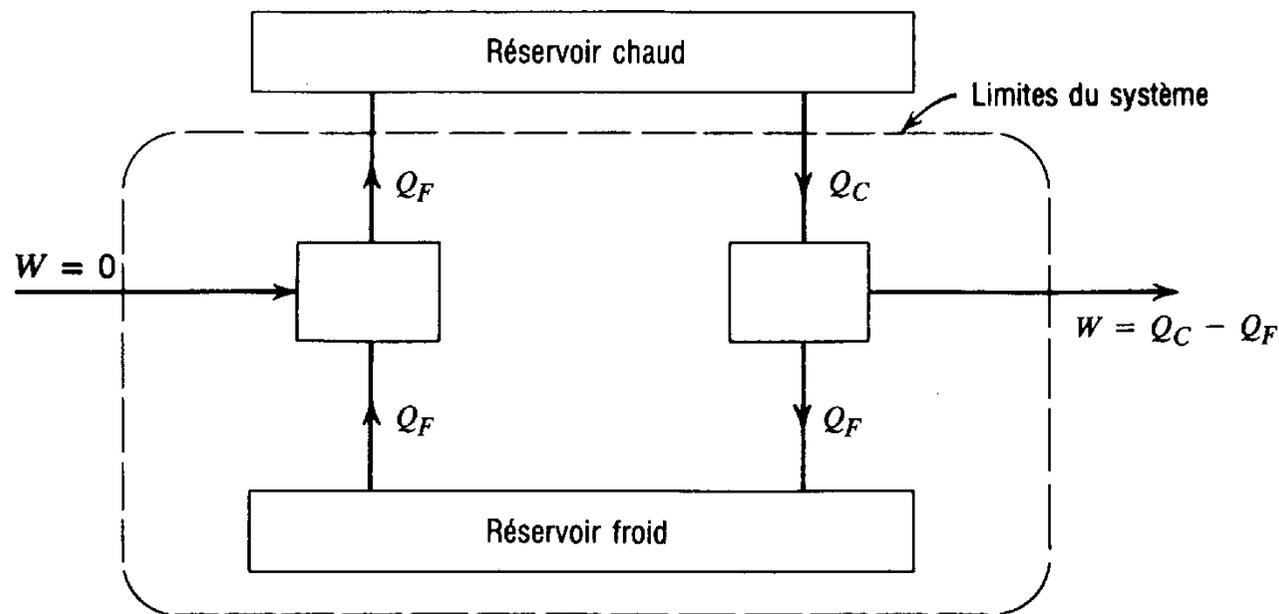
Cet énoncé se réfère aux machines frigorifiques et aux pompes à chaleur et stipule qu'on ne peut réaliser une machine frigorifique sans apport de travail. Il

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

### 6.2.1 Équivalence des énoncés

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

Supposons donc qu'on puisse réaliser un appareil qui transfère une quantité de chaleur  $Q_F$  d'une source froide à une source chaude sans apport de travail.



