

Thermodynamique

Préparation à l'agrégation interne de physique

I Posséder les bases	
1 Introduction	3
2 Premiers pas	6
Exercices	7
Solutions	8
II Acquérir l'essentiel	
1 Principes de la thermodynamique	9
2 Les échanges	11
3 Énergie interne et entropie des systèmes modèles	14
4 Transformations thermodynamiques	15
5 Quelques Applications	15
Exercices	21
Solutions	31
III Approfondir	
1 Variables d'état — extensivité et identité thermodynamique	33
2 Échanges idéalisés – Sources	34
3 L'activité chimique	35
Exercices	36

Posséder les bases

1 Introduction	3
1.1 Systèmes thermodynamiques	3
1.2 L'équilibres des systèmes thermodynamiques	3
1.3 Systèmes thermodynamiques hors équilibre	4
1.4 Bilans comptables en physique	5
2 Premiers pas	6
2.1 La température	6
2.2 La pression	6
2.3 Les systèmes modèles	6
Exercices	7
Solutions	8

★ ★ ★

1 Introduction

1.1 Systèmes thermodynamiques

La thermodynamique s'intéresse aux systèmes contenant un très grand nombre de degrés de liberté¹.

Dans les conditions normales,

- ▷ 1 mm³ d'air contient $2 \cdot 10^{16}$ molécules.
- ▷ 1 (μm)³ de graphite contient 10¹¹ atomes de carbone.

Elle en décrit le comportement à une échelle spatiale, et dans une échelle de temps, très grandes devant la taille typique et le temps d'évolution caractéristique des constituants du système.

1.2 L'équilibres des systèmes thermodynamiques

2 verres d'eau *identiques*...



Une même réalité macroscopique...

... des réalités microscopiques sans corrélation

1. Définition qui me paraît préférable à celle qui dirait « grand nombre de particules » : d'une part parce que la thermo est née avant que l'hypothèse atomiste ne soit admise et d'autre part car parfois ce sont les quanta de vibration (phonons) d'un cristal qui interviennent.

La grande force de la thermodynamique est intimement liée à cette identité macroscopique entre des systèmes si différents microscopiquement. Cette identité est caractérisée par un nombre très réduit de paramètres : les variables thermodynamiques. La thermodynamique statistique nous révèle comment la pertinence de ces variables est liée au nombre de degrés de liberté.

Exemple : d'un point de vue microscopique, l'encombrement de ce verre d'eau change sans cesse, au gré des mouvements moléculaires. Ce que l'on appelle volume en thermodynamique est la moyenne temporelle² (lorsqu'elle existe) de cet encombrement.

Ainsi toutes les grandeurs manipulées par la thermodynamique sont des moyennes temporelles. En voici quelques unes :

Le volume, l'énergie, la charge électrique, les moments dipolaires, le nombre de moles, ...

1.3 Systèmes thermodynamiques hors équilibre

Quand un système thermodynamique n'est plus à l'équilibre, les choses se compliquent. Le temps caractéristique de cette évolution joue un rôle fondamental.

C'est ici qu'intervient la notion d'échelle mésoscopique : une échelle minuscule d'un point de vue macroscopique, mais qui reste dans le cadre de la thermodynamique parce qu'elle contient un très grand nombre de particules. L'évolution vers l'équilibre d'un sous-système de cette taille se fait en un temps typique appelé temps de relaxation du sous-système.

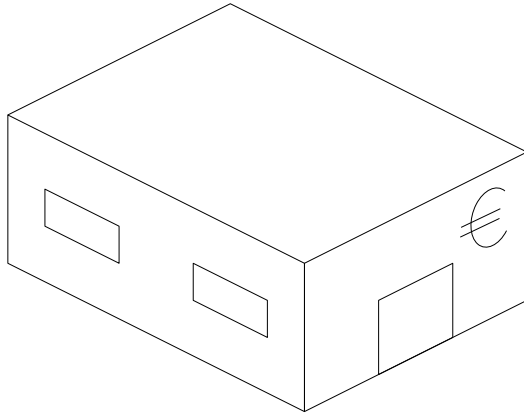
Si le temps caractéristique de l'évolution du système est très grand devant le temps de relaxation mésoscopique, alors on pourra considérer que le système est en *équilibre thermodynamique local*. Les grandeurs vues plus haut restent pertinentes à cette échelle ; elles sont des moyennes temporelles (sur le temps de relaxation) et spatiales (sur des volumes mésoscopiques). Le traitement mathématique fait intervenir des densités : masse volumique, densité volumique de charge, aimantation, ...

Sinon, seule une description microscopique garde du sens.

2. Ou bien statistique ! Je n'entre pas ici dans ces considérations et la notion d'ergodicité.

1.4 Bilans comptables en physique

Une grosse partie de l'occupation du physicien est un travail comptable. Il choisit une grandeur et mesure les changements qu'elle subit. Voyons plus précisément en quoi cela consiste sur un exemple volontairement choisi en dehors du cadre de la physique :



Considérons une banque, du type banque centrale. Soit $S(t)$ la somme contenue, à l'instant t , dans le volume qu'est la banque. À un instant t' , la somme a changé et vaut alors $S(t')$.

Les causes de variation de S peuvent être classées en deux catégories :

1. les causes internes, telles que la fabrication de coupures grâce à la planche à billets ou la destruction des billets usagés à la déchiqueteuse. Ces causes sont d'un point de vue algébrique des *créations*.
2. les causes externes, tels que les flux (camions de transport de fonds, billets qui volent par les fenêtres à chaque rafale de vent, ...). Ces causes sont des *échanges*, algébriquement comptés positivement s'ils sont reçus.

Le bilan, purement comptable, entre t et t' s'écrit :

$$S(t') = S(t) + S_{\text{éch pendant } [t;t']} + S_{\text{créée pendant } [t;t']}$$

ou encore sans référence explicite à l'intervalle de temps choisi :

$$\boxed{\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}}$$

Un même bilan peut être écrit à propos de toute grandeur que le physicien peut compter, à savoir toute grandeur extensive.

Un bilan devient physique à partir du moment où le physicien énonce des lois le concernant.

Exemples :

- ▷ loi de conservation de la charge : $Q_{\text{créée}} = 0$
- ▷ loi de conservation de la masse (phys. non nucléaire)
- ▷ lois de conservation de la quantité de mouvement, du moment cinétique
- ▷ bilan d'énergie électromagnétique (voir cours correspondant)
- ▷ 1^e principe de la thermodynamique (voir ci-après)
- ▷ 2^e principe de la thermodynamique (idem)

2 Premiers pas

2.1 La température

On introduit parfois un principe 0 de la thermodynamique. Celui-ci stipule que la relation « être en équilibre thermique avec » est une relation d'équivalence.

On en déduit les possibilités :

- ▷ d'introduire une grandeur (température) définie pour tout état d'équilibre thermique.
- ▷ de repérer les valeurs de celle-ci.

Dans une formulation moderne il n'est pas nécessaire.

2.2 La pression

Cette grandeur est en général introduite dans les cours de thermodynamique. Je n'y suis pas particulièrement favorable, je préfère la voir issue de la mécanique.

Lorsque l'effort d'un système sur un autre est réparti sur une surface, cette notion intervient naturellement. Par définition, la résultante des actions s'exerçant sur la surface élémentaire dS séparant le système A du système B est :

$$d\vec{F}_{A \rightarrow B} \stackrel{\text{déf}}{=} p \cdot dS \vec{n}_{A \rightarrow B}$$

2.3 Les systèmes modèles

Le gaz parfait

Le modèle de gaz parfait tente de décrire d'une manière très élémentaire le comportement d'un système gazeux. Théoriquement, un gaz parfait est un système de particules *ponctuelles* et *sans interaction* les unes avec les autres.

La loi des gaz parfaits précise comment la pression p , le volume V , la température T et le nombre de moles n sont liés :

$$\boxed{p \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$

Cette loi est également appelée *équation d'état des gaz parfaits*.

À faible densité, le comportement des gaz réels est semblable à celui des gaz parfaits.

Remarque un mélange de gaz parfaits est encore un gaz parfait si les interactions entre molécules d'espèces différentes sont négligeables (mélange dit idéal). Dans ce cas, la loi des gaz parfaits montre qu'on peut définir une *pression partielle* pour chaque gaz :

$$p \cdot V = \left(\sum_i n_i \right) \cdot R \cdot T$$

donc,

$$p = \sum_i p_i \quad \text{avec} \quad p_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \cdot p$$

Cette additivité des pressions partielles est souvent appelée loi de Dalton.

La phase condensée idéale

Le modèle de phase condensée idéale tente de décrire d'une manière très élémentaire le comportement d'un système solide ou liquide. Il repose sur la constatation expérimentale que les variations de volume de ces systèmes sont rarement perceptibles. Ce modèle affirme alors l'invariance du volume³ de telles phases.

Si on devait écrire une équation d'état, elle serait :

$$\boxed{\frac{V}{n} = C^{\text{te}}}$$

Sa validité pour les solides ou liquides réels n'est vérifiée que si dilatabilité et compressibilité sont négligeables.

EXERCICES

ex 1. Pression d'un pneumatique

La pression d'un pneumatique est ajustée l'hiver, sous une température $T_h = -10^\circ \text{C}$ à $p_h = 2 \text{ atm}$ (pression préconisée par le constructeur).

Sachant que le conducteur est capable de ressentir les effets néfastes d'un écart de 10% par rapport à cette pression, sera-t-il nécessaire de corriger celle-ci l'été, lorsque la température sera $T_e = 30^\circ \text{C}$? (L'air sera considéré comme un gaz parfait)

ex 2. Densité d'un mélange gazeux

Quelle est la densité, par rapport à l'air, d'un mélange gazeux renfermant 88 g de CO_2 et 14 g de CO ?

$$M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}; M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}; M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$$

ex 3. Mélange de gaz parfaits

Trois récipients contiennent respectivement du dihydrogène, du dioxygène et du diazote dans les conditions suivantes :

H_2 : 2,25 L ; 250 mmHg ; 20°C

O_2 : 5,50 L ; 250 mmHg ; 20°C

N_2 : 1,40 L ; 760 mmHg ; 0°C

1. Calculer la masse de chacun des gaz en les supposants parfaits.

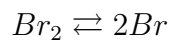
3. On parle de modèle de fluide incompressible, en sous-entendant également l'indilatabilité...

2. On mélange ces gaz dans un même récipient de volume 18,5 L à 0 ° C et on suppose le mélange idéal. Calculer, pour chacun des gaz sa fraction molaire, sa fraction massique et sa pression partielle.

