

I - Grandeurs thermodynamiques

I-1. Système thermodynamique à l'équilibre et variables d'état

a) Définitions

On distingue trois échelles de description de la matière :

- l'échelle *macroscopique* (notre échelle)
- l'échelle *microscopique* (celle des particules élémentaires)
- l'échelle *mésoscopique* (petite à notre échelle mais rassemblant un grand nombre de particules)

Grâce à cette échelle mésoscopique intermédiaire, les propriétés locales macroscopiques de la matière sont vues comme une moyenne (sur un grand nombre) du comportement individuel microscopique des particules.

Un *système thermodynamique* est un système constitué d'un très grand nombre de particules (\mathcal{N}_A) délimité par une surface fermée, fictive ou réelle dite *de contrôle*.

Le système est dit *isolé* s'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur, *fermé* s'il n'échange pas de matière, uniquement de l'énergie avec l'extérieur, et *ouvert* s'il peut échanger matière et énergie.

Les grandeurs *macroscopiques* qui caractérisent et définissent l'état du système thermodynamique sont appelées *variables d'état*. On peut citer : la masse m , le volume V , la température T , la pression P , la vitesse d'ensemble v_e , la quantité de matière n .

La **pression** est une force ressentie par unité de surface, liée aux chocs des particules microscopiques sur cette surface : $\vec{F} = P \times S\vec{n}$, où \vec{n} définit la normale à la surface S , dirigée vers l'extérieur du fluide.

Dimension : $[P] = M.L^{-1}.T^{-2}$; Unité SI : le pascal (Pa) $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ et $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

La **température** T est liée à l'agitation microscopique des particules. Elle s'exprime en kelvin (K) pour la température absolue (définie à partir des propriétés des gaz). On utilise aussi l'échelle relative θ des degrés celsius ($^{\circ}\text{C}$) : $T = \theta + 273,15$.

Parmi ces variables d'état, on distingue notamment les grandeurs *extensives* (liées à la quantité de matière) et les grandeurs *intensives*.

Extensive	$m, V, n \dots$
Intensive	$P, T, x = \frac{n_1}{n_1+n_2}, c, \text{ degré alcoolique } \dots$

b) Équilibre thermodynamique

L'équilibre thermodynamique, caractérisé par des variables d'état définies et constantes dans le temps nécessite :

- un équilibre mécanique (égalité des pressions de part et d'autre d'une paroi mobile par exemple),
- un équilibre thermique (même température pour tout le système),
- un équilibre de diffusion (concentration homogène, équilibre diphasé spécifique).

À l'équilibre thermodynamique, les différentes variables d'état caractérisant le système sont reliés par une *équation d'état* du type $f(T, P, V, n) = 0$ pour un corps pur monophasé.

I-2. Énergie interne

Un système thermodynamique au repos macroscopique se caractérise par une énergie interne U qui contient l'énergie cinétique moyenne des particules qui le composent (agitation thermique) ainsi que l'énergie potentielle associée aux interactions entre particules.

Dimension $[U] = ML^2T^{-2}$ (énergie) ; Unité SI : le joule (J).

C'est une *fonction d'état* $U = f(T, P, V, n)$, elle est *extensive* $U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$.

On lui associe deux grandeurs intensives : l'énergie interne *molaire* U_m , en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'énergie interne *massique* u , en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$: $U = nU_m = mu$.

II - Systèmes particuliers

II -1. Gaz Parfait

Il s'agit d'un modèle idéal qui décrit assez bien le comportement des gaz réels aux faibles pressions. Il repose sur deux hypothèses principales :

- les particules qui le composent sont **ponctuelles** (pas de volume propre) ;
- il n'y a **aucune interaction** entre elles, mis à part les chocs.

L'équation d'état associée est $PV = nRT$, où $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

Lorsque ce modèle ne permet pas d'expliquer les comportements observés, on utilise d'autres modèles des gaz, comme par exemple le modèle de Van der Waals avec comme équation d'état $(P + \frac{a}{V^2})(V - nb) = nRT$.

II -2. Phase condensée

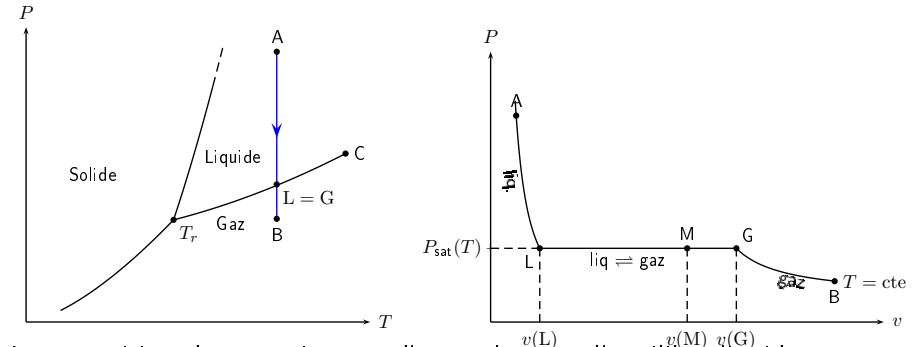
Une phase condensée, solide ou liquide, a pour caractéristiques une masse volumique beaucoup plus importante que les gaz. Elle est généralement peu compressible (V presque indépendant de P) et peu dilatable (V presque indépendant de T).

On choisit généralement le modèle d'une *phase condensée idéale* indilatable et incompressible dont l'équation d'état peut s'écrire $V = nV_{m,0}$, où $V_{m,0}$ est le volume molaire, intensif, indépendant de T et P .

II -3. Système diphasé à l'équilibre

On retient généralement, pour un corps pur, trois états physiques principaux pour la matière : solide, liquide, gaz (vapeur). Il en existe d'autres, que l'on désigne sous le nom de variétés allotropiques. Dans un diagramme (P, T) , l'espace est divisé en trois zones, séparés par des frontières sur lesquelles deux phases pour le même corps pur sont *en équilibre*.

Lorsqu'on suit une *isotherme*, on observe un palier de changement d'état :



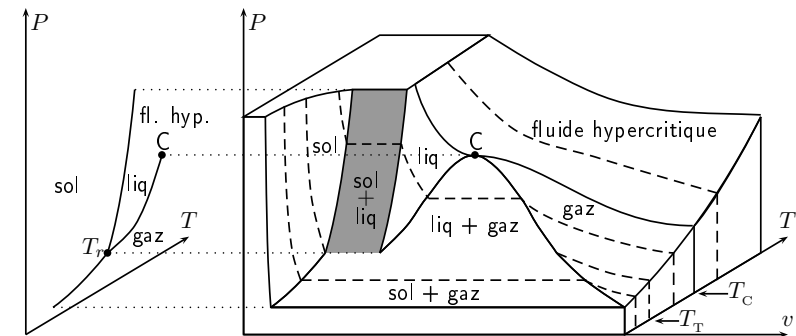
La répartition des constituants d'un mélange à l'équilibre liquide-vapeur suit le **théorème des moments** :

$$x_g(M) = \frac{LM}{LG} = \frac{v(M) - v(L)}{v(G) - v(L)},$$

où $v(L) = v_\ell$ est le volume massique du liquide saturant et $v(G) = v_g$ est le volume massique de la vapeur saturante.