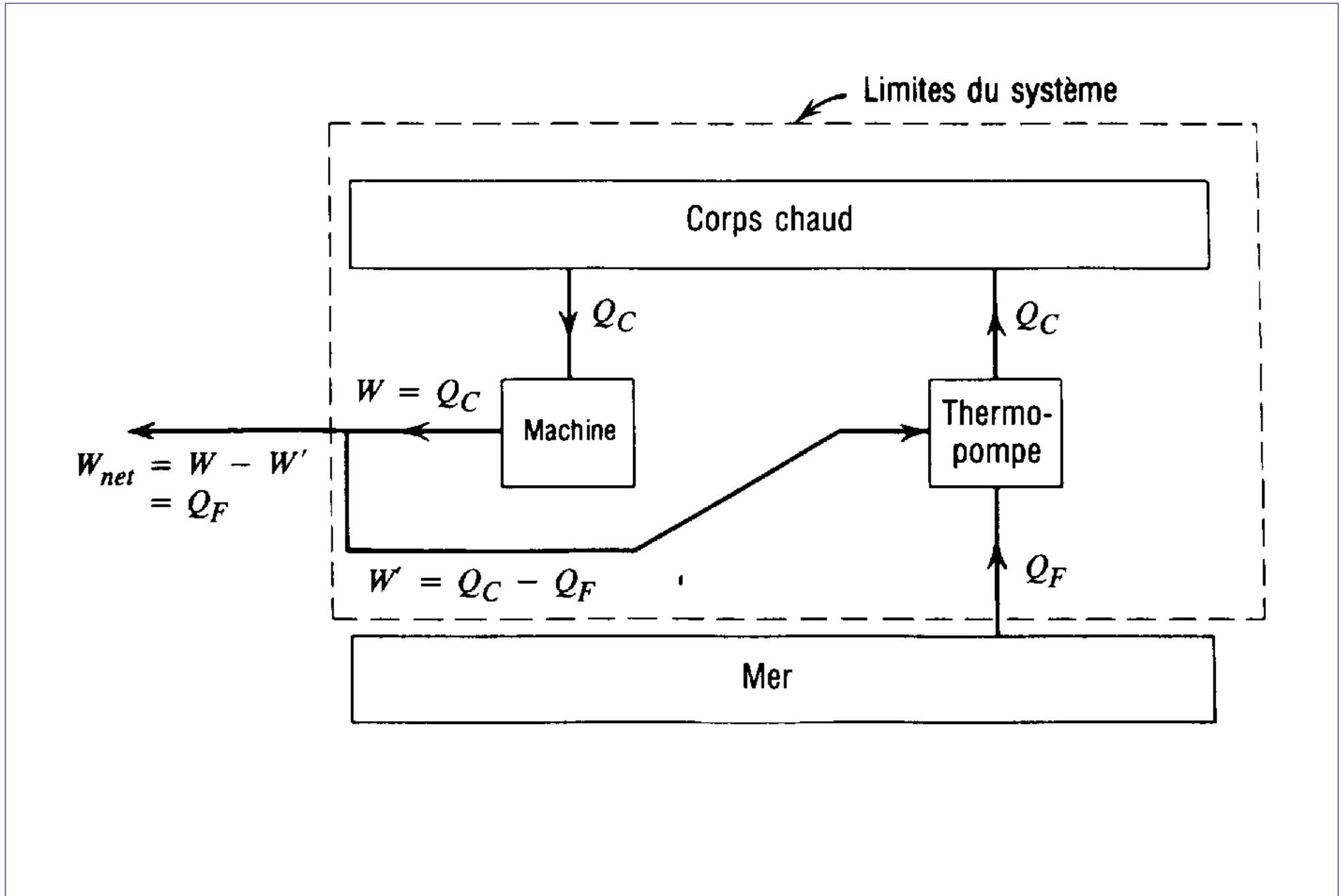
Associons-y une machine thermique qui produit un travail  $W = Q_C - Q_F$  en recevant une quantité de chaleur  $Q_C$  de la source froide et en rejetant  $Q_F$  à la source froide.

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.

### 6.2.2 Impossibilité des mouvements perpétuels

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 du travail en puisant de la chaleur dans une source gratuite. Si c'était possible, en effet, un tel système, pouvant p. ex. servir à la propulsion d'un navire, pourrait être réalisé de la manière suivante.



### 6.2.3 Classification et dégradation de l'énergie

Le second principe établit en quelque sorte 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 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.

### 6.3 Les transformations réversibles

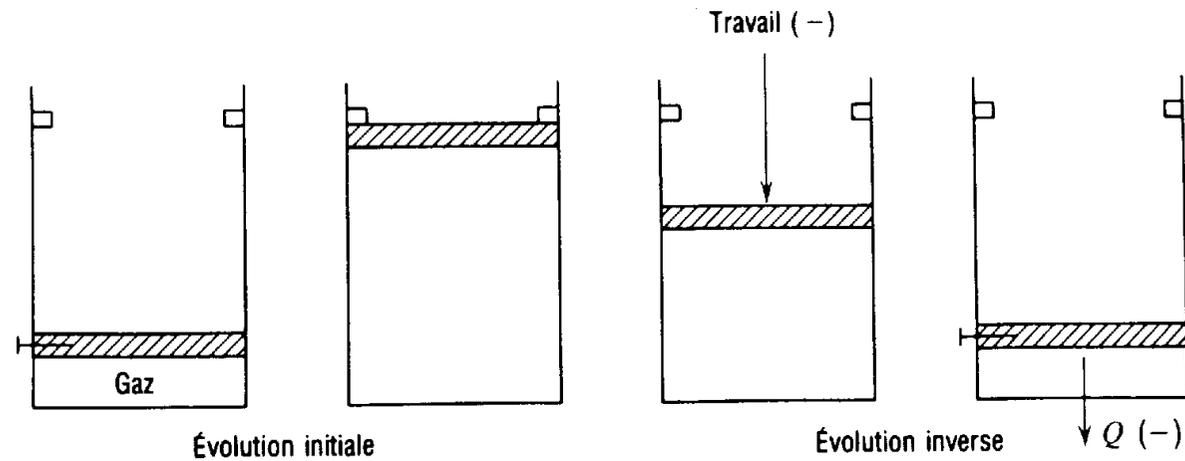
Ayant démontré que l'efficacité thermique d'une machine thermique est nécessairement inférieure à l'unité, la question se pose de savoir quelle est l'efficacité maximum que l'on puisse atteindre.