Données : 760 mmHg = 1 atm ; $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

ex 4. Dissociation au sein d'un gaz

- Quel est le volume occupé par 1 g de dibrome à 600 ° C sous la pression normale, en supposant que c'est un gaz parfait ?
On donne la masse molaire de l'élément brome : $M = 80 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Quel est le volume à 1600 ° C ?
- L'expérience montre qu'en fait, le volume à 1600 ° C est 1,195 L.
▷ Montrer que cela peut s'expliquer en considérant qu'une certaine proportion des molécules Br_2 s'est dissociée en atomes Br suivant l'équilibre :



- ▷ Calculer le taux de dissociation de Br_2 à 1600 ° C.

SOLUTIONS

ex 1. Pression d'un pneumatique

$\frac{\Delta p}{p} = 15\% > 10\%$, donc il sera nécessaire de corriger la pression.

ex 2. Densité d'un mélange gazeux

Masse molaire du mélange : $M = \frac{m_{CO_2} + m_{CO}}{n_{CO_2} + n_{CO}} \simeq 40,8 \text{ g/mol}$; densité : $d = \frac{M}{M_{air}} \simeq 1,4$.

ex 3. Mélange de gaz parfaits

	$m(g)$	α_{mol}	α_{mas}	$p_i(mmHg)$
H_2	$6,07 \cdot 10^{-2}$	18,3%	1,50%	28,3
O_2	2,38	44,7%	57,0%	69,3
N_2	1,73	37,0%	41,5%	57,5

ex 4. Dissociation au sein d'un gaz

- $V = 0,45 \text{ L}$;
- $V = 0,97 \text{ L}$;
- 23% des molécules Br_2 sont dissociées.

Acquérir l'essentiel

1 Principes de la thermodynamique	9
1.1 Premier principe	9
1.2 Second principe	10
2 Les échanges	11
2.1 Le travail	11
2.2 La chaleur	12
2.3 L'entropie	13
3 Énergie interne et entropie des systèmes modèles	14
3.1 Gaz parfait	14
3.2 Phase condensée idéale	14
4 Transformations thermodynamiques	15
4.1 Réversible / Quasi-statique	15
5 Quelques Applications	15
5.1 Les changements d'état du corps pur	15
5.2 Systèmes en écoulement stationnaire	17
5.3 Les machines thermiques	19
Exercices	21
Solutions	31

★ ★ ★

1 Principes de la thermodynamique

La thermodynamique repose essentiellement sur deux principes. L'un affirme la conservation de l'énergie, l'autre précise le sens d'évolution des systèmes thermodynamiques.

1.1 Premier principe

Voici deux formulations équivalentes de ce principe :

L'énergie totale d'un système isolé est constante.

Aucun processus de l'univers ne crée ou détruit de l'énergie.

Ainsi, tout bilan d'énergie totale s'écrit :

$$\boxed{\Delta \mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_{\text{éch}}}$$

Tout système, quel qu'il soit est soumis à cette loi.

Appliquer correctement ce principe nécessite de définir précisément⁴ le système étudié, puis analyser ce qui constitue chacun des membres de l'équation ci-dessus. Par exemple :

- ▷ Le contenu de \mathcal{E}_{tot} :
 - l'énergie macroscopique (mécanique, électromagnétique propre, ...),
 - l'énergie microscopique dite *énergie interne*, notée U traditionnellement (y compris l'énergie de masse).
- ▷ Le contenu de $\mathcal{E}_{\text{éch}}$:
 - échanges convectifs si le système n'est pas fermé.
 - échanges diffusifs : travail W et chaleur Q .

Exemple⁵ d'un système fermé ne voyant pas son énergie électromagnétique varier :

$$\Delta (\mathcal{E}_{\text{cin}} + \mathcal{E}_{\text{pot}} + U) = W + Q$$

ou bien sous forme infinitésimale :

$$d(\mathcal{E}_{\text{cin}} + \mathcal{E}_{\text{pot}} + U) = \delta W + \delta Q$$

1.2 Second principe

C'est un principe d'évolution. Son introduction dans la théorie fût motivée par la nécessité de disposer d'un principe qui indique le sens d'évolution des systèmes thermodynamiques. En effet, alors même que les lois qui régissent le monde microscopique sont réversibles dans le temps, les systèmes constitués de nombreuses particules semblent évoluer dans une direction déterminée⁶.

Par nature, ce principe ne peut donc pas être une loi de conservation. Quelque chose doit changer, dans un sens déterminé.

Son énoncé postule qu'il existe une fonction d'état extensive, *l'entropie*, telle que :

*Tout système isolé évolue spontanément,
tant qu'un état d'entropie maximale n'est pas atteint.*

Une autre façon de le formuler serait :

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter, et si elle le peut, elle le fait !

4. Souvent on donne un nom (le gaz) ou encore un volume (le volume intérieur à tel ou tel cylindre). Ce ne peut être suffisant, même si souvent, « on se comprend ». Dans tout volume, il y a de la matière, mais aussi des champs — gravitationnel, électromagnétique — ; il est parfois indispensable de préciser dans quelle mesure ces champs sont inclus ou non dans le système...

5. C'est dans ce contexte que se situe le programme de CPGE.

6. Quand on ouvre une bouteille de parfum, des molécules en sortent et se répandent ; on n'observe jamais le phénomène inverse alors même que les lois régissant le mouvement de ces molécules le permettent tout autant.

Mathématiquement, cela peut s'écrire :

$$S_{\text{créée}} \geq 0 \quad \text{ou encore} \quad \Delta S - S_{\text{éch}} \geq 0$$

ou bien sous forme infinitésimale :

$$\delta S_{\text{créée}} \geq 0 \quad \text{ou encore} \quad dS - \delta S_{\text{éch}} \geq 0$$

2 Les échanges

2.1 Le travail

Le travail est une grandeur définie dans le cours de mécanique. Attardons-nous ici simplement à l'exprimer dans le cas d'efforts de pression.

Soit dS un élément de la surface délimitant le système étudié. Cet élément subit la force⁷ $d\vec{F} = p_{\text{ext}} \cdot dS \vec{n}_{\text{ext} \rightarrow \text{syst}}$ de la part du milieu extérieur. Un déplacement $d\vec{\ell}$ de cet élément correspond à un travail δW de cette force tel que :

$$\delta W = p_{\text{ext}} \cdot dS \vec{n}_{\text{ext} \rightarrow \text{syst}} \cdot d\vec{\ell}$$

c'est-à-dire

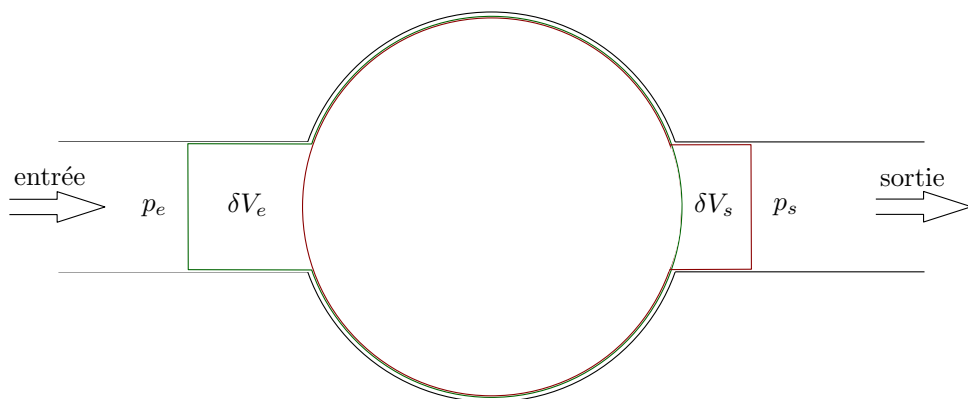
$$|\delta W| = p_{\text{ext}} \cdot \delta V$$

$\delta W > 0$ si $d\vec{\ell}$ est dirigé vers le système.

où δV est le volume balayé par le déplacement de l'élément de surface considéré.

Exemple du travail de transvasement

Considérons une conduite sur le trajet de laquelle se trouve un élément à traverser. En amont, la pression est p_e , et en aval, la pression est p_s .



Considérons le système qui est l'ensemble des molécules du fluide contenues à l'instant t à l'intérieur du domaine délimité en vert et tel qu'à l'instant $t + dt$ ces mêmes molécules soient à l'intérieur du domaine délimité en rouge.

7. ceci suppose que la pression extérieure soit définie...

Entre t et $t + dt$, la pression en amont s'exerce sur un élément de surface (dont l'aire est la section de la conduite) dont le déplacement balaie un volume δV_e . Le système reçoit alors un travail $\delta W_{amont} = p_e \cdot \delta V_e$.

De même, entre t et $t + dt$, la pression en aval s'exerce sur un élément de surface dont le déplacement balaie un volume δV_s . Le système reçoit alors un travail $\delta W_{aval} = -p_s \cdot \delta V_s$.

Globalement, le travail de transvasement est donc :

$$\delta W_{trans} = p_e \cdot \delta V_e - p_s \cdot \delta V_s$$

2.2 La chaleur

L'étude des échanges de chaleur fait l'objet de la partie « diffusion thermique ». Pour l'instant, l'accès aux échanges thermiques se fera par application du premier principe :

$$Q = \Delta (\mathcal{E}_{cin} + \mathcal{E}_{pot} + U) - W$$

Cas d'une transformation isochore

Considérons un système de composition constante⁸ évoluant à volume fixé. Alors, le travail des forces de pression est nul et, en l'absence d'autres formes de travail, et si l'énergie macroscopique est constante on aura :

$$\delta Q = dU$$

Tentons alors d'exprimer cette variation d'énergie interne. Dans ce contexte il est commode d'envisager l'énergie interne comme une fonction de T , V et n , de telle sorte que sa différentielle s'écrive :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T,V} \cdot dn$$

Or ici, par hypothèse, $dV = 0$ et $dn = 0$. Il vient alors :

$$\boxed{\delta Q = C_V \cdot dT}$$

avec $C_V \stackrel{\text{déf}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}$

C_V est appelée capacité thermique à volume constant. $\frac{C_V}{n}$ est la capacité thermique molaire (on dit aussi chaleur molaire) à volume constant. $\frac{C_V}{m}$ est la capacité thermique massique (on dit aussi chaleur massique) à volume constant.

Pour une même chaleur reçue, un système subit une variation de température d'autant plus petite que sa capacité thermique est grande. Parallèlement, l'obtention d'une variation de température donnée nécessite d'autant plus de chaleur que la capacité thermique du système est importante.

8. fermé et sans évolution chimique...

Cas d'une transformation monobare

On considère ici un système de composition constante évoluant au contact d'un « pressostat » (système dont la pression est fixe) de pression p_e . En l'absence de variation d'énergie macroscopique, on a :

$$\delta Q = dU + p_e \cdot dV$$

où dV est la variation de volume du système.