Le lieu des points L de liquide saturant constitue la *courbe d'ébullition* et le lieu des points G de vapeur saturante constitue la *courbe de rosée*. Ces deux courbes se rejoignent au point critique, au delà duquel il n'y a plus de distinction entre liquide et vapeur, juste un fluide hypercritique.

Le diagramme à 3 dimensions suivant donne une représentation plus complète :



 Exercice 1 : Théorème des moments

III - Transformations et échanges énergétiques

III -1. Vocabulaire

Une **transformation thermodynamique** décrit le passage d'un système thermodynamique d'un *état initial* d'équilibre à un *état final* d'équilibre.

Une transformation est dite **infinitésimale** lorsque l'état d'équilibre final est très proche de l'état initial. Dans le cas contraire, la transformation est dite **finie**.

Si une transformation est constituée d'une succession d'états d'équilibre infiniment voisins, elle est qualifiée de **quasistatique**, ce qui impose en pratique qu'elle soit *infiniment lente* (lenteur des échanges thermiques). La réversibilité mécanique est plus facile à atteindre.

Une transformation est dite **réversible** si elle est *quasistatique* et *renversible* (le chemin inverse a un sens physique). Cela suppose l'absence de tout phénomène irréversible, tel que les inhomogénéités (de densité, de température, de concentration), les phénomènes dissipatifs (frottements, effet Joule) et l'absence de réaction chimique.

Transformations particulières

T	monotherme	$T_{ext} = \text{cte} = T_0$
	isotherme	$T = \text{cte}$
P	monobare	$P_{ext} = \text{cte} = P_0$
	isobare	$P = \text{cte}$
V	isochore	$V = \text{cte}$
Q	adiabatique	$Q = 0$ (pas d'échanges thermiques)

Les parois qui autorisent les transferts thermiques sont dites *diathermes* alors que celles qui les empêchent sont dites *athermanes* ou *adiabatiques*, ou encore *calorifugées*.

III -2. Travail des forces pressantes

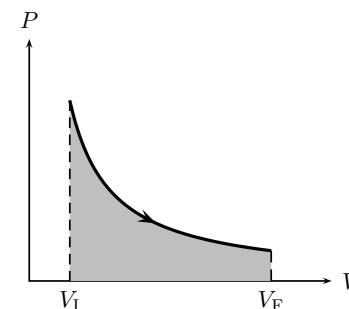
Pour une transformation élémentaire (infinitésimale), on retient que le travail élémentaire des forces pressantes extérieures agissant sur le système est donné par $\delta W = -P_{ext}dV$.

Il est positif quand le système subit une compression (le travail est alors effectivement reçu par le système) et négatif lorsque le système décrit une détente (travail réellement fourni par le fluide constituant le système au cours d'une détente dans une turbine par exemple).

Pour une transformation finie, $W = \int_i^f \delta W$.

Lors d'une transformation mécaniquement réversible $W = \int_i^f -PdV$.

Ainsi le travail reçu par un système thermodynamique au cours d'une transformation finie s'identifie à l'opposé de l'aire algébrique sous la courbe décrivant la transformation en question dans le diagramme de Watt (P, V) ou de Clapeyron (P, v) :



Au cours d'un cycle, le travail reçu par le système s'identifie à l'aire du cycle dans ce même diagramme. Il est positif si le cycle est parcouru en sens *trigonométrique*, le cycle est alors **récepteur**. Le travail reçu est négatif si le cycle est parcouru en sens *horaire*, le cycle est alors **moteur**.

On retient

Transformation	Travail
isochore	$W = 0$
monobare	$W = -P_0(V_F - V_I)$
isotherme, GP	$W = -nRT_0 \ln \frac{V_F}{V_I} = +nRT_0 \ln \frac{P_F}{P_I}$
polytropique, mec. rev., GP	$W = \frac{1}{k-1}(P_F V_F - P_I V_I) = \frac{nR}{k-1}(T_F - T_I)$

Attention, pour un fluide en écoulement, la pression extérieure n'est pas la même en amont et en aval, il ne faut pas appliquer aveuglément l'expression $\delta W = -P_{ext}dV$. On a $\delta W = P_1 dV_1 - P_2 dV_2$, avec $P_1 dV_1$ le travail reçu par le fluide en amont et $-P_2 dV_2$ le travail fourni par le fluide en aval.

III -3. Transferts thermiques

Par définition, un *transfert thermique* est un transfert d'énergie complémentaire au travail mécanique (macroscopique, ordonné). Il correspond à des échanges au niveau microscopique (désordonné, chocs). On le note Q .

À partir de l'énergie interne, on définit la capacité thermique, à volume constant, d'un système : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$. C'est une grandeur extensive, qui s'exprime en $J \cdot K^{-1}$. On lui associe la capacité thermique *molaire* $C_{V,m}$ ou *massique* c_V à volume constant : $C_V = nC_{V,m} = mc_V$.

Un corps de grande capacité thermique peut être décrit comme un **thermostat** (capacité thermique infinie). Un tel corps conserve une température constante quelle que soit l'importance des échanges thermiques qu'il effectue.

Les échanges thermiques sont généralement lents. Par conséquent, si la transformation est rapide, on suppose généralement qu'elle est *adiabatique*, et ce, même si les parois du système ne sont pas parfaitement calorifugées. En revanche, si la transformation est très lente, au contact d'un thermostat par des parois diathermes, elle peut être modélisée par une transformation *isotherme*.

IV - Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe est un principe de conservation et d'équivalence entre deux formes d'énergie. Il est dû notamment à Sadi Carnot, dans son ouvrage "Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance" (1824)

IV -1. Énoncé

- ★ À tout système thermodynamique **fermé** Σ on associe une fonction d'état extensive E appelée **énergie**.
- ★ Au cours d'une transformation finie, la variation de cette fonction d'état est liée aux échanges énergétiques du système par la relation $\Delta E = W + Q$.

Pour un système isolé ($W = 0$, $Q = 0$), l'énergie se conserve.

Les deux formes d'énergie W et Q sont équivalentes ; il est possible de convertir

l'une en l'autre (machines thermiques).