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,

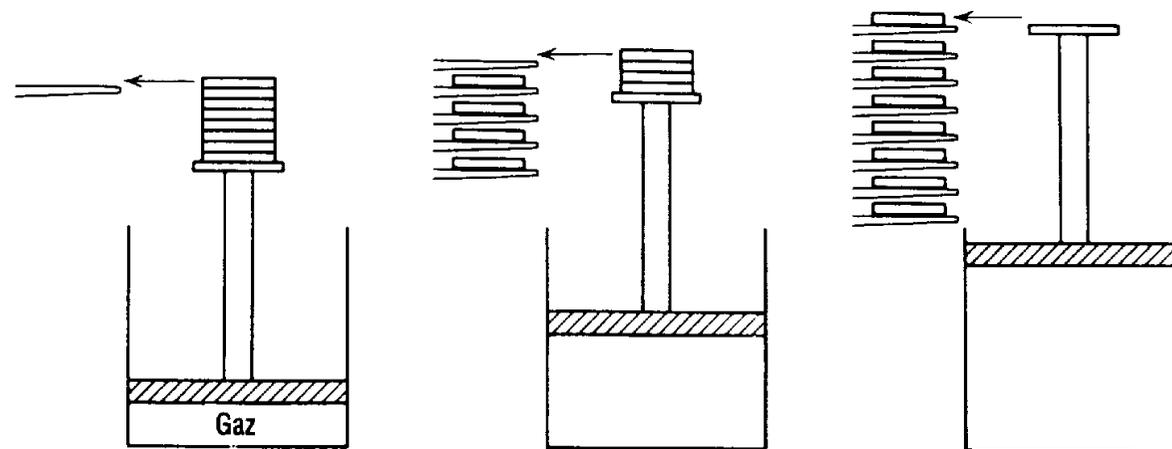
1. les variables d'état repassent exactement par les mêmes valeurs que lors de la transformation initiale ;
2. les échanges d'énergie avec le milieu extérieur soient exactement opposés à ceux effectués lors de la transformation initiale.

Illustrons cette définition par les exemples suivants :

a) Transformation irréversible



b) Transformation réversible



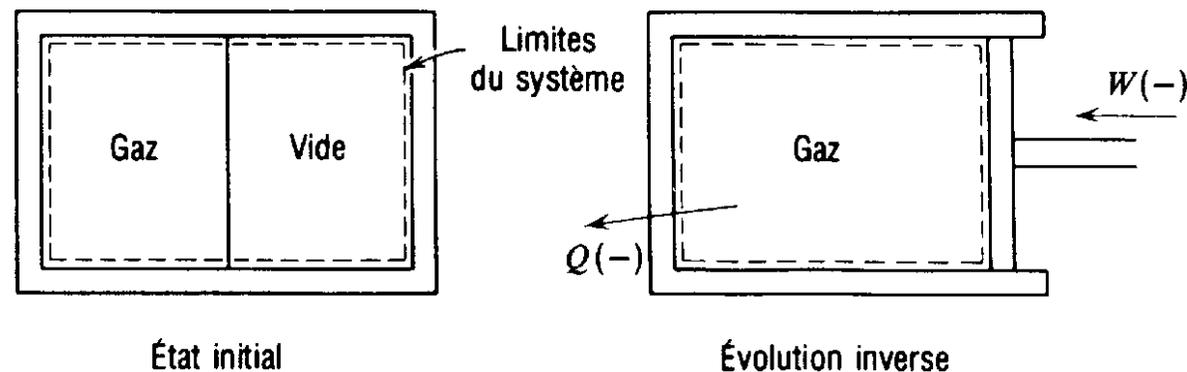
## 6.4 Les sources d'irréversibilité

### 6.4.1 Les frottements

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 l'un avec l'autre, mais aussi au sein des écoulements fluides par l'effet des contraintes visqueuses.

### 6.4.2 La détente libre

La détente libre est la transformation déjà décrite à la section 4.4 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.

### **6.4.3 L'échange de chaleur entre deux sources**

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 (énoncé de Clausius).

Comme un transfert de chaleur résulte d'une différence de température, et qu'on vient de voir que l'échange de chaleur entre deux sources de température différente 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.

### **6.4.4 Autres sources d'irréversibilité**

Il existe encore bien d'autres sources d'irréversibilité : le mélange de deux

substances différentes, l'effet Joule, les phénomènes d'hystérésis magnétique, les réactions chimiques, dont la combustion. . .