Ceci s'intègre en $Q = \Delta U + p_e \cdot \Delta V$. Si, de plus, la pression initiale ainsi que la pression finale du système sont égales à p_e , on a :

$$Q = \Delta H$$

où $H \stackrel{\text{déf}}{=} U + p \cdot V$ est l'*enthalpie* du système.

En considérant H comme une fonction de T , p et n , il vient :

$$\boxed{\delta Q = C_p \cdot dT}$$

avec $C_p \stackrel{\text{déf}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n}$

C_p est appelée capacité thermique à pression constante. $\frac{C_p}{n}$ est la capacité thermique molaire (on dit aussi chaleur molaire) à pression constante. $\frac{C_p}{m}$ est la capacité thermique massique (on dit aussi chaleur massique) à pression constante.

Pour une même chaleur reçue, un système subit une variation de température d'autant plus petite que sa capacité thermique est grande. Parallèlement, l'obtention d'une variation de température donnée nécessite d'autant plus de chaleur que la capacité thermique du système est importante.

2.3 L'entropie

Expression admise⁹. Plus d'info dans la partie Approfondir, page 33.

$$\boxed{\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}}$$

Un système ne reçoit d'entropie que s'il subit un échange thermique. Précisons que δQ est la chaleur reçue par le système dans son échange avec l'extérieur.

9. Ceci suppose que la température extérieure soit définie...

3 Énergie interne et entropie des systèmes modèles

3.1 Gaz parfait

Énergie interne

La première loi de Joule stipule que l'énergie d'un gaz parfait ne dépend que de la température. L'expression que les études théoriques délivrent est :

$$U = \frac{nRT}{\gamma - 1}$$

où γ est une grandeur caractéristique du gaz appelé rapport isentropique.

On en déduit :

$$\triangleright C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \text{ donc on peut écrire } U = C_V \cdot T.$$

$$\triangleright H = \frac{\gamma \cdot nRT}{\gamma - 1} = \gamma U$$

$$\triangleright C_p = \gamma \cdot C_V \text{ (définition de } \gamma \dots)$$

$$\triangleright C_p - C_V = nR \text{ (relation de Mayer)}$$

Entropie

Expression admise et non exigible : $S = C_V \ln(p \cdot V^\gamma)$

Ainsi, dans une transformation isentropique d'un gaz parfait, on a :

$$p \cdot V^\gamma = C^{\text{te}}$$

Loi de Laplace

3.2 Phase condensée idéale

Les résultats qui suivent sont admis.

Énergie interne

Ici, pas d'expression de U ni de H mais seulement de leur variation :

$$dU \simeq dH \simeq C \cdot dT$$

qui s'intègre aisément si la capacité thermique C est indépendante de la température (hypothèse par défaut en CPGE).

Entropie

$$dS \simeq C \cdot \frac{dT}{T}$$

4 Transformations thermodynamiques

4.1 Réversible / Quasi-statique

Transformation RÉVERSIBLE

$$\Longleftrightarrow \Delta S_{\text{univers}} = 0$$

$$\Longleftrightarrow \text{l'entropie de l'univers reste constante.}$$

$$\Longleftrightarrow \text{à tout instant, l'univers est en équilibre.}$$

Elle nécessite une infinie lenteur. En effet, si une direction d'évolution existe, alors l'univers est en déséquilibre et l'entropie augmente ! Il ne peut s'agir que d'une transformation *limite*, idéalisée !

Évolution QUASI-STATIQUE d'un système

$$\Longleftrightarrow S_{\text{créée}} = 0$$

$$\Longleftrightarrow \text{aucune cause d'irréversibilité à l'intérieur du système.}$$

$$\Longleftrightarrow \text{à tout instant, le système est en équilibre interne.}$$

Elle nécessite un temps typique d'évolution grand devant le temps de relaxation du système.

On peut remarquer que du point de vue du système, rien ne distingue une évolution réversible d'une évolution quasistatique. Ceci est la cause de la confusion qui règne parfois sur ce sujet...

5 Quelques Applications

5.1 Les changements d'état du corps pur

5.1.1 Équilibre diphasé du corps pur

On observe expérimentalement, et c'est une prédiction du second principe (voir le cours sur les potentiels thermodynamiques) qu'un équilibre diphasé d'un corps pur est monovariant. Cela signifie qu'il n'y a qu'un seul paramètre intensif libre.

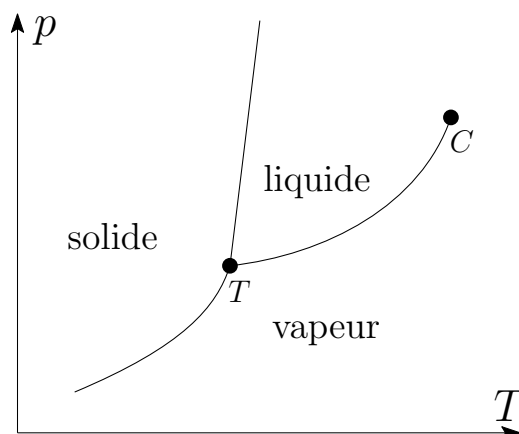
Ainsi, si on choisit la température, il y a au plus une valeur de la pression qui permet l'équilibre. Inversement, si on choisit la pression, il y aura au plus une valeur de la température permettant l'équilibre.

Par exemple, à la pression standard (1 atm), l'équilibre diphasé solide-liquide de l'eau n'a lieu qu'à 0 °C. À cette même pression, l'équilibre liquide-vapeur de l'eau n'a lieu qu'à 100 °C.

Dans le plan « pression vs température », le lieu des points d'équilibre diphasé est alors une courbe¹⁰. En dehors de ces (une pour chaque couple de phases) courbes, l'équilibre est nécessairement monophasé.

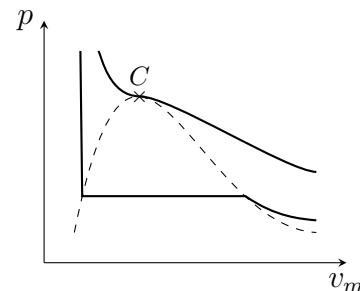
Le point d'intersection des trois courbes est appelé point triple. Les conditions régnant en ce point sont les seules permettant l'équilibre triphasé du corps pur considéré. Pour l'eau, $T_T \simeq 0,1^\circ \text{C}$; $p_T \simeq 611 \text{ Pa}$.

La courbe liquide-vapeur se « termine » : c'est le point critique.



Le fait qu'un système puisse se trouver dans différentes phases enrichi considérablement certains diagrammes représentatifs de l'état de ce système. Par exemple :

- ▷ **Diagramme de Clapeyron** : Ce diagramme porte la pression en fonction du volume massique (ou molaire). Dans une gamme de pression et volume telle que des équilibres diphasés existent, un domaine, limité par la courbe dite de *saturation* (en tiret) apparaît. Sur le graphe ci-contre, on a représenté quelques isothermes, notamment l'isotherme critique qui contient le point critique.



- ▷ D'autres diagrammes existent, notamment (assez à la mode en ce moment), le diagramme portant la pression en fonction de l'enthalpie massique. Je vous laisse aller voir la littérature à ce sujet.

5.1.2 Transition de phase

Il est fondamental de bien définir ce qu'on entend par transition de phase. Il ne suffit pas de dire qu'il s'agit d'une transformation au cours de laquelle un changement de phase a lieu.

Définition Une transition de phase est une transformation d'un état initial dans lequel le système est en équilibre diphasé vers un état final dans lequel le système est en équilibre diphasé dans les mêmes conditions de température et de pression.

Ainsi, états initial et final sont représentés dans le diagramme (p, T) par un seul et même point. Cette transformation n'est qu'une évolution des quantités de matière présentes dans chaque phase.

Enthalpie de transition On définit l'enthalpie massique de la transition de phase $h_{1 \rightarrow 2}$ comme la variation d'enthalpie relative à la transition d'une unité de masse du corps envisagé. Ainsi, pour une transition de phase :

10. Pour l'eau, la courbe solide-liquide a une pente négative; ceci est à relier au fait que « la glace flotte »...

$$\Delta H = (m_{2,\text{final}} - m_{2,\text{init}}) \cdot h_{1 \rightarrow 2}$$

1 et 2 faisant référence aux phases.

Interprétation : la chaleur reçue lors de la transition de phase *isobare* d'une unité de masse du corps considéré est égale à l'enthalpie massique de la transition. Historiquement, cette quantité a reçu le nom de *chaleur latente*.

La pente de chacune des courbes présente dans le diagramme (p, T) est donnée par la relation de Clapeyron (non exigible) :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{h_{1 \rightarrow 2}}{T \cdot (v_{m,2} - v_{m,1})}$$

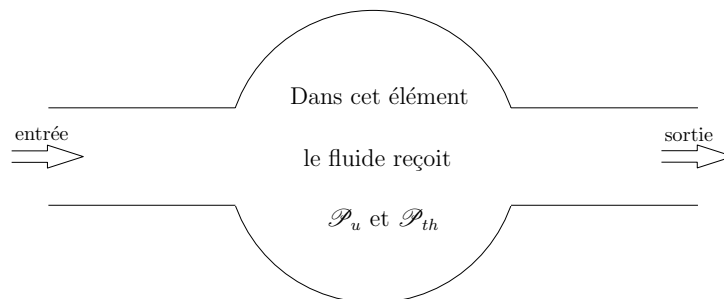
Variation des fonctions d'état La pression finale étant égale à la pression initiale, on peut calculer la variation des fonctions d'état de la même manière que si la transformation était isobare. Ainsi,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{\text{transition}}}$$

$$\Delta U = \Delta H - p_{\text{transition}} \cdot \Delta V$$

5.2 Systèmes en écoulement stationnaire

Ce type de systèmes se rencontre dans beaucoup d'installations industrielles, mais aussi domestiques, notamment les machines thermiques (voir paragraphe 5.3 page 19). Un fluide s'écoule et franchit successivement divers éléments (compresseur, chambre de combustion, échangeur thermique, détendeur, ...) à travers lesquels il subit des échanges. On peut représenter la traversée d'un élément par le schéma suivant :



Bilan énergétique

L'établissement d'un bilan énergétique n'est pas difficile, il suffit juste d'être vigilant sur le fait que les expressions données plus haut ne sont valables que pour un système fermé. On ne peut donc pas raisonner sur le système constitué de ce que contient l'élément considéré.