$E = U + E_{c,ens} + E_{p,ext}$, où U est l'énergie interne, $E_{c,ens}$ l'énergie cinétique macroscopique du système associée à la vitesse d'ensemble de déplacement des particules et $E_{p,ext}$ l'énergie potentielle des forces extérieures agissant sur le système (pesanteur par exemple).

Comme le système étudié est généralement au repos macroscopique, on écrit plus simplement $\Delta U = W + Q$

IV -2. Enthalpie

L'étude d'une transformation *monobare* fait apparaître une nouvelle fonction d'état : H , l'**enthalpie**, définie par $H = U + PV$. Elle est *extensive*, s'exprime en joules (J), et sa variation au cours d'une transformation monobare contient déjà le travail des forces pressantes.

À partir de l'enthalpie, on définit la capacité thermique, à pression constante, d'un système : $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$. C'est une grandeur extensive, qui s'exprime en $J \cdot K^{-1}$. On lui associe la capacité thermique *molaire* $C_{P,m}$ ou *massique* c_P à pression constante : $C_P = nC_{P,m} = mc_P$.

IV -3. Transferts thermiques

Grâce au premier principe de la thermodynamique, on peut évaluer les transferts thermiques connaissant la variation d'énergie et le travail reçu : $Q = \Delta E - W$. On retient que

- pour une transformation isochore $Q_V = \Delta U$
- pour une transformation monobare (et a fortiori isobare) $Q_P = \Delta H$

IV -4. Relation de Mayer du Gaz Parfait

L'énergie interne d'un système est a priori fonction des deux variables T et V (la troisième variable P étant liée aux deux premières par l'équation d'état) : $U = U(T, V)$.

Pour l'enthalpie, les variables naturelles sont T et P : $H(T, P)$.

Un gaz parfait suit les deux lois de Joule :

- première loi de joule : $U_{m,GP}(T)$ soit $dU_{m,GP} = C_{V,m}dT$, quelle que soit la transformation ;
- deuxième loi de joule : $H_{m,GP}(T)$ soit $dH_{m,GP} = C_{P,m}dT$, quelle que soit la transformation.

Remarquons qu'un gaz qui suit les deux lois de Joule est un gaz parfait.

Les capacités thermiques molaires du gaz parfait sont liées par la relation de Mayer :

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R.$$

On définit le rapport $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} > 1$. Il vient alors $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$ et

$$C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}.$$

Pour un gaz parfait monoatomique (GPM) :

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R ; C_{P,m} = \frac{5}{2}R \text{ et } \gamma = \frac{5}{3} = 1,67.$$

Pour un gaz parfait diatomique (GPD) :

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R ; C_{P,m} = \frac{7}{2}R \text{ et } \gamma = \frac{7}{5} = 1,4.$$

IV -5. Phase condensée

Une phase condensée suit approximativement les deux lois de Joule, puisque la pression n'a que peu d'influence sur son volume, celui-ci est constant et disparaît de l'expression de l'énergie interne. De la même façon, la pression n'influence pas l'enthalpie. Il vient $U_{PC} \simeq U(T)$ et $H_{PC} \simeq H(T)$.

De plus, la contribution du terme PV à l'enthalpie est généralement négligeable devant l'énergie interne de la phase condensée, si bien qu'on a approximativement $U_{PC} \simeq H_{PC}$.

Les capacités thermiques à pression constante ou à volume constant se confondent, on parle simplement de capacité thermique $C = nC_m = mc$. On travaille généralement avec les grandeurs massiques pour les phases condensées :

$$du_{PC} \simeq dh_{PC} = cdT$$

IV -6. Système diphasé

Pour un système diphasé, chaque sous-système homogène contribue à la grandeur extensive enthalpie H (ou à l'énergie interne U). Par exemple, pour un système liquide-vapeur à l'équilibre, on introduit le titre massique en vapeur $x_G = \frac{m_G}{m_L + m_G}$, et le titre massique en liquide $x_L = \frac{m_L}{m_L + m_G} = 1 - x_G$.

On a alors : $H = m(h_L + x_G(h_G - h_L))$.

Lorsque le système diphasé subit une transformation, P et T étant fixés, seul x_G peut varier. Pour une vaporisation totale de la masse m de fluide (de $x_G = 0$ à $x_G = 1$), on a la variation suivante d'enthalpie : $\Delta H = m(h_G - h_L)$.

On définit alors l'enthalpie massique de vaporisation par $\Delta_{vap}h = h_G - h_L$.

Si la vaporisation est seulement partielle (de $x_G = x_i$ à $x_G = x_f$), alors $\Delta h = (x_f - x_i)\Delta_{vap}h$.

 Exercice 2 : Canette autoréfrigérante

IV -7. Calorimétrie

La méthode des mélanges permet de déterminer une capacité thermique ou encore de mesurer une enthalpie de fusion. Un calorimètre est un récipient aux parois adiabatiques. Sa capacité thermique est généralement inconnue, on commence donc par déterminer quelle masse d'eau μ absorberait le même transfert thermique. On appelle ceci *l'équivalent en eau du calorimètre*.

★ Mesure de l'équivalent en eau : on mélange une masse m_1 d'eau froide (θ_1) et une masse m_2 d'eau chaude (θ_2) dans le calorimètre initialement à l'équilibre thermique (θ_1), puis on attend le nouvel équilibre thermique (θ_f).

sous-système	masse	capacité thermique massique	variation de température
calorimètre	μ	c_{eau}	θ_1 à θ_f
eau "froide"	m_1	c_{eau}	θ_1 à θ_f
eau "chaude"	m_2	c_{eau}	θ_2 à θ_f

L'ensemble étant calorifugé, le premier principe donne, pour ce système constitué d'une phase condensée, au repos macroscopique :

$$\Delta H + \Delta E_{c,ens} + \Delta E_{p,ext} = W_{autre} + Q \text{ soit } \Delta H = 0.$$

$$H \text{ étant extensive : } \Delta H = \Delta H_{calo} + \Delta H_{\text{eau froide}} + \Delta H_{\text{eau chaude}}$$

Il vient $0 = (\mu + m_1)c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_1) + m_2c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_2)$: on en déduit μ .

★ Mesure de la capacité thermique d'un solide : on introduit un solide de masse m_2 porté à la température θ_2 dans le calorimètre rempli d'eau froide (θ_1) :

sous-système	masse	capacité thermique massique	variation de température
calorimètre	μ	c_{eau}	θ_1 à θ_f
eau "froide"	m_1	c_{eau}	θ_1 à θ_f
solide	m_2	c_{sol}	θ_2 à θ_f

On a $\Delta H = \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{eau froide}} + \Delta H_{\text{solide}} = 0$ d'après le premier principe.