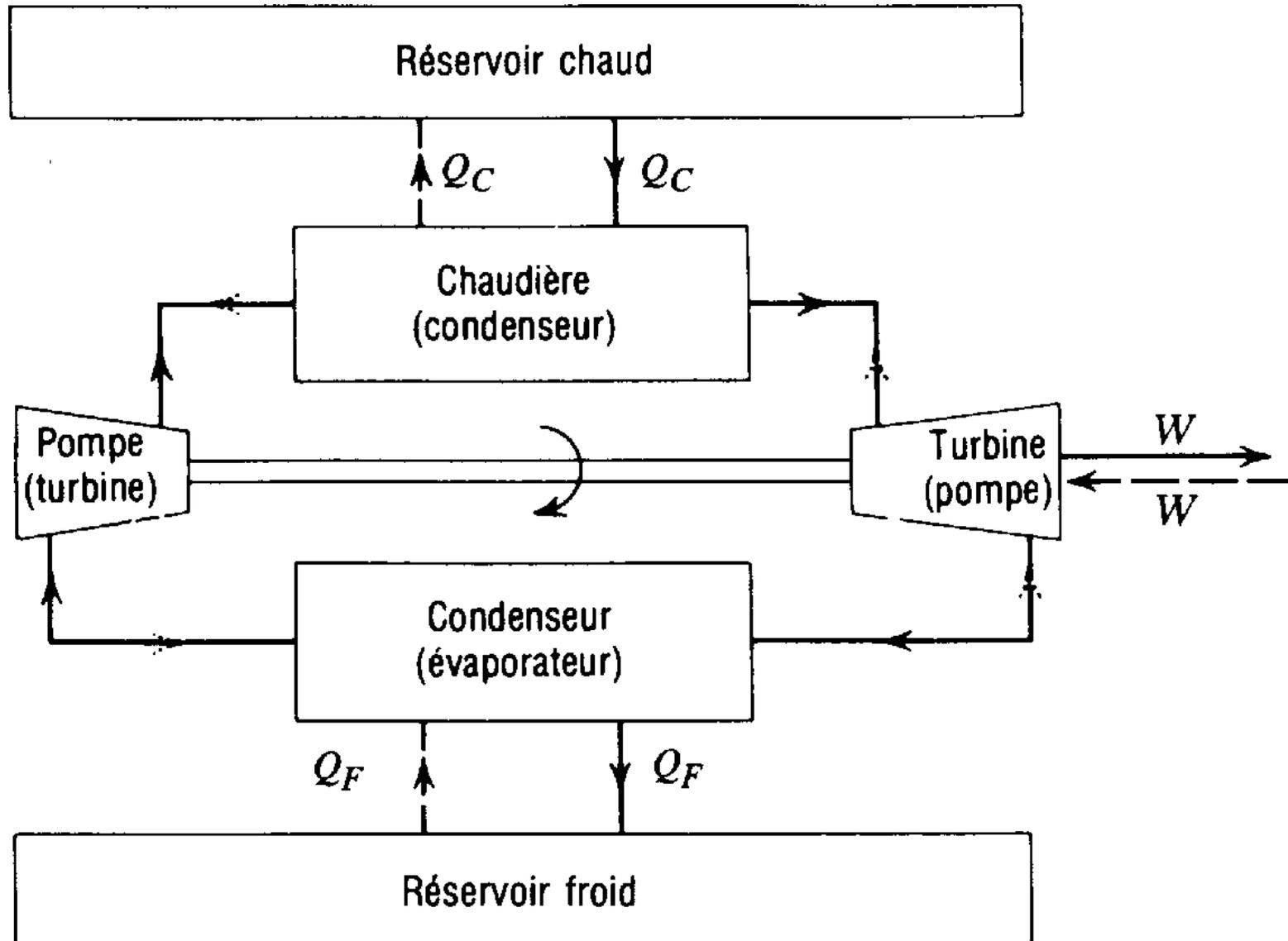
Il importe enfin de relever les liens étroits entre réversibilité, équilibre thermodynamique et rapidité des transformations. Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'à chaque instant (et en chaque point) les écarts par rapport à l'équilibre (mécanique et thermique) soient infinitésimaux, et donc que la vitesse de transformation soit infinitésimale, puisque c'est toujours un déséquilibre qui cause une évolution. C'est précisément la caractéristique des transformations quasi-statiques définies à la section 2.4. 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, et que par conséquent les transformations réelles sont toutes irréversibles à un certain point. Plus les écarts à l'équilibre sont grands, plus une transformation est rapide, et plus elle est irréversible.

## 6.5 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 aussi réversible. Un tel cycle est appelé **cycle de Carnot**, et nous allons bientôt montrer que c'est le cycle le plus efficace qui puisse fonctionner entre les deux sources.