Nous raisonnerons sur le système défini de la même manière que pour l'étude du travail de transvasement (page 11). Entre t et $t + dt$, ce système reçoit :

$$\delta \mathcal{E}_{\text{éch}} = p_e \cdot \delta V_e - p_s \cdot \delta V_s + (\mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}) dt$$

Il est à remarquer que nous distinguons le travail de transvasement du travail $\mathcal{P}_u dt$ effectivement reçu à l'intérieur de l'élément considéré. Ce dernier est couramment appelé *travail utile*.

On introduit en général les volumes massiques v_e à l'entrée et v_s à la sortie, de même que les masses δm_e et δm_s qui entrent et sortent respectivement. Ainsi, $\delta V_e = \delta m_e \cdot v_e$ et $\delta V_s = \delta m_s \cdot v_s$ et :

$$\delta \mathcal{E}_{\text{éch}} = p_e v_e \cdot \delta m_e - p_s v_s \cdot \delta m_s + (\mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}) dt$$

Attachons-nous maintenant à exprimer la variation de l'énergie totale de ce système entre ces mêmes instants :

$$d\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_{\text{tot}}(t + dt) - \mathcal{E}_{\text{tot}}(t)$$

À l'instant t , le système est en partie dans l'élément, et en partie dans le volume δV_e . Son énergie peut s'écrire :

$$\mathcal{E}_{\text{tot}}(t) = \mathcal{E}_{\text{tot}}^{\text{élément}}(t) + (u + e_c + e_p)|_e \cdot \delta m_e$$

où u , e_c et e_p sont des quantités massiques. De la même manière, on a :

$$\mathcal{E}_{\text{tot}}(t + dt) = \mathcal{E}_{\text{tot}}^{\text{élément}}(t + dt) + (u + e_c + e_p)|_s \cdot \delta m_s$$

Alors, le bilan énergétique s'écrit ¹¹ :

$$\mathcal{E}_{\text{tot}}^{\text{élément}}(t + dt) - \mathcal{E}_{\text{tot}}^{\text{élément}}(t) + (h + e_c + e_p)|_s \cdot \delta m_s - (h + e_c + e_p)|_e \cdot \delta m_e = (\mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}) dt$$

En général, peu après la mise en route de la machine, un régime permanent est atteint. Alors,

$$\mathcal{E}_{\text{tot}}^{\text{élément}}(t + dt) = \mathcal{E}_{\text{tot}}^{\text{élément}}(t) \quad ; \quad \delta m_s = \delta m_e \stackrel{\text{déf}}{=} \delta m$$

Ainsi :

$$\left[(h + e_c + e_p)|_s - (h + e_c + e_p)|_e \right] \cdot \delta m = (\mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}) dt$$

Vous trouverez dans beaucoup de livres une version finale du bilan obtenue en divisant les deux membres de l'équation par δm . Je n'y adhère pas car l'expression trouvée se prête mal à la généralisation (nombre quelconque d'entrées et de sorties...) et fait intervenir des quantités (travail utile massique, chaleur échangée massique) qui sont difficiles à appréhender par un étudiant.

Je lui préfère de loin l'expression obtenue en divisant les deux membres de l'équation par dt . Apparaît alors le débit massique $D_m \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\delta m}{dt}$:

$$D_m \cdot \Delta_{e \rightarrow s} (h + e_c + e_p) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}$$

Bilan entropique

De la même manière, on établit le bilan entropique :

$$D_m \cdot \Delta_{e \rightarrow s} s - \mathcal{S}_{\text{éch}} \geq 0$$

avec $\mathcal{S}_{\text{éch}} \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{e \rightarrow s} \frac{\delta \mathcal{P}_{th}}{T_{\text{éch}}}$

11. On introduit l'enthalpie massique : $h = u + pv$.

5.3 Les machines thermiques

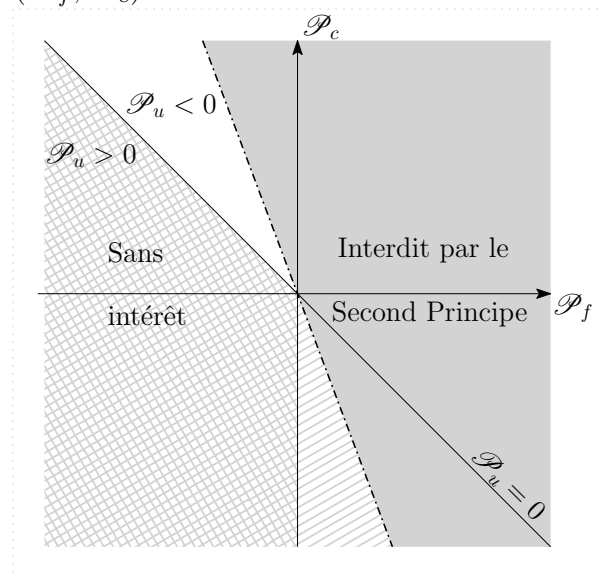
Les machines thermiques sont des machines dans lesquelles un fluide en écoulement traverse successivement divers éléments de manière cyclique (système en boucle). Elles sont dithermes s'il n'y a que deux éléments à travers lesquels le fluide subit un échange thermique. En général, on considère que la température des systèmes (appelés sources) avec lesquels les échanges thermiques ont lieu est définie. Ainsi, deux températures interviennent ; l'une est dite température de la source chaude (T_c), l'autre température de la source froide (T_f).

Lorsque la machine est en régime établi, des bilans d'écoulements stationnaires peuvent être écrits pour chaque élément qui compose la machine. On peut aussi considérer la machine comme un seul élément — dont l'entrée et la sortie coïncident — et obtenir :

$$\begin{cases} \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_c + \mathcal{P}_f = 0 \\ \frac{\mathcal{P}_c}{T_c} + \frac{\mathcal{P}_f}{T_f} \leq 0 \end{cases}$$

Diagramme de Raveau

On peut représenter graphiquement ces relations et interpréter ce qu'elles imposent à toute machine thermique ditherme. Le diagramme de Raveau est la représentation de ces relations dans le plan $(\mathcal{P}_f, \mathcal{P}_c)$:



Seules la bande blanche (moteur ditherme) et la bande hachurée (réfrigérateur et PAC) présentent un intérêt.

Moteur ditherme

Dans son principe, on peut remarquer qu'un moteur thermique profite du transit spontané de la chaleur du chaud (source chaude) vers le froid (source froide) pour prélever une partie de cette énergie et la transformer en travail.

On définit l'efficacité d'une machine comme le rapport de la grandeur utile à la grandeur coûteuse. Ici, ce qui est cherché est $-\mathcal{P}_u$ et ce qui est coûteux est \mathcal{P}_c (l'essence de

voiture ou encore le combustible nucléaire d'une centrale...). Ainsi, l'efficacité d'un moteur thermique est :

$$e = \frac{-\mathcal{P}_u}{\mathcal{P}_c}$$

Grâce aux bilans écrits plus haut, on déduit :

$$e \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Théorème de Carnot

Ainsi, un moteur thermique *parfait* n'atteindra jamais (contrairement à un moteur électrique parfait) un rendement de 1. La conversion de chaleur (énergie sous forme désordonnée) en travail (énergie sous forme ordonnée) a un coût incompressible.

L'efficacité maximale est atteinte pour une machine réversible (l'inégalité venant du second principe, cette dernière affirmation est évidente).

Machines réceptrices

Ce qui distingue une PAC (pompe à chaleur) d'un réfrigérateur ne se trouve pas dans le principe de fonctionnement, mais simplement dans le but cherché. Ainsi, alors que la grandeur utile d'un réfrigérateur est \mathcal{P}_f , la grandeur utile d'une PAC est $-\mathcal{P}_c$. Un réfrigérateur ne sert pas à chauffer une cuisine, de même qu'une PAC ne sert pas à refroidir l'extérieur ; ces effets sont colatéraux...

Les efficacités de ces machines sont alors, respectivement :

$$e_{\text{frigo}} = \frac{\mathcal{P}_f}{\mathcal{P}_u} \quad ; \quad e_{\text{PAC}} = \frac{-\mathcal{P}_c}{\mathcal{P}_u}$$

De la même manière que pour le moteur, on peut déduire des bilans un « théorème de Carnot » :

$$e_{\text{frigo}} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad ; \quad e_{\text{PAC}} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Application numérique : une PAC devant maintenir une habitation à $T_c = 20^\circ \text{C}$ en prélevant l'énergie thermique d'un extérieur à $T_f = -5^\circ \text{C}$ a, au mieux, une efficacité égale à 11,7. Les efficacités réelles des machines commercialisées sont voisines de 4...

EXERCICES

ex 1. Bilan énergétique

Un cylindre horizontal, clos, de volume invariable, est divisé en deux compartiments par un piston mobile sans frottement. Les parois du cylindre et le piston sont imperméables à la chaleur.

À l'état initial, les deux compartiments C_1 et C_2 contiennent un même volume $V_0 = 2L$ d'hélium (gaz parfait, $\gamma = 5/3$) à la pression $p_0 = 1 \text{ atm}$, et à la température $T_0 = 273 \text{ K}$.

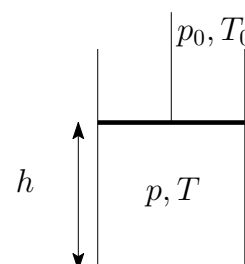
Le gaz du compartiment C_1 subit, à l'aide d'une résistance chauffante, des transferts thermiques avec le milieu extérieur. On considèrera les transformations quasi-statiques. Déterminer :

1. les pressions, volumes et températures dans les deux compartiments, lorsque la pression du gaz contenu dans C_1 est $p_1 = 3p_0$.
2. la variation d'énergie interne du gaz dans C_1 et C_2 , et l'énergie fournie par la résistance chauffante.

ex 2. Compression adiabatique irréversible avec retour sur l'isotherme

Un cylindre, de section $s = 100 \text{ cm}^2$, est fermé par un piston de masse m et coulissant sans frottement. Il contient un GP ($\gamma = 7/5$) caractérisé par les trois variables d'état p , h et T .

L'extérieur est l'atmosphère à la température T_0 et à la pression $p_0 = 1 \text{ bar}$. Au départ le piston est en équilibre, et les paramètres initiaux du GP sont $T = T_0$ et $h = h_0 = 20 \text{ cm}$. Un opérateur pose une masse $M = 20 \text{ kg}$ sur le piston.



1. Exprimer puis calculer la valeur de h (notée h_f) dans un premier état qui est l'état d'équilibre mécanique.
2. L'équilibre thermique GP-milieu extérieur s'établit ensuite lentement. Quelle est la valeur h'_f à l'état final d'équilibre thermodynamique ?
3. Calculer la chaleur Q reçue par le gaz.

ex 3. Remplissage d'une enceinte

Un récipient calorifugé de volume V est initialement vide. On perce un petit trou de sorte que l'air ambiant (considéré comme un GP), aux conditions p_0, T_0 , puisse y pénétrer.