Il vient $c_{\text{sol}} = c_{\text{eau}} \frac{\mu + m_1}{m_2} \times \frac{\theta_f - \theta_1}{\theta_2 - \theta_f}$.

★ Mesure de l'enthalpie de fusion de l'eau : on introduit un glaçon de masse m_2 initialement à $\theta_2 = 0^\circ\text{C}$

sous-système	masse	capacité thermique	transformation
calorimètre	μ	c_{eau}	θ_1 à θ_f
eau "froide"	m_1	c_{eau}	θ_1 à θ_f
glaçon	m_2	c_{glace} puis c_{eau}	fusion "puis" θ_2 à θ_f

H étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on peut donc la calculer sur un chemin fictif où le glaçon fond d'abord complètement, puis l'eau formée se réchauffe.

$$\Delta H_{\text{glace}} = \Delta H_{\text{fusion}} + \Delta H_{\text{échauffement}}$$

On peut alors déterminer $\Delta_{\text{fus}}h = \frac{1}{m_2} [m_2c_{\text{eau}}(\theta_2 - \theta_f) + (m_1 + \mu)(\theta_1 - \theta_f)]$

V - Deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe est un principe d'évolution, et distingue entre deux formes d'énergie (travail et transfert thermique).

V-1. Irréversibilité

Les transformations spontanées vont généralement dans le sens d'une uniformisation des paramètres dont la distribution est inhomogène, cette évolution est irréversible. Les causes principales d'irréversibilité sont des déséquilibres mécaniques, des déséquilibres thermiques, des déséquilibres de densité, ou encore les changements d'état.

D'autres phénomènes, tels que les frottements fluides ou solides, l'effet Joule ou encore les réactions chimiques peuvent rendre irréversible l'évolution d'un système thermodynamique.

On peut limiter les sources d'irréversibilité avec

- une durée infinie
- pas de frottements (ou le moins possible)
- pas de différence de température

V-2. Énoncé

★ À tout système thermodynamique **fermé** Σ on peut associer une fonction d'état *extensive* appelée **entropie**, notée S . Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

★ Au cours d'une transformation du système fermé Σ , la variation d'entropie entre l'état initial et l'état final s'écrit $\Delta S = S_e + S_c$, avec

- S_e terme d'échange $S_e = \frac{Q_e}{T_S}$, où Q_e est le transfert thermique échangé au cours de la transformation et T_S la température de surface du système.
- S_c terme de création $S_c \geq 0$, où $S_c > 0$ pour une transformation irréversible et $S_c = 0$ pour une transformation réversible.

Pour un **système isolé**, on a désormais $\Delta S_{\text{isolé}} = S_c \geq 0$. Le second principe indique un sens d'évolution ; ce n'est pas un principe de conservation.

On en déduit que l'état d'équilibre d'un système isolé est celui dans lequel son entropie est *maximale*.

Pour une transformation seulement **adiabatique**, $S_e = 0$ donc $\Delta S = S_c \geq 0$. Si la transformation est en outre réversible, alors $S_c = 0$ donc $\Delta S = 0$

Une transformation adiabatique réversible d'un système fermé est **isentropique**.

V-3. Entropie des systèmes usuels

L'entropie S est une fonction d'état extensive, on définit également l'entropie molaire S_m (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et l'entropie massique s (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$).

On a $S = nS_m = ms$. **★ Gaz Parfait**

Pour n moles de gaz parfait, on exprime l'entropie en fonction des couples de variables (P, T) , (P, V) ou (T, V) liés par l'équation d'état.

$$\begin{aligned} S_{GP}(T, P) &= \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + nS_m(T_0, P_0) \\ S_{GP}(T, V) &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + nS_m(T_0, V_0) \\ S_{GP}(P, V) &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P}{P_0} + \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_0} + nS_m(P_0, V_0) \end{aligned}$$

Lois de Laplace

Hypothèses : adiabatique réversible (donc isoS) d'un GP

$$P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma$$

$$T_f^\gamma P_f^{1-\gamma} = T_i^\gamma P_i^{1-\gamma}$$

$$T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$$

Conséquence : en un point (P_0, V_0) d'un diagramme (P, V) , la pente d'une adiabatique réversible (isoS) est plus forte que celle d'une isotherme (isoT).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{isoS} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{isoT}$$

★ Phase condensée

La pression ayant peu d'influence sur le volume d'une phase condensée, on le considère constant et l'entropie n'est fonction que de la température.

$$S(T) = nS_m(T) = nC_m \ln \frac{T}{T_0} + nS_m(T_0)$$

$$S(T) = ms(T) = mc \ln \frac{T}{T_0} + ms_0(T)$$

★ Système diphasé

Pour un système diphasé, chaque sous-système contribue à l'entropie totale (grandeur extensive).

$$S = S_L + S_G = n_L S_{m,L} + n_G S_{m,G} = m_L s_L + m_G s_G$$

Avec le titre massique en vapeur x_G , on obtient, comme pour l'enthalpie :

$$S = m (s_L + x_G (s_G - s_L))$$

On définit l'entropie massique de changement d'état à T_0 , liée à l'enthalpie massique de changement d'état :

$$\Delta_{vap} s = s_G - s_L = \frac{\Delta_{vap} h}{T_0}$$

V -4. Bilans entropiques


On évalue la variation d'entropie du système considéré grâce aux expressions précédentes.

On évalue l'entropie échangée en calculant le transfert thermique.

On en déduit, grâce au deuxième principe, l'entropie créée sur la transformation, ce qui permet de statuer sur son caractère irréversible ou non.

Si $S_c > 0$, la transformation est irréversible, si $S_c = 0$, elle est réversible, si $S_c < 0$, on a fait une erreur de calcul.

 Exercice 3 : Mise à l'équilibre

 Exercice 4 : Contact avec N thermostats

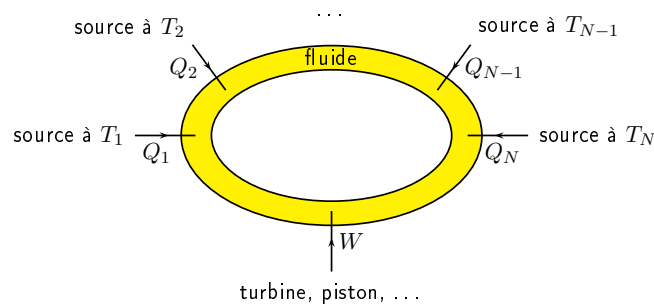
VI - Machines thermiques

VI -1. Principe général de fonctionnement

On s'intéresse aux machines cycliques permettant une conversion continue d'énergie. Un fluide caloporteur (agent thermique) est successivement (ou pas) mis en contact avec des sources de chaleur (thermostats) avec lesquels il échange un transfert thermique Q , et des sources mécanique (ou autre) avec lesquelles il échange un travail W .