Un tel cycle de Carnot est schématisé ci-après, sous la forme d'une machine à écoulement permanent de fluide semblable à la centrale thermique schématisée à la section 6.1.

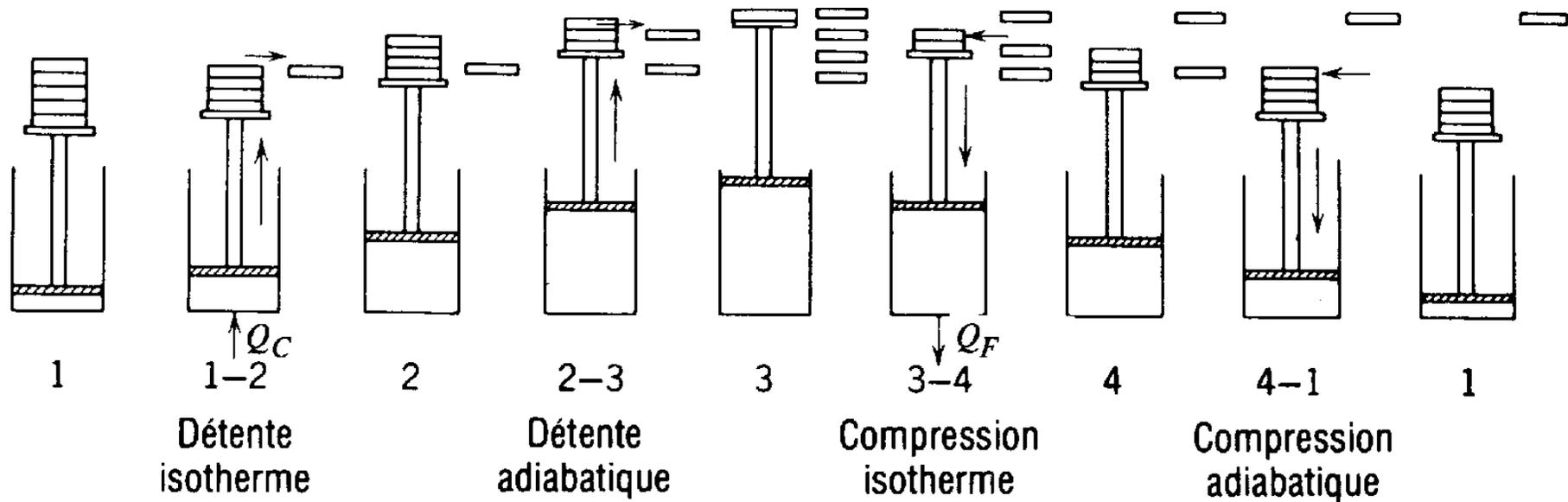


Le cycle se compose des transformations suivantes :

- 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, il 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.
- Enfin, il subit une compression adiabatique et réversible dans le compresseur, au cours de laquelle sa température augmente jusqu'à la température de la source chaude.

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

Remarquons que le cycle de Carnot peut être réalisé de diverses manières. Ainsi, on pourrait le réaliser à l'aide d'un dispositif cylindre/piston comme illustré ci-dessous.