▷ Quelle est la température de l'air dans le récipient à l'équilibre mécanique ?

ex 4. Cycle de travail nul

Une mole de GP décrit un cycle réversible constitué de deux transformations isothermes, une isentropique et une isochore. Construire le cycle pour que le travail total soit nul. Le représenter en diagrammes (p, V) et (T, S) . Les températures des isothermes sont T_1 et αT_1 ($\alpha > 1$), et on note τ le rapport $V_{\text{isochore}}/V_{\text{mini}}$. Déterminer τ en fonction de α et du rapport γ du gaz.

ex 5. Oscillations adiabatiques réversibles

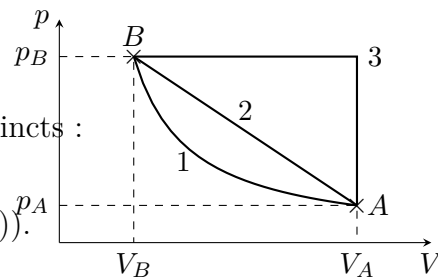
Un cylindre adiabatique, horizontal, séparé en deux compartiments par un piston adiabatique, de masse m , mobile sans frottement, contient à l'état initial une mole de GP (p_0, V_0, T_0) de chaque côté.

▷ Déterminer la période des petites oscillations du piston.

ex 6. Cycle d'un gaz parfait

1. On considère 2 moles d'oxygène (gaz supposé parfait) initialement dans l'état $A (p_A, V_A, T_A)$ et que l'on peut faire passer de façon quasi-statique à l'état final $B (p_B = 2p_A, V_B, T_A)$, par 3 chemins distincts :

- ▷ chemin $A1B$ (transformation isotherme).
- ▷ chemin $A2B$ (une droite dans le diagramme (p, V)).
- ▷ chemin $A3B$.



Calculer les travaux et transferts thermiques mis en jeu durant ces trois transformations.

2. On fait maintenant subir au système un cycle de transformations $A3B2A$.
- ▷ Dans quel ordre ($A3B2A$ ou $A2B3A$) faut-il procéder pour que le cycle soit moteur ?
 - ▷ Calculer alors un rendement pour ce cycle.

ex 7. Balle de fusil

Une balle de fusil de chaleur massique $c = 500 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, indépendante de la température, animée d'une vitesse $v = 200 \text{ m.s}^{-1}$ rencontre un obstacle. Évaluer l'élévation de température de la balle.

ex 8. Climatiseur

Un local, de capacité thermique $\mu = mc = 4.10^3 \text{ kJ.K}^{-1}$, est initialement à la température de l'air extérieur $T_0 = 305 \text{ K}$. Un climatiseur, qui fonctionne de façon cyclique réversible ditherme (l'air extérieur et le local) ramène la température du local à 20°C en 1h. Quelle puissance électrique a dû recevoir ce climatiseur ?

ex 9. Moteur et pseudo-sources

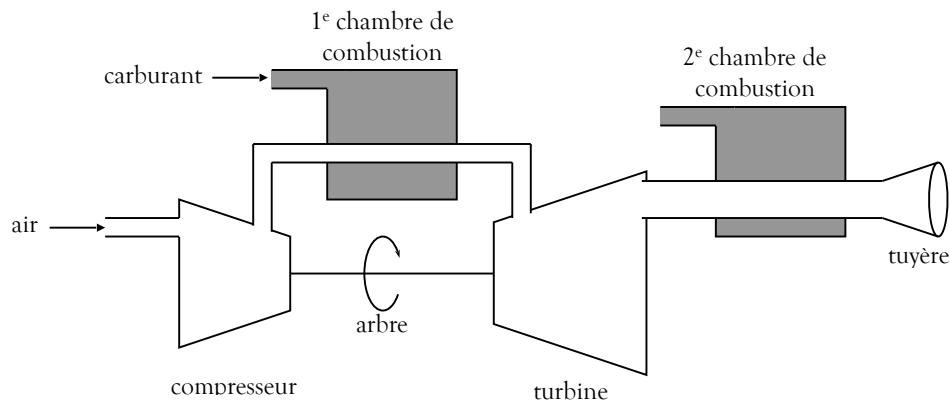
Soit un moteur thermique réversible fonctionnant entre deux sources de même capacité thermique $C = 4.10^5 \text{ J.K}^{-1}$, dont les températures initiales respectives sont $\theta_2 = 10^\circ \text{C}$ et $\theta_1 = 100^\circ \text{C}$. Ces températures ne sont pas maintenues constantes (on parle alors de *pseudosources*).

1. Donner le schéma de principe de ce moteur en indiquant par des flèches le sens des transferts thermiques et du travail (on désignera par T la température de la source chaude et par T' celle de la source froide).

2. Quelle est la température T_f des deux sources quand le moteur s'arrête de fonctionner (on supposera que le moteur effectue un nombre entier de cycles avant de s'arrêter) ?
3. Calculer le travail fourni par ce moteur jusqu'à son arrêt ; vérifier et interpréter le signe.
4. Calculer le rendement global. Comparer avec le rendement théorique maximal que l'on pourrait obtenir si les températures initiales des deux sources restaient constantes.

ex 10. Étude d'un turboréacteur

Un turboréacteur est constitué des parties actives suivantes :



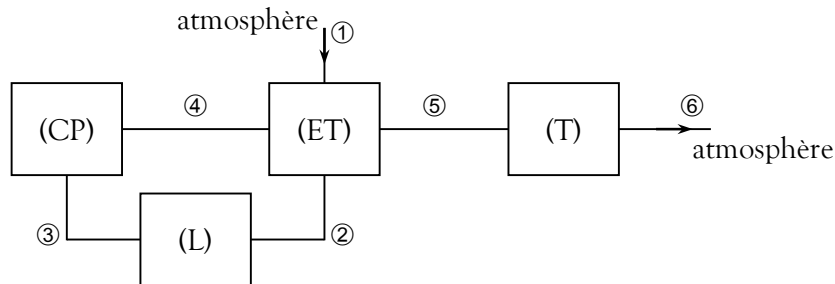
- ▷ un compresseur où l'air passe de $\{p_1 = 1 \text{ bar} ; T_1 = 300 \text{ K}\}$ à $\{p_2 = 5 \text{ bar} ; T_2\}$ en subissant une compression adiabatique réversible.
- ▷ une chambre de combustion isobare où l'air reçoit une quantité de chaleur q_1 par mole ; l'air sort de la chambre de combustion à $T_3 = 1100 \text{ K}$.
- ▷ une turbine, où l'air subit une détente adiabatique réversible jusqu'à $\{p_4, T_4\}$.
- ▷ une deuxième chambre de combustion isobare où l'air reçoit q_2 par mole. L'air sort à $T_5 = 1500 \text{ K}$.
- ▷ enfin une tuyère où l'air subit une détente adiabatique réversible jusqu'à $\{p_6 = 1 \text{ bar}, T_6\}$ accompagnée d'une variation d'énergie cinétique. C'est le seul élément où l'énergie cinétique varie. Le régime du réacteur est stationnaire et le débit massique est $D_m = 40 \text{ kg.s}^{-1}$.

1. Calculer le débit molaire de l'air.
2. Exprimer le travail utile w_1 reçu par mole d'air dans le compresseur en fonction de T_1 , T_2 et de la capacité thermique molaire à pression constante c_p (l'air est assimilé à un GP). En déduire la puissance correspondante. A.N.
3. Même question pour la turbine.
4. Turbine et compresseur sont montés sur le même arbre : 81% du travail récupéré par la turbine sert à faire fonctionner le compresseur. En déduire T_4 puis p_4 .
5. Calculer la vitesse v' de l'air en sortie de tuyère sachant qu'il entre à $v = 200 \text{ m.s}^{-1}$.
6. Calculer le rapport entre la variation d'énergie cinétique de l'air et $q = q_1 + q_2$. Interpréter.

ex 11. Pompe à chaleur

L'installation schématisée sur la figure ci-après est une pompe à chaleur ditherme fonctionnant entre la source chaude constituée du local à chauffer dont la température est $T_C = 293\text{ K}$ et la source froide constituée de l'atmosphère extérieure dont la température est $T_F = 268\text{ K}$.

L'air, assimilé à un gaz parfait de masse molaire $M = 29\text{ g.mol}^{-1}$ et de coefficient isentropique constant $\gamma = 1,4$ est prélevé dans l'atmosphère dans l'état E_1 et traverse l'échangeur thermique calorifugé (ET) d'où il sort dans l'état E_2 après avoir croisé une autre circulation d'air évoluant de l'état E_4 à l'état E_5 . On a $T_4 = T_2$ et $T_5 = T_1$, ce qui revient à supposer que les échanges thermiques entre les deux circulations sont réversibles.



L'air traverse ensuite le local à chauffer (L) où il cède un transfert thermique à la source chaude et évolue de l'état E_2 à l'état E_3 .

Il est alors comprimé réversiblement dans le compresseur (CP) calorifugé où il évolue de l'état E_3 à l'état E_4 .

Puis l'air traverse l'échangeur thermique calorifugé (ET) où il évolue de l'état E_4 à l'état E_5 en croisant le circuit déjà évoqué où l'air évolue de l'état E_1 à l'état E_2 . Enfin l'air se détend réversiblement dans la turbine (T) calorifugée, de l'état E_5 à l'état E_6 , et est rejeté dans l'atmosphère dans l'état E_6 .

Le tableau ci-après donne les renseignements connus sur les états successifs de l'air dans l'installation.

État	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
p en bar	1	1	1	2	2	1
T en K	268		293		268	

On donne en outre $R = 8,314\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

L'installation fonctionne en régime permanent avec un débit massique identique dans tous les éléments de l'installation. On raisonne sur une durée correspondant au transfert d'un kilogramme d'air dans chaque élément de l'installation. On néglige les variations d'énergie mécanique.

1. Calculez la température T_4 et le travail $W_{3 \rightarrow 4}$ reçu par l'air dans le compresseur (CP). Calculez la température T_6 et le travail $W_{5 \rightarrow 6}$ algébriquement reçu par l'air dans la turbine (T). En réalité, la turbine est utilisée pour entraîner partiellement le compresseur ; calculez le travail W effectivement reçu par l'installation.

- Calculez le transfert thermique Q_C reçu par l'air à la traversée du local. Déduisez-en l'efficacité e de la pompe à chaleur ; comparez à l'efficacité e_C d'une pompe à chaleur de Carnot et commentez.