Si le travail global reçu au cours d'un cycle est positif, la machine est un *récepteur*.

Si le travail global reçu par le fluide est négatif, la machine est un *moteur*.



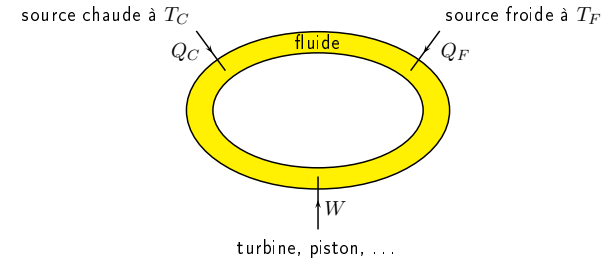
La variation d'une fonction d'état sur un cycle étant nécessairement nulle, on en déduit :

$$\text{1er pcpe : } W + \sum_{i=1}^N Q_i = 0 \quad \text{2ème pcpe : } \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

La deuxième relation constitue l'**inégalité de Clausius**. L'inégalité est stricte pour des transformations irréversibles et on a l'égalité dans le cas d'un cycle réversible.

On en déduit qu'une machine **monotherme** est nécessairement réceptrice ($Q < 0$ impose $W > 0$), ce qui constitue la formulation historique du deuxième principe.

On s'intéresse plus spécifiquement aux **machines dithermes** :



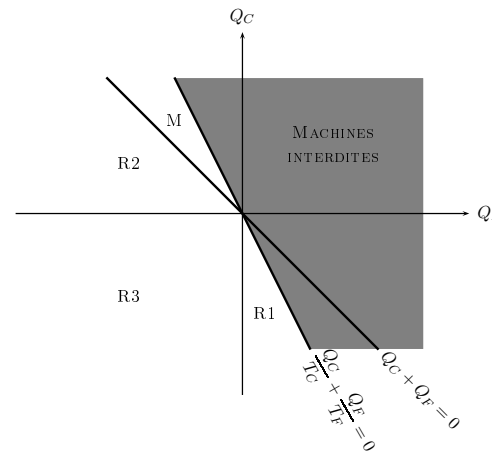
L'application des deux principes aboutit à

$$W + Q_C + Q_F = 0$$

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

VI -2. Diagramme de Raveau

Les différents types de machines que l'on peut concevoir avec deux thermostats de température T_F et T_C fixes sont représentées par un point dans le diagramme de Raveau (Q_C, Q_F)

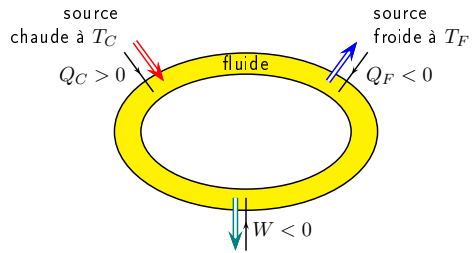


- M : moteurs (on prélève W sur le transfert thermique spontané)
- R1 : réfrigérateur, pompe à chaleur (grâce à W , on renverse les échanges thermiques spontanés)
- R2 : sans intérêt (échanges thermiques spontanés, pas besoin de donner W)
- R3 : sans intérêt (récepteur monotherme plus efficace)

VI -3. Performance d'une machine ditherme

La performance (grandeur positive) est définie par le rapport de la grandeur énergétique utile (recherchée) à l'énergie coûteuse.

a) Moteur ditherme

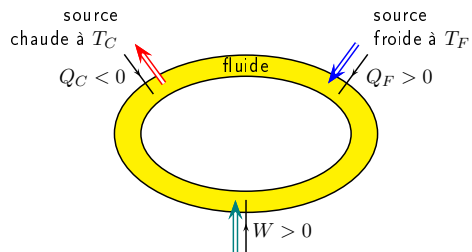


Un moteur fournit du travail ($W < 0$). Il prélève pour cela un transfert thermique à la source chaude ($Q_C > 0$) qu'il ne restitue que partiellement à la source froide (Q_F).

Son rendement est donné par $\eta = -\frac{W}{Q_C} \leq 1 - \frac{T_F}{T_C}$.

Le rendement maximal est obtenu pour une machine fonctionnant de manière réversible (d'après l'inégalité de Clausius), ce qui constitue le **théorème de Carnot**.

b) Machine frigorifique

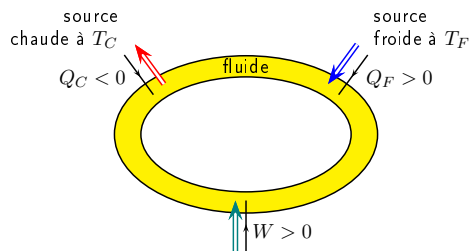


Le sens spontané des échanges thermiques est inversé grâce à l'apport de travail : on peut prélever de l'énergie thermique à la source froide.

Sa performance, nommée *efficacité frigorifique*, se traduit par

$$e_f = \frac{Q_F}{W} \leq \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

c) Pompe à chaleur



Le sens spontané des échanges thermiques est renversé grâce à l'apport de travail. On apporte alors de l'énergie thermique à la source chaude.

La performance d'une pompe à chaleur (pac) est donnée par

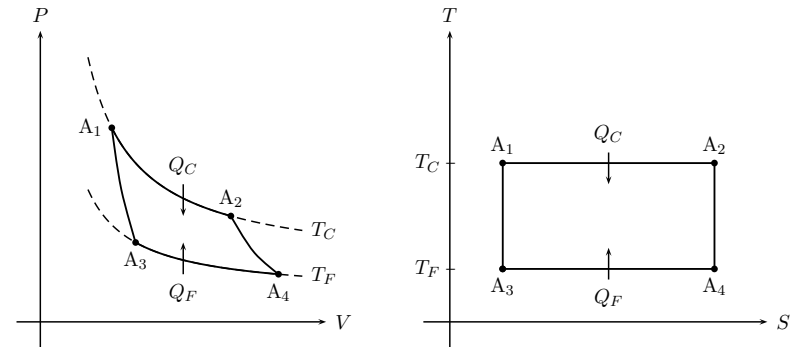
$$e_{pac} = -\frac{Q_C}{W} \leq \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

d) Cycle de Carnot

Le **cycle de Carnot** est constitué de deux isothermes et de deux adiabatiques réversibles (donc isentropiques) et constitue la machine ditherme la plus efficace pour deux températures T_F et T_C données.