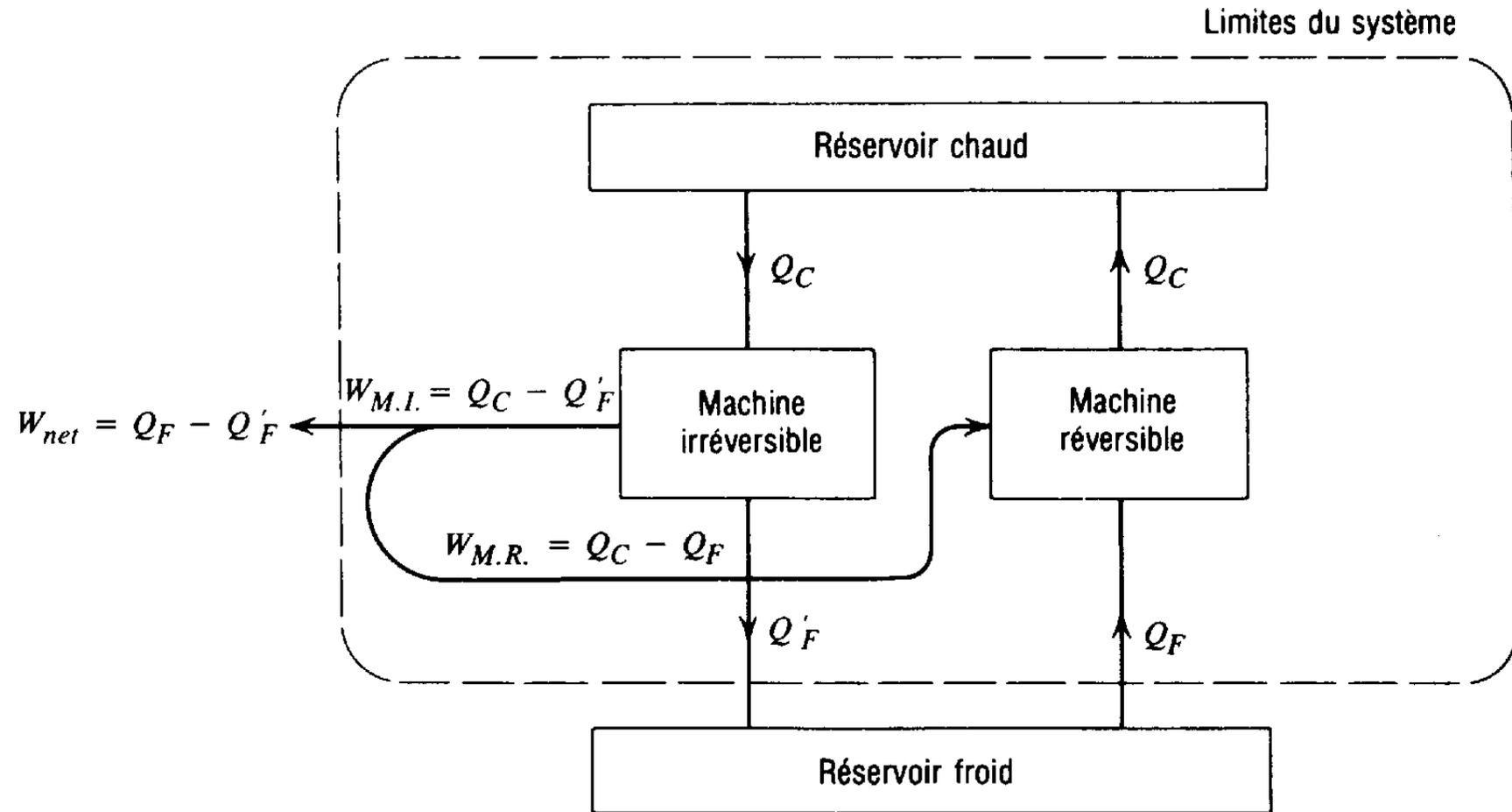
Remarquons que, dans ce cas, on aurait également échange de travail lors des phases de chauffage et de refroidissement.

## 6.6 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, 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 puisqu'elle est réversible) et de la source chaude violerait la proposition de Kelvin-Planck, comme illustré ci-après.