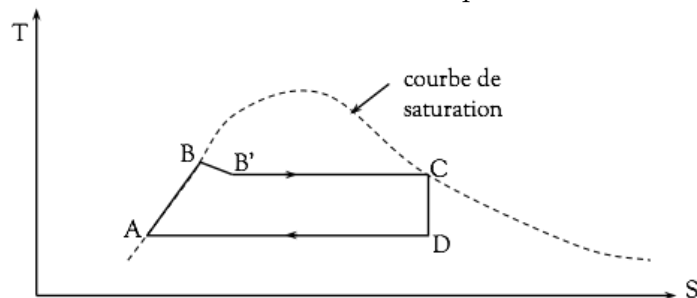
ex 12. Centrale géothermique

Une centrale géothermique dispose d'une chaudière naturelle : une nappe souterraine d'eau chaude sous forte pression. À la centrale de Bouillante en Guadeloupe, le puits d'extraction fournit 150 tonnes par heure d'un mélange compressible « eau – vapeur saturante ».

De ce mélange sont extraites, dans un séparateur, 30 tonnes par heure de vapeur à la pression $p_i = 6,2$ bars et à la température $t_i = 158^\circ\text{C}$; la détente de cette vapeur jusqu'à l'état final $p_f = 75$ mbar et $t_f = 45^\circ\text{C}$ a lieu dans les tuyères d'une turbine à vapeur qui entraîne un alternateur.

On traitera la vapeur comme un gaz parfait de coefficient $\gamma = C_p/C_v \simeq 1,35$ dans ce domaine de températures. On admettra que la pression de vapeur saturante de l'eau suit la loi de Duperray ($p_S(t) = p_0 \cdot (t/100)^4$) et que la chaleur latente de vaporisation de l'eau suit la loi empirique $L_{\text{vap}} = 2500 - 2,34t$ avec L_{vap} en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ et t en $^\circ\text{C}$.

- Calculez, en moles/seconde, le débit n de la vapeur arrivant à la turbine.
- Évaluez les volumes occupés par ces n moles de vapeur à l'entrée de la turbine (volume V_i) et à la sortie (volume V_f).
- Examinons les transformations successives subies par ce fluide dans une telle centrale :



Le réchauffage sous pression de l'eau dans le sous-sol est représenté par la portion AB du cycle. Puis, l'ascension du fluide géothermique (mélange « eau + vapeur saturante ») dans le forage est représentée par la portion décroissante BB' .

Pour quelle raison la température du mélange constituant ce fluide décroît-elle lors de son ascension (hauteur totale du forage $h = 300$ m) ?

- La détente du mélange « eau + vapeur saturante » a lieu dans le séparateur : c'est la portion horizontale $B'C$ du cycle. Sachant que ce séparateur fonctionne à la température $t_i = 158^\circ\text{C}$, déduisez-en la pression de la vapeur p_v à sa sortie ; justifiez la réponse.
- La vapeur seule entre alors dans la turbine où elle subit la détente isentropique CD , qui l'amène à la température finale $t_f = 45^\circ\text{C}$; nous faisons, dans cette question, l'hypothèse que cette détente est celle d'un gaz parfait. Calculez le travail W_1 effectué dans cette détente isentropique par 1 mole de vapeur passant de t_i à t_f (on donnera la

réponse en fonction de R , T_i , T_f et γ). Évaluez la puissance P_1 correspondant au débit de vapeur, calculez ensuite sa valeur numérique.

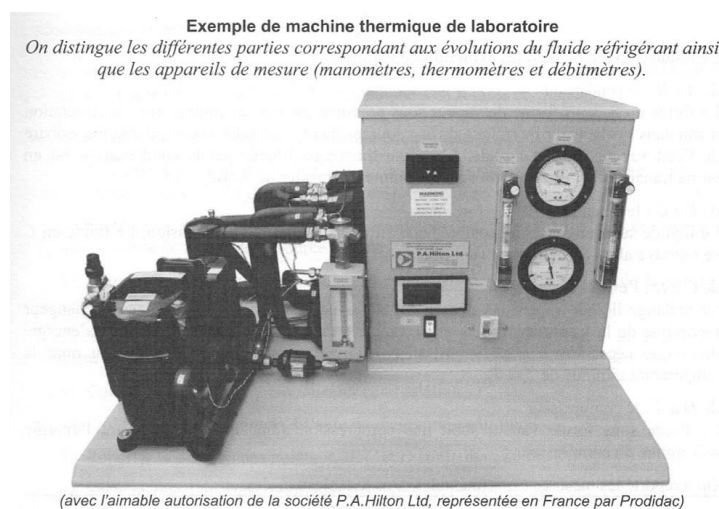
6. En fait, à la fin de cette détente (point D) une fraction x de cette vapeur est condensée ; on admet que cette condensation partielle s'est effectuée essentiellement à la température $t_f = 45^\circ \text{C}$. Quelle a été la puissance P_2 libérée lors de la condensation de nx moles de vapeur par seconde ? Exprimez P_2 en fonction de L_{vap} , n et x ; faites l'application numérique pour $x = 15\%$. La puissance $P_1 + P_2$ représente approximativement la puissance totale délivrée par ce dispositif.

ex 13. Une machine thermique expérimentale

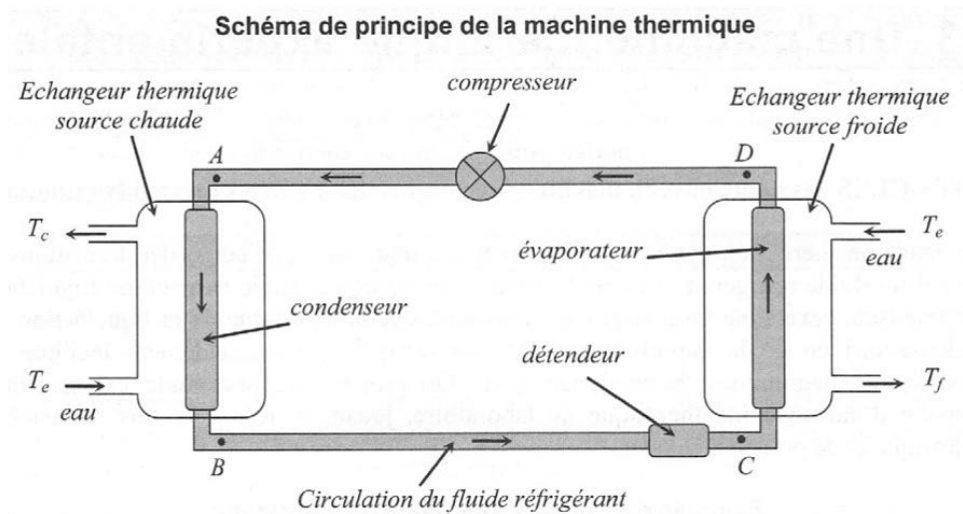
(extrait de « La physique en application » ; Ellipse ; Carpentier-Dépret)

Une machine thermique cyclique ditherme fonctionne sur le principe des transitions de phase d'un fluide réfrigérant. Les applications sont nombreuses, de la machine frigorifique au climatiseur réversible ou à la pompe à chaleur. L'étude pratique de la liquéfaction (ou condensation) ou de la vaporisation du fluide réfrigérant est grandement facilitée par l'analyse de diagrammes thermodynamiques. On propose ici une étude expérimentale complète d'une machine thermique de laboratoire, jouant le rôle à la fois de machine frigorifique et de pompe à chaleur.

La machine étudiée (non représentée ici) est un récepteur ditherme cyclique qui utilise la circulation forcée d'un fluide réfrigérant, le dichlorodifluorométhane (CCl_2F_2 , appelé aussi fréon R-12, qui n'est plus utilisé dans les machines récentes), entre une source chaude et une source froide, constituées par une circulation d'eau dans des échangeurs thermiques. La puissance électrique fournie à la machine est transmise à un compresseur qui entraîne le fluide à travers un condenseur, un détendeur puis un évaporateur. Un schéma simplifié du dispositif est présenté ci-après.



Les appareils de mesure permettent de caractériser le fluide réfrigérant à différents stades du cycle, notamment son débit massique, sa température et sa pression.



Le fluide réfrigérant subit les évolutions suivantes :

de A à B : le condenseur

Le fluide en A , sous forme de vapeur sous pression, est mis en contact avec la circulation d'eau dans l'échangeur thermique de la « source chaude » et subit une condensation isobare de l'état vapeur à l'état liquide. L'énergie thermique libérée par la condensation est en partie transférée à l'eau qui voit sa température augmenter de T_e à T_c .

de B à C : le détendeur

Le liquide subit une détente isenthalpique à travers une vanne d'expansion. Le fluide en C se retrouve alors partiellement vaporisé.

de C à D : l'évaporateur

Le mélange liquide-vapeur est mis en contact avec l'eau en circulation dans l'échangeur thermique de la « source froide » et se vaporise entièrement de façon isobare. L'énergie thermique nécessaire à cette vaporisation est partiellement apportée par l'eau dont la température diminue de T_e à T_f .

de D à A : le compresseur

Le fluide sous forme vapeur subit une compression adiabatique en recevant l'énergie mécanique du compresseur.

On a reporté les mesures expérimentales dans le tableau ci-dessous :

Compresseur			
Puissance électrique consommée		500 W	
Circulations d'eau			
Source chaude		Source froide	
Débit massique $D_{mc} = 72 \text{ kg.h}^{-1}$		Débit massique $D_{mf} = 40 \text{ kg.h}^{-1}$	
$T_e = 18,5^\circ\text{C}$	$T_c = 28,0^\circ\text{C}$	$T_e = 18,5^\circ\text{C}$	$T_f = 6,0^\circ\text{C}$
Circulation du fluide réfrigérant			
Condenseur		Évaporateur	
Pression en A : 10 bars		Pression en C : 2,5 bars	
$T_A = 64,0^\circ\text{C}$	$T_B = 42,0^\circ\text{C}$	$T_C = -7,0^\circ\text{C}$	$T_D = 0,0^\circ\text{C}$
Débit massique $D_m = 25 \text{ kg.h}^{-1}$			

Les températures sont mesurées à $0,5^\circ\text{C}$ près et les pressions à $0,1\text{ bar}$ près. Les débits massiques sont obtenus à 10% près. Le constructeur précise que le compresseur a un rendement mécanique de l'ordre de 45% . La machine thermique est supposée avoir atteint son régime de fonctionnement stationnaire. On donne la capacité thermique massique de l'eau $c_m = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

Premier principe de la thermodynamique

On considère un fluide circulant de façon stationnaire dans une canalisation avec le débit massique D_m , et recevant une puissance thermique P_{th} , et une puissance mécanique P_{meca} . On note h_e et h_s les enthalpies massiques du fluide à l'entrée et à la sortie de la canalisation. On néglige les variations d'énergie cinétique du fluide et les variations d'énergie potentielle de pesanteur.