Pour un *moteur*, il est parcouru dans le sens *horaire* en diagramme de Clapeyron (P, V) et en diagramme entropique (T, S).

Pour un *récepteur* (réfrigérateur, pompe à chaleur), le cycle est parcouru dans le sens *trigonométrique*, dans les deux représentations.

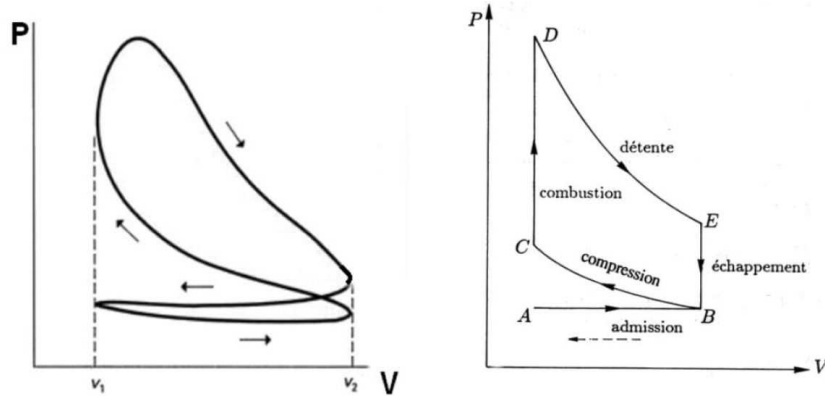


🔗 Exercice 5 : Moteur de Stirling

VI -4. Systèmes réels

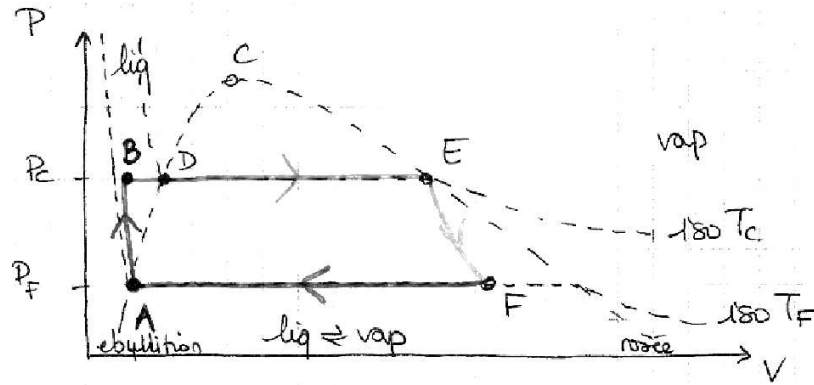
★ Moteur à explosion

Ce moteur est modélisé par le cycle de Beau de Rochas :



★ Machine à vapeur

La machine à vapeur, avec changement d'état, est modélisée par le cycle de Rankine, présenté ici en diagramme de Clapeyron :



★ Machine frigorifique

Pour la machine frigorifique, on travaille généralement avec un fluide qui subit des changements d'état, et le cycle est représenté en diagramme (P, h) (diagramme des frigoristes) :

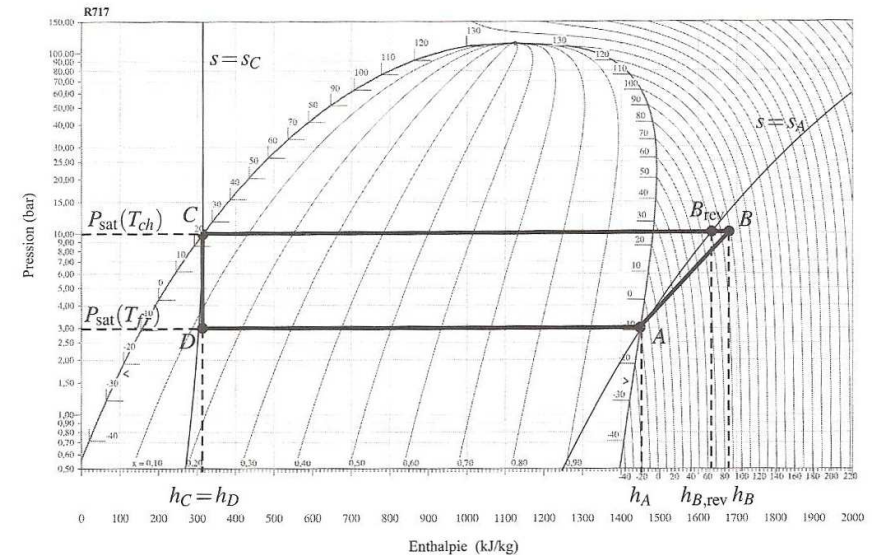


Figure 25.13 – Cycle d'une machine frigorifique : $T_{ch} = 298 \text{ K}$, $T_{fr} = 263 \text{ K}$.

Pour une telle machine, avec un fluide caloporteur en écoulement, on utilise une version adaptée du premier principe, que l'on appelle *premier principe industriel* que l'on applique à chaque organe de la machine thermique :

$$\Delta h = w_u + q,$$

où w_u est le travail massique utile (parfois appelé travail indiqué) autre que celui des forces pressantes, et q le transfert thermique massique reçu par le fluide lors de son passage dans l'organe considéré.

Ici :

- compresseur : $q = 0$ et $w_u = \Delta h_{AB} = h_B - h_A$
- condenseur : $q_C < 0$ et $w_u = 0$ donc $q_C = \Delta h_{BC} = h_C - h_B$
- détenteur : $q = 0$ et $w_u = 0$ donc $\Delta h_{CD} = 0$ (isenthalpe)
- évaporateur : $q_F > 0$ et $w_u = 0$ donc $q_F = \Delta h_{DA} = h_A - h_D$

L'efficacité frigorifique est donc
$$e_{fr} = \frac{q_F}{w_u} = \frac{h_A - h_D}{h_B - h_A}.$$

Pour une pompe à chaleur fonctionnant sur le même cycle, on aurait

$$e_{pac} = -\frac{q_C}{w_u} = \frac{h_B - h_C}{h_B - h_A}$$

Exercice 6 : Pompe à chaleur

Exercices

1 - Théorème des moments

Dans le tableau suivant sont regroupés les volumes massiques de l'eau liquide (indice L) et de l'eau vapeur (indice G) pour différentes températures.