**Proposition 2** *Toutes les machines décrivant un cycle de Carnot entre deux sources ont la même efficacité.*

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

## 6.7 L'échelle de température thermodynamique

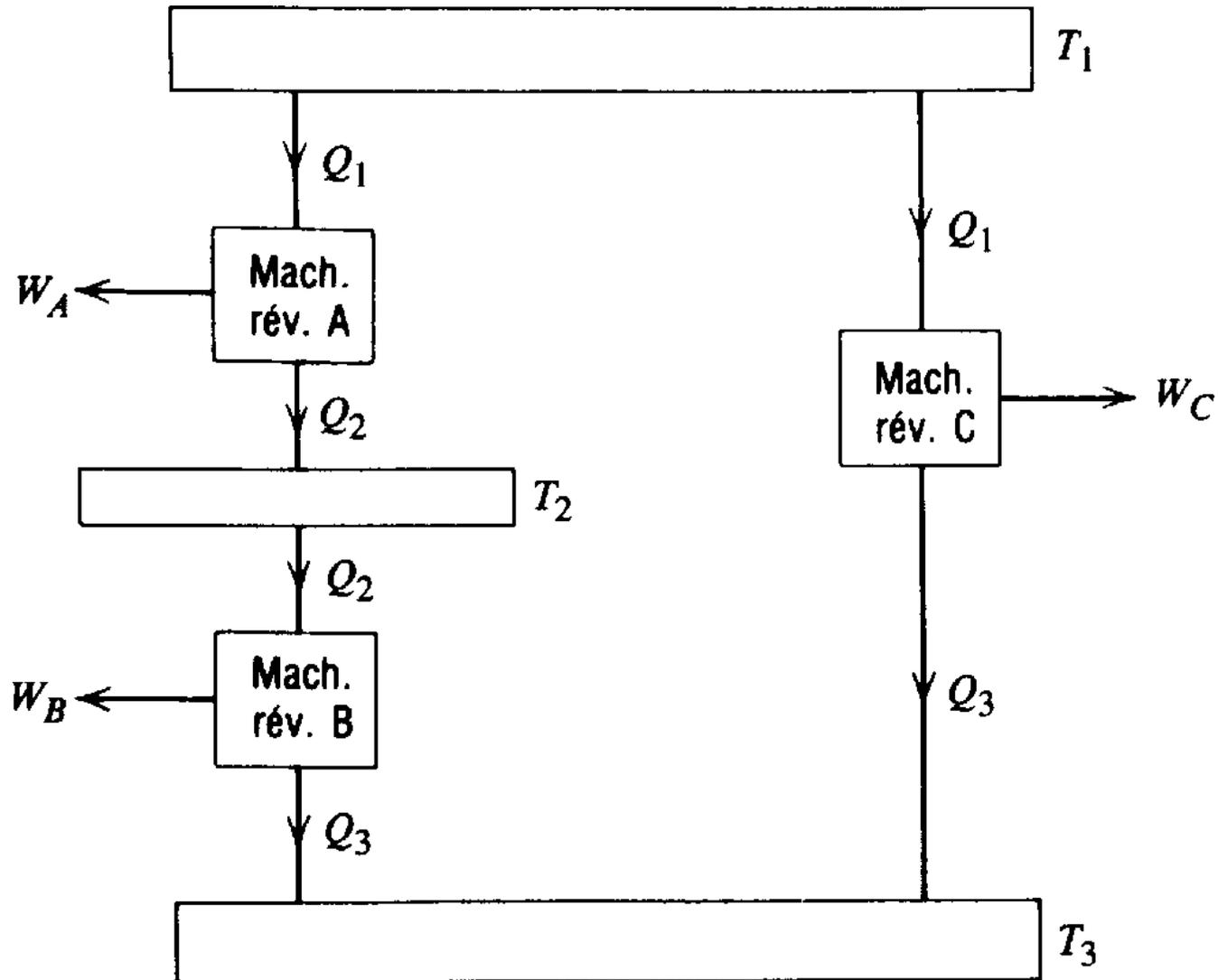
Puisque toutes les machines décrivant un cycle de Carnot entre deux sources ont la même efficacité, il s'ensuit que cette efficacité ne peut dépendre que des températures de ces sources, indépendamment de tout thermomètre particulier. Cette observation permet de définir une échelle absolue de température, notée  $T$ .

Mathématiquement, la propriété précédente s'écrit

$$(\varepsilon_{\text{th}})_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{Q_F^*}{Q_C} = 1 - \psi(T_F, T_C) \quad (6.4)$$

où  $T_C$  et  $T_F$  sont les températures des sources dans l'échelle absolue de température, qui reste à définir.

Considérons à présent trois sources de températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  telles que  $T_1 > T_2 > T_3$  et les cycles de Carnot moteurs entre ces sources prises deux à deux.



Selon la définition précédente, on a

$$1 - \varepsilon_{\text{th},A} = \frac{Q_2}{Q_1} = \psi(T_2, T_1), \quad 1 - \varepsilon_{\text{th},B} = \frac{Q_3}{Q_2} = \psi(T_3, T_2), \quad 1 - \varepsilon_{\text{th},C} = \frac{Q_3}{Q_1} = \psi(T_3, T_1)$$

dont il résulte que

$$\psi(T_2, T_1)\psi(T_3, T_2) = \psi(T_3, T_1) \quad (6.5)$$

Il s'ensuit que la fonction  $\psi(x, y)$  doit être de la forme

$$\psi(x, y) = \frac{f(x)}{f(y)}$$

et donc, d'après la définition

$$\frac{Q_F^*}{Q_C} = \frac{f(T_F)}{f(T_C)} \quad (6.6)$$

Qui plus est, nous pouvons affirmer que la fonction  $f$  doit être de signe constant et

croissante, puisque dans l'exemple

$$\frac{Q_3}{Q_1} < \frac{Q_2}{Q_1}$$

N'importe quelle fonction  $f$  qui satisfait ces deux propriétés peut alors servir de définition à une échelle absolue de température.

L'échelle communément utilisée consiste à adopter une forme linéaire pour  $f$ ,  $f(T) \equiv aT$ . La constante de proportionnalité étant quelconque, on peut la choisir arbitrairement. Une manière de la choisir est de faire en sorte que la différence de température entre deux points fixes soit identique à sa valeur dans une échelle conventionnelle choisie. Ainsi, l'échelle absolue telle que la différence de température entre le point d'ébullition et de solidification de l'eau à pression atmosphérique soit égale à 100 comme dans l'échelle centigrade, est l'échelle Kelvin.

Comme l'efficacité thermique d'un cycle de Carnot entre deux sources à ces températures vaut 0,268, on en déduit que  $T_{\text{glace}} = 273,15 \text{ K}$ .