- ▷ Dédire du premier principe de la thermodynamique appliqué au fluide en écoulement la relation entre $h_s - h_e$ à P_{th} , P_{meca} et D_m .

Utilisation des diagrammes thermodynamiques

On se propose d'effectuer une étude détaillée des échanges thermiques effectués lors des transitions de phase du fluide réfrigérant. Les diagrammes thermodynamiques enthalpique (p, h) et entropique (T, s) du dichlorodifluorométhane sont fournis ci-après.

On utilise dans un premier temps le diagramme enthalpique.

- ▷ Reporter la position des points A , B , C et D sur le diagramme enthalpique (p, h). En déduire l'état physique du fluide dans chaque cas.
- ▷ Mesurer la variation d'enthalpie massique $h_B - h_A$. En déduire la puissance P_c reçue par le fluide de la part de la source chaude.
- ▷ Déterminer de même la puissance P_f reçue par le fluide de la part de la source froide.
- ▷ Mesurer la variation d'enthalpie massique $h_A - h_D$. En déduire la puissance mécanique P_u fournie au fluide par le compresseur et évaluer son rendement réel.
- ▷ Comparer P_u et $P_c + P_f$. Commenter cette relation.

On souhaite confirmer ces résultats à l'aide du diagramme entropique.

- ▷ Reporter la position des points A , B , C et D sur le diagramme entropique (T, s).
- ▷ Sachant que l'énergie thermique massique reçue par le système au cours d'une évolution isobare correspond à l'aire située sous la courbe dans le diagramme entropique, effectuer une nouvelle mesure des puissances thermiques P_c et P_f reçues par le fluide lors de son passage dans le condenseur et dans l'évaporateur. On pourra déterminer l'énergie reçue par une masse dm de fluide pendant dt . Commenter.
- ▷ La compression du fluide est-elle isentropique? Évaluer l'entropie produite par unité de temps dans le compresseur. Quelle est l'origine de l'irréversibilité?
- ▷ Mesurer l'enthalpie massique et l'entropie massique de liquéfaction à la pression de 10 bars . Quelle relation y a-t-il entre ces deux grandeurs?
- ▷ Préciser la composition du mélange liquide-vapeur au point C . On effectuera la mesure à la fois sur le diagramme enthalpique et sur le diagramme entropique.

Efficacités thermodynamiques

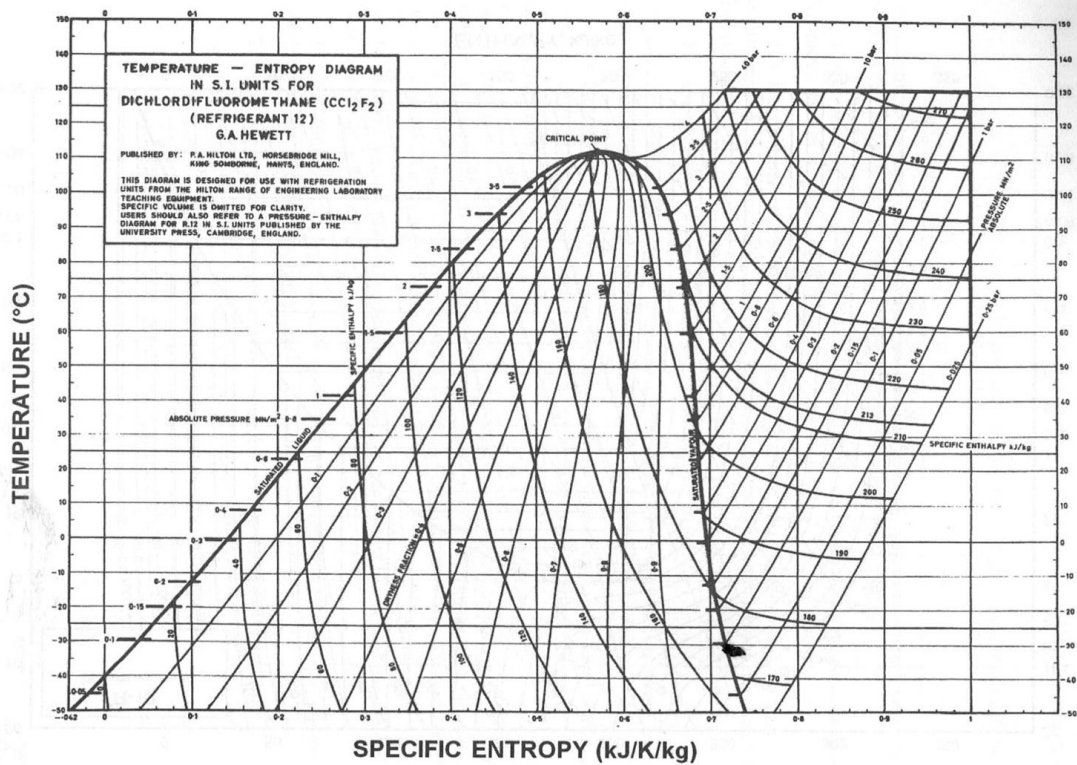
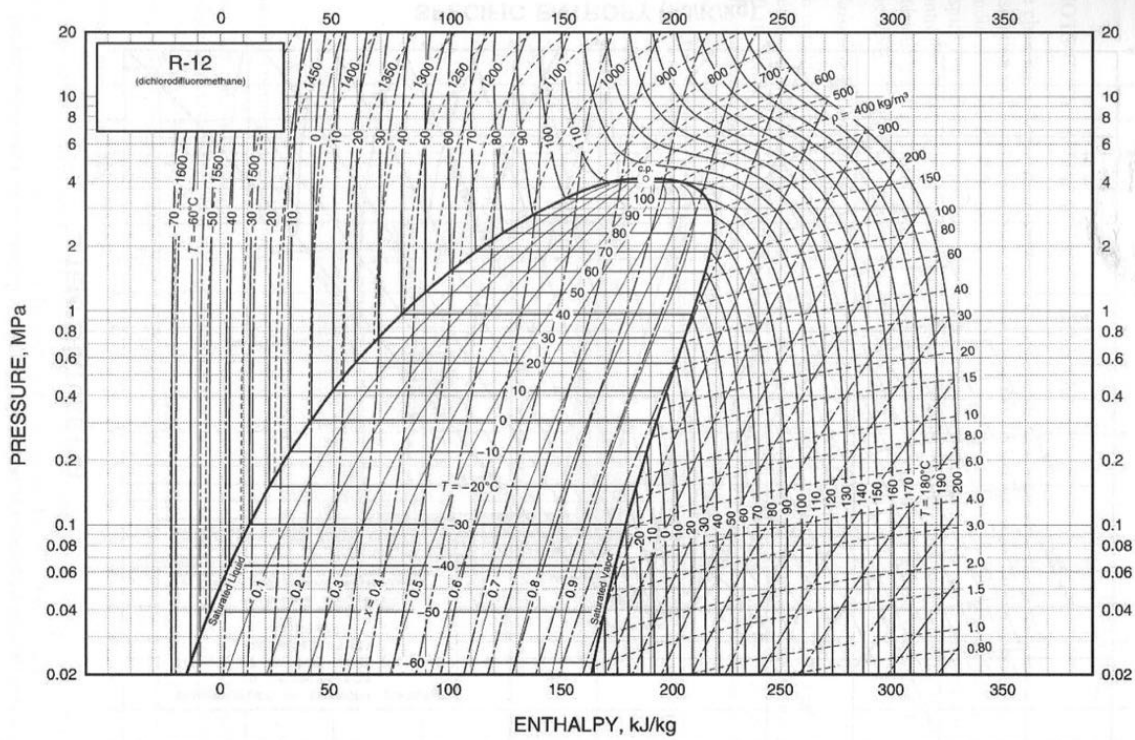
Les mesures précédentes de puissances thermiques et de puissance mécanique reçues par le fluide vont permettre d'estimer l'efficacité thermodynamique de la machine thermique, en tant que pompe à chaleur ou machine frigorifique.

- ▷ Définir l'efficacité e_{PAC} de la machine en tant que pompe à chaleur et l'efficacité e_{MF} de la machine en tant que machine frigorifique.
- ▷ Calculer numériquement e_{PAC} et e_{MF} . On souhaite à présent comparer ces efficacités à l'efficacité maximale obtenue en suivant un cycle de Carnot, constitué de deux isothermes et de deux isentropiques.
- ▷ Représenter le cycle de Carnot le plus proche du fonctionnement de la machine thermique dans le diagramme entropique.
- ▷ En déduire numériquement les efficacités de Carnot $e_{C,PAC}$ pour un fonctionnement en pompe à chaleur et $e_{C,MF}$ pour un fonctionnement en machine frigorifique.
- ▷ Comparer ces valeurs à l'efficacité théorique de Carnot. On peut définir le rendement thermodynamique théorique de la machine thermique par le rapport de son efficacité expérimentale sur l'efficacité de Carnot.
- ▷ Calculer le rendement thermodynamique théorique de la machine thermique proposée, en tant que pompe à chaleur et en tant que machine frigorifique. Conclure.

Rendement global

En pratique, la machine thermique reçoit directement la puissance électrique P_{elec} qui alimente le compresseur, tandis qu'elle fournit sa puissance thermique à la circulation d'eau. On souhaite donc estimer le rendement global de la machine, en ne tenant compte que des transferts énergétiques réellement effectués.

- ▷ Déterminer les puissances thermiques reçues par l'eau à la « source chaude » et à la « source froide ». Commenter.
- ▷ En déduire l'efficacité globale de la machine thermique en tant que pompe à chaleur ou en tant que machine frigorifique.
- ▷ Évaluer le rendement global théorique de la machine thermique. Conclure.