$\theta(^{\circ}\text{C})$	P_{sat} (bar)	v_G ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	v_L ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
25	0,03	45,7	$1,00 \cdot 10^{-3}$
60	0,2	7,65	$1,02 \cdot 10^{-3}$
100	1,0	1,55	$1,04 \cdot 10^{-3}$

1. Que peut-on dire de l'évolution du volume massique du liquide saturant en fonction de la température ? Ce résultat était-il attendu ? Qu'en est-il pour la vapeur saturante ? Quelles sont les conséquences sur la forme des courbes de saturation ?
2. Comparer v_G et v_L pour une température donnée. Quelle hypothèse est-il raisonnable de faire aux faibles températures ? Cette hypothèse est-elle toujours valable aux plus hautes températures ? Pourquoi ?
3. On considère une masse $m_0 = 100$ g d'eau sous forme d'un mélange diphasé à l'équilibre (liquide-vapeur) à la température $\theta_1 = 25^{\circ}\text{C}$, de volume massique $v_M = 5,0 \text{ m}^3/\text{kg}$. Exprimer puis calculer le titre massique en vapeur x_{vap}^1 de ce mélange. Calculer les masses respectives de la phase liquide et de la phase vapeur.
4. On porte ce mélange à une température $\theta_2 = 60^{\circ}\text{C}$ sans modifier son volume massique. Déterminer le nouveau titre massique en vapeur x_{vap}^2 .
5. On le porte désormais à une température $\theta_2 = 100^{\circ}\text{C}$, en maintenant son volume massique constant. Sous quelle forme se trouve l'eau dans l'état final ?

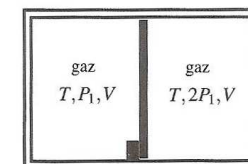
2 - Canette autoréfrigérante

À l'occasion de la Coupe du Monde de Football 2002, une canette autoréfrigérante a été mise au point. Elle comprend un réservoir en acier contenant un liquide réfrigérant. Lorsqu'on ouvre la canette, ce liquide est libéré, il se détend brusquement et se vaporise en traversant une spirale en aluminium qui serpente à travers la boisson à refroidir. Le volume de la boisson à refroidir est $33 \cdot 10^{-2} \text{ L}$, et l'on considèrera pour simplifier qu'il s'agit d'eau de capacité thermique massique $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. On considère que le corps réfrigérant est constitué d'une masse $m_r = 60$ g de N_2 dont l'enthalpie massique de vaporisation est $L_v = 200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Calculer la variation de température de la boisson.

3 - Mise à l'équilibre

Une enceinte indéformable aux parois calorifugées est séparée en deux compartiments par une cloison étanche de surface S , mobile et diatherme. Les deux compartiments contiennent chacun un gaz parfait. Dans l'état initial, le gaz du compartiment 1 est dans l'état ($T = 300 \text{ K}$, $P_1 = 1 \text{ bar}$, $V = 1 \text{ L}$), le gaz du compartiment 2 dans l'état ($T, 2P_1, V$). Une cale bloque la cloison mobile.



On enlève la cale et on laisse le système atteindre un état d'équilibre.

1. Déterminer l'état final.
2. Calculer l'entropie créée.

4 -Contact avec N thermostats

1. Une masse $m = 1 \text{ kg}$ d'eau liquide à $T_0 = 273 \text{ K}$ est mise en contact avec un thermostat à $T_f = 300 \text{ K}$. La capacité thermique massique de l'eau est $c = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Calculer l'entropie créée. Quelle est la cause de la création d'entropie ?

2. On suppose maintenant que l'eau est d'abord mise en contact avec un premier thermostat à la température $T_1 = 285 \text{ K}$ jusqu'à ce qu'elle atteigne cette température, puis elle est mise en contact avec le thermostat à T_f .

Calculer de nouveau l'entropie créée. Pourquoi trouve-t-on une valeur inférieure à celle de la question précédente ?

3. On opère maintenant en N étapes : l'eau, initialement à $T_0 = 273 \text{ K}$, est mise en contact avec N thermostats de température T_i vérifiant $\frac{T_i}{T_{i-1}} = a = \text{cte}$ et $T_N = T_f = 300 \text{ K}$.

Calculer l'entropie créée. Que devient-elle lorsque N tend vers l'infini ? Pourquoi ?

5 - Moteur de Stirling

Un moteur fonctionne entre une source chaude de température $T_C = 450 \text{ K}$ et une source froide de température $T_F = 300 \text{ K}$. L'agent thermique, constitué de n moles de gaz parfait de coefficient $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,40$, décrit de manière quasi-statique le cycle suivant :

- AB : compression à la température T_F de la source froide
- CD : détente à la température T_C de la source chaude
- BC et DA : isochores respectivement aux volumes V_1 et V_2

On donne $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\alpha = \frac{V_2}{V_1} = 2,00$ (taux de compression).

1. Représenter le cycle de ce moteur en diagramme de Clapeyron.
2. Identifier les étapes non réversibles.
3. Calculer les différents transferts thermiques reçus par le gaz au cours du cycle.
4. Définir puis exprimer le rendement η du moteur.

5. Afin d'améliorer le rendement du moteur, on utilise un dispositif qui permet d'éviter les échanges thermiques avec l'extérieur en dehors des deux phases isothermes. Calculer le nouveau rendement du moteur η' . Commenter le résultat obtenu

6 - Pompe à chaleur

La pompe à chaleur est un dispositif qui, en mode « chauffage » puise l'énergie thermique dans l'air, dans le sol ou dans l'eau des nappes phréatiques, pour la transférer vers le local à réchauffer. Elle est constituée d'un circuit fermé dans lequel circule un fluide caloporteur à l'état liquide, gazeux ou biphasé selon les éléments qu'il traverse. La circulation se fait en régime permanent ; on néglige les variations d'énergies cinétique et de pesanteur.

Le cycle de la pompe à chaleur se compose de quatre étapes, en dehors desquelles les échanges thermiques ou mécaniques sont supposés nuls :

- Compression 1-2 : le gaz subit au cours de sa circulation une compression adiabatique et réversible qui l'amène de l'état 1 (P_1, T_1) à l'état 2 (P_2, T_2). On note $w'_{12} > 0$ le travail massique utile reçu par le fluide.
- Condensation 2-3 : le gaz se liquéfie totalement à pression constante P_2 jusqu'à la température T_3 . Il cède de l'énergie à la source chaude, et l'on note $q_{23} < 0$ l'énergie massique échangée.
- Détente 3-4 : le fluide traverse un tuyau indéformable et ne permettant pas les échanges thermiques. La pression du fluide redescend jusqu'à P_1 et sa température vaut alors T_4 .
- Évaporation 4-1 : le liquide s'évapore totalement à pression constante P_1 jusqu'à la température T_1 . Il reçoit l'énergie massique $q_{41} > 0$ de la source froide.

1. Montrer que la phase de détente est isenthalpique.
2. Quelle est la relation liant les quantités q_{23} , q_{41} et w'_{12} ?