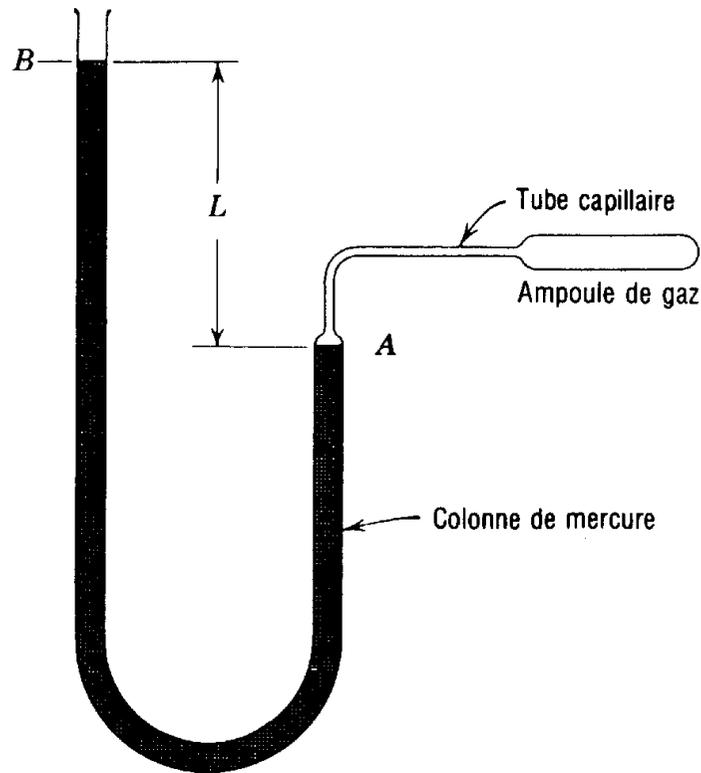
Puisque la fonction  $f$  doit être de signe constant, on en déduit que, pour ce choix d'une forme linéaire de la fonction  $f$ , la température ne peut devenir négative, d'où la notion de **zéro absolu**<sup>a</sup>.

Comme il est en pratique malaisé de mesurer l'efficacité d'un cycle de Carnot, on fixe plutôt la constante arbitraire de l'échelle thermodynamique absolue en attribuant une valeur à un point fixe donné, à savoir 273,16 K pour le point triple de l'eau.

On peut mesurer la température thermodynamique à l'aide d'un thermomètre à gaz à volume constant, dont le principe est illustré dans le schéma suivant.

<sup>a</sup>Comme on l'a fait remarquer, le choix de la forme linéaire pour la fonction  $f$  n'est pas le seul possible. À titre anecdotique, on mentionnera que Kelvin avait aussi proposé une forme exponentielle  $f(\text{« } T \text{ »}) \equiv 10^{\text{« } T \text{ »}}$ . Dans cette échelle alternative, les températures varient de  $-\infty$  à  $+\infty$ . Comme dans l'échelle communément utilisée,  $f(T) = aT$ , on a

$$\text{« } T \text{ »} = \log T + \log a$$



Comme on l'a indiqué à la section 3.13, les gaz à faible pression obéissent à la relation d'état

$$pv = RT^a$$

L'ampoule de gaz est placée à l'endroit où la température doit être mesurée, et la colonne de mercure est ajustée de manière à son niveau se maintienne à la marque  $A$ . Dans ces conditions, le volume de gaz est constant, et par conséquent  $p \propto T$ , et la mesure de  $p$  permet de déterminer  $T$ .

<sup>a</sup> On aura sans doute relevé que l'on avait formulé cette relation alors qu'on avait pas encore défini la notion de température absolue. Il aurait sans doute été plus rigoureux à ce stade de se contenter d'exprimer la loi de Boyle-Mariotte  $pv = f(\theta)$ , en attendant le présent chapitre pour expliciter  $f(\theta) = RT$ .

Par ailleurs, on peut montrer que cette dernière expression résulte de la loi de Boyle-Mariotte, de la loi de Joule  $u = f(\theta)$ , et de la définition de la température thermodynamique qui vient d'être donnée.

En mesurant la semblablement la pression correspondant à la température du point triple de l'eau, on a alors

$$T = 273,16 \frac{P}{P_{p.t.}}$$

Bien sûr, en pratique, les gaz ne sont pas exactement parfaits. C'est seulement à la limite d'une pression tendant vers 0 qu'ils se comportent comme tels. En mesurant les pressions pour différentes quantités de gaz et, en portant la valeur de température déduite de ces mesures en fonction du niveau de pression, la température thermodynamique s'obtient par extrapolation des valeurs pour une pression nulle.