3. Justifier la définition de l'efficacité de la pompe à chaleur $e = -\frac{q_{23}}{w'_{12}}$ et montrer que $e > 1$.

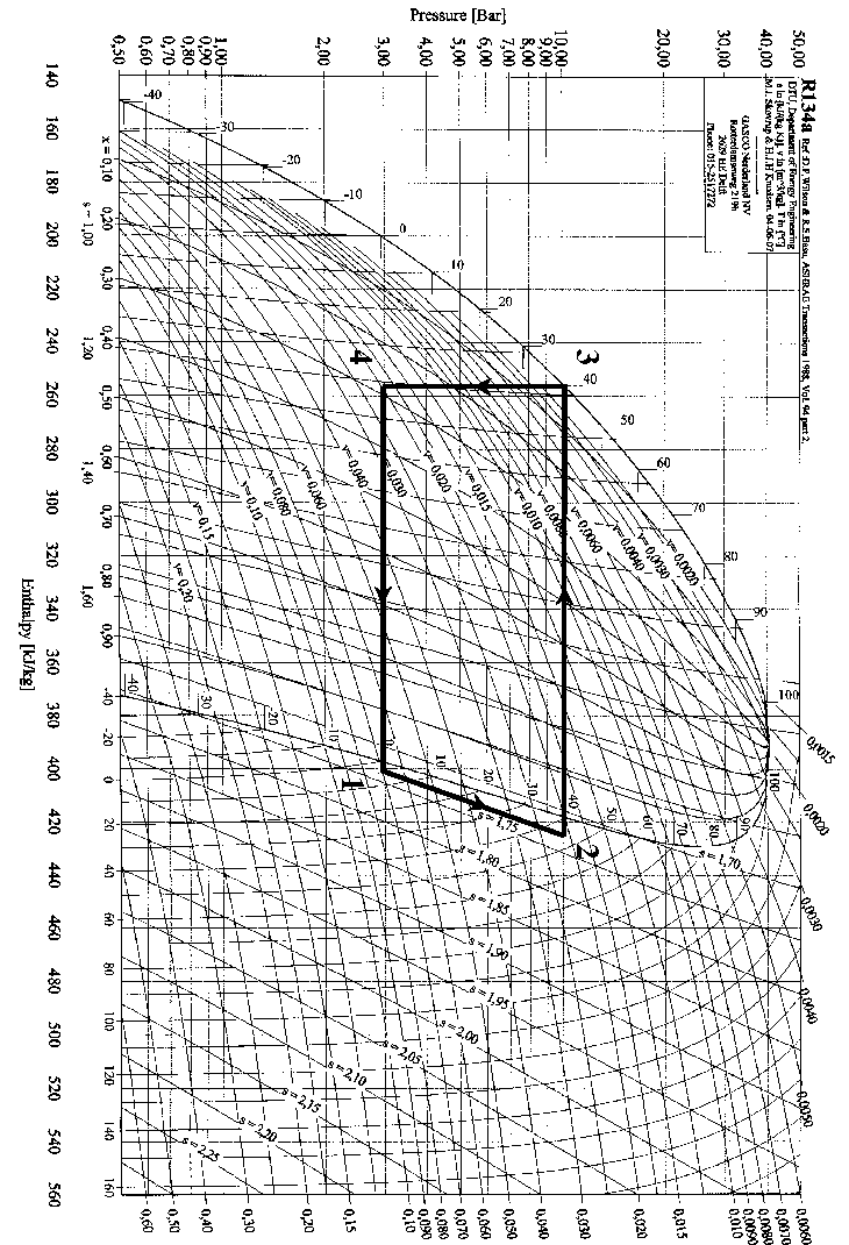
4. On donne ci-après le diagramme de Mollier $P = f(h)$ d'un fluide caloporteur courant :

- (a) La phase liquide y apparaît-elle incompressible et indilatable ? La phase gazeuse y apparaît-elle comme un gaz parfait ?
- (b) Utiliser le diagramme fourni sur lequel est représenté le cycle pour compléter le tableau suivant :

	État 1	État 2	État 3	État 4
h (kJ.kg ⁻¹)	402			
P (bar)	3	10		
T (°C)	5		40	
État physique	vapeur		liquide (saturant)	

(c) À partir du diagramme de Mollier, estimer numériquement l'efficacité de la pompe à chaleur. Comparer la valeur trouvée à celle qui correspondrait à un cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures.

(d) Calculer le débit massique du fluide permettant d'assurer une puissance de chauffage de 4 kW.



$$e = 7,64 ; e_C = 8,94 ; D_m = \frac{\mathcal{P}}{|q_{23}|} = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Éléments de réponse

1. 1. v_L ne varie presque pas (liquide indilatable, courbe d'ébullition très verticale en diagramme de Clapeyron)
2. $v_L \ll v_G$, on peut négliger v_L devant v_G tant qu'on est loin du point triple.
3. $x_{vap}^1 = 0,11 ; m_L = 89 \text{ g} ; m_V = 11 \text{ g}$
4. $x_{vap}^2 = 0,65 ;$
5. vapeur sèche.
2. $T_f - T_i = -\frac{m_r L_v}{m_{eau} c} = -8,7 \text{ }^\circ\text{C}$
3. $T' = T ; V_1' = \frac{2V}{3} ; V_2' = \frac{4V}{3} ; P' = \frac{P_1 + P_2}{2} ;$
 $S_c = n_1 R \ln \frac{2V_1'}{V} + n_2 R \ln \frac{2V_2'}{V} = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (transformation irréversible)
4. 1. $S_c = mc \left(\ln \frac{T_f}{T_0} - 1 + \frac{T_0}{T_f} \right) = 18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$
2. $S_c = mc \left(\ln \frac{T_f}{T_0} + \frac{T_0}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_f} - 1 \right) = 9,22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
3. $S_c = mc \left(\ln \frac{T_f}{T_0} + N \left(\left(\frac{T_f}{T_0} \right)^{-\frac{1}{N}} - 1 \right) \right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$
5. AB et CD sont réversibles, BC et DA irréversibles ; $Q_{AB} = -nRT_F \ln \alpha < 0$ et $Q_{CD} = nRT_C \ln \alpha > 0 ; \eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_{BC} + Q_{CD}} = \frac{(\gamma - 1)(T_C - T_F) \ln \alpha}{T_C - T_F + (\gamma - 1)T_C \ln \alpha} = 0,15 ; \eta' = 1 - \frac{T_F}{T_C} = 0,33.$
6. $\Delta h_{34} = 0 ; w'_{12} + q_{23} + q_{41} = 0 ; e = -\frac{q_{23}}{w'_{12}} > 1 ;$