SOLUTIONS

ex 1. Bilan énergétique

$$p_2 = 3p_0; V_2 = \frac{V_0}{3^{1/\gamma}}; T_2 = \frac{T_0}{3^{(1-\gamma)/\gamma}}; V_1 = V_0 \left(2 - \frac{1}{3^{1/\gamma}}\right); T_1 = 3T_0 \left(2 - \frac{1}{3^{1/\gamma}}\right)$$

ex 2. Compression adiabatique irréversible avec retour sur l'isotherme

	état init	état interm.	état final
p	$p_1 = p_0 + \frac{mg}{s}$	$p_f = p_0 + \frac{(M+m)g}{s}$	$p'_f = p_f$
T	T_0	$T_f = T_0 \left(1 + \frac{(\gamma-1)Mg}{\gamma p_1 s}\right)$	$T'_f = T_0$
h	h_0	$h_f = h_0 \left(1 - \frac{Mg}{\gamma p_f s}\right)$	$h'_f = h_0 \cdot \frac{p_1}{p_f}$

$Q = -Mgh_0$

ex 3. Remplissage d'une enceinte

$$T_f = \gamma \cdot T_0$$

ex 4. Cycle de travail nul

$$\ln \tau = \frac{\ln \alpha + \alpha - 1}{(\gamma - 1)(\alpha + 1)}$$

ex 5. Oscillations adiabatiques réversibles

$$\omega_0^2 = \frac{2\gamma s}{mV_0}; s \text{ est la section du cylindre.}$$

ex 6. Cycle d'un gaz parfait

$$1) W_1 = 2RT_A \ln 2; W_2 = 3RT_A/2; W_3 = 2RT_A; 2) \eta = \frac{1}{14} \text{ (gaz diatomique : } \gamma = 7/5)$$

ex 7. Balle de fusil

$$\Delta T = \frac{v^2}{2c} \simeq 40^\circ \text{ C}$$

ex 8. Climatiseur

$$\mathcal{P} = \frac{\mu}{\Delta t} \left((T_f - T_0) - T_0 \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) \right) \simeq 270 \text{ W}$$

ex 9. Moteur et pseudo-sources

$$2) T_f = \sqrt{T_{c0} T_{f0}} \simeq 52^\circ \text{ C}; 3) W = -C(2T_f - T_{c0} - T_{f0}) \simeq 2,5 \text{ MJ}; 4) \eta \simeq 13\%$$

ex 10. Étude d'un turboréacteur

	1	2	3	4	5	6
p (bar)	1	5	5	2,3	2,3	1
T (K)	300	475	1100	884	1500	1179

$$D_{mol} = D_m/M \simeq 1,4 \text{ kmol/s}; T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}; p_4 = p_3 \left(\frac{T_3}{T_4} \right)^{\gamma/(1-\gamma)};$$

$$\mathcal{P}_1 = D_{mol} w_1 = D_{mol} c_p (T_2 - T_1) \simeq 7,08 \text{ MW}; \mathcal{P}_3 = D_{mol} c_p (T_4 - T_3) = -\mathcal{P}_1/0,81$$

$$v'^2 = v^2 + \frac{2c_p}{M} (T_5 - T_6); v' \simeq 830 \text{ m/s}; \frac{\Delta e_c}{q} = \frac{T_5 - T_6}{T_3 - T_2 + T_5 - T_4} \simeq 26\% \text{ (rendement)}$$

ex 11. Pompe à chaleur

semblable à l'exercice sur le turboréacteur...

ex 12. Centrale géothermique**ex 13. Une machine thermique expérimentale**

Approfondir

1 Variables d'état — extensivité et identité thermodynamique	33
1.1 Extensivité	33
1.2 Identité thermodynamique et relation de Gibbs-Duhem	34
2 Échanges idéalisés – Sources	34
3 L'activité chimique	35
Exercices	36

★ ★ ★

1 Variables d'état — extensivité et identité thermodynamique

Les variables d'état introduites ci-avant, U , S , V et n ne sont pas indépendantes. Leur relation définit complètement l'ensemble des états d'équilibre du système considéré. Cette relation pourrait être écrite :

$$U = U(S, V, n)$$

1.1 Extensivité

Ces variables sont *extensives*. Que signifie extensive ? On lit souvent qu'une grandeur est extensive si elle est proportionnelle à la quantité de matière (ou au volume (sic)). L'article de Wikipédia semble un peu plus sérieux, à partir notamment du paragraphe qui traite de la thermodynamique. Il y est dit qu'une grandeur est extensive si elle devient additive à la limite $n \rightarrow \infty$. De mon point de vue il s'agit plus d'une propriété que d'une véritable définition¹².

Admettons. La thermodynamique traitant des systèmes à grand nombre de particules, on en déduit qu'on n'est jamais loin de la limite $n \rightarrow \infty$ et que les grandeurs extensives sont additives.

Mathématiquement, on peut écrire cette propriété de la manière suivante :

$$\forall \lambda \in \mathbb{R}, \quad U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda \cdot U(S, V, n) \quad (\star)$$

Autrement dit, si (U, S, V, n) vérifie les équations d'état du système alors $(\lambda U, \lambda S, \lambda V, \lambda n)$ les vérifie aussi.

Considérons (\star) comme une égalité entre deux fonctions de λ et dérivons. Il vient :

$$\forall \lambda \in \mathbb{R}, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{(\lambda S, \lambda V, \lambda n)} \cdot S + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{(\lambda S, \lambda V, \lambda n)} \cdot V + \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{(\lambda S, \lambda V, \lambda n)} \cdot n = U(S, V, n)$$

12. Pour ma part, si on me demandait mon avis, je dirais qu'une grandeur est extensive si, à partir de deux exemplaires de l'étalon de mesure correspondant, il existe un moyen de construire le double de cet étalon. Exemple : si je prends le point triple de l'eau comme étalon de température, il est assez évident que je ne peux obtenir un état de température double. En revanche, si on me donne deux exemplaires du mètre-étalon, il m'est facile de construire un objet de longueur double...

Que voit-on ? D'une part que le membre de droite ne dépend pas de λ . On en déduit que la fonction à gauche est constante, c'est-à-dire que les dérivées partielles de la fonction U par rapport à S , V et n sont des grandeurs intensives¹³. On définit¹⁴ la température, la pression et le potentiel chimique (toutes intensives, donc) par :

$$T \stackrel{\text{déf}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} ; \quad p \stackrel{\text{déf}}{=} - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} ; \quad \mu \stackrel{\text{déf}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$$

Ainsi,

$$\boxed{U = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot n}$$

Généralisation : $U = T \cdot S - p \cdot V + \sum_i \mu_i \cdot n_i$

1.2 Identité thermodynamique et relation de Gibbs-Duhem

Par différentiation, on obtient :

$$\boxed{dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dn}$$

Identité thermodynamique fondamentale

et on déduit :

$$\boxed{d\mu = -s \cdot dT + v \cdot dp}$$

relation de Gibbs-Duhem (s et v sont des grandeurs molaires)

Généralisation :

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i ; \quad \sum_i n_i d\mu_i = -S \cdot dT + V \cdot dp$$

2 Échanges idéalisés – Sources

Soit un système quelconque, de composition constante¹⁵, en évolution quasi-statique ($dS = \delta S_{\text{éch}}$). Alors, d'après l'identité thermodynamique fondamentale :

$$\delta Q + \delta W = T \cdot dS - p \cdot dV$$

On identifie « facilement »¹⁶ :

$$\boxed{\delta W = -p \cdot dV} \quad \text{et} \quad \boxed{\delta Q = T \cdot dS}$$

Ainsi, pour ce système : $\boxed{\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T}}$

On définit une source idéale, comme un système de composition constante qui évolue de manière quasi-statique en participant à un seul échange.

13. ϕ est intensive si $\forall \lambda, \phi(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \phi(S, V, n)$.

14. On verra dans le cours sur les potentiels thermodynamiques que ces définitions sont en accord avec nos notions habituelles.

15. fermé et sans évolution chimique...

16. Car, p étant définie, le théorème des actions réciproques implique $p = p_{\text{ext}}$.

Source de TRAVAIL

Source de CHALEUR

$$\delta W_S = -p_S \cdot dV_S$$

$$\delta S_{\text{éch},S} = \frac{\delta Q_S}{T_S}$$

Pour un système en interaction avec cette source, on aura¹⁷ :

$$\delta W = -p_S \cdot dV$$

$$\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_S}$$

Quand on étudie l'évolution d'un système on a souvent recours à ces idéalizations du milieu extérieur. C'est monnaie courante par exemple dans l'étude des machines thermiques, et rares sont les problèmes en CPGE où ces modélisations n'interviennent pas.

Et comme ces systèmes extérieurs ne créent pas d'entropie, seul le système étudié peut être le siège de création d'entropie. Dans ce cas, quasi-statique = réversible ! Les *confusions* qui existent entre quasi-statique et réversible viennent souvent de là... et du fait qu'on oublie parfois qu'il y a quelque chose entre la source et le système.

3 L'activité chimique

Réécrivons la relation de Gibbs-Duhem :

$$d\mu = -s \cdot dT + v \cdot dp$$

Cette relation s'intègre formellement en :

$$\mu(T, p) = \mu(T, p^0) + \int_{p^0}^p v dp$$

p^0 étant une pression choisie arbitrairement et l'intégration se faisant « à T fixée ».

Dans le cas d'un gaz parfait, on a $v = \frac{RT}{p}$, il vient alors :

$$\mu(T, p) = \mu(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

On généralise formellement cette relation à toute phase en introduisant l'activité chimique a :

$$\boxed{\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln(a)}$$

Expression dans laquelle $\mu^0(T)$ est une autre¹⁸ notation pour $\mu(T, p^0)$.

17. Parfois on note $\delta W = -p_{\text{ext}} \cdot dV$ et $\delta S_{\text{éch}} = \delta Q/T_{\text{ext}}$; c'est ce qu'on a fait au paragraphe 2 page 11.

18. C'est en réalité un peu plus que cela. En effet, dans le cas de mélanges de corps purs, le potentiel chimique est fonction de T , et p certes, mais aussi des fractions molaires en les diverses espèces présentes. Intervient alors la notion d'état standard (voir cours de chimie)...

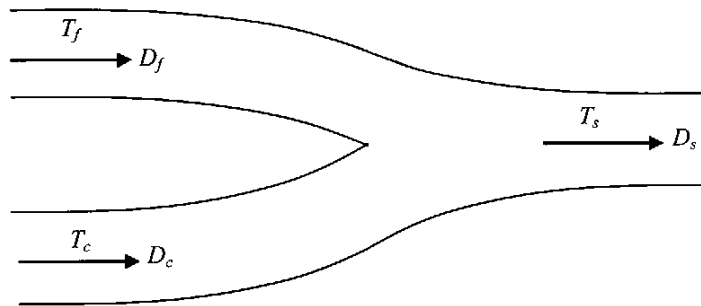
EXERCICES

ex 1. Principe d'un mitigeur

(extrait de « La physique en application » ; Ellipse ; Carpentier-Dépret)

Un mitigeur est un mélangeur permettant d'obtenir en sortie un débit et une température réglables à l'aide de deux arrivées d'eau : une arrivée d'eau froide et une arrivée d'eau chaude. Ce problème propose de comprendre l'avantage principal des mitigeurs thermostatiques sur les mitigeurs mécaniques.

On considère un mélangeur alimenté par deux canalisations d'eau : une canalisation d'eau à la température T_f avec un débit massique D_f et une autre de température T_c avec un débit massique D_c . On note D_s et T_s respectivement le débit et la température de l'eau en sortie du mitigeur. On fait l'hypothèse que le mitigeur est calorifugé et l'on raisonne en régime stationnaire.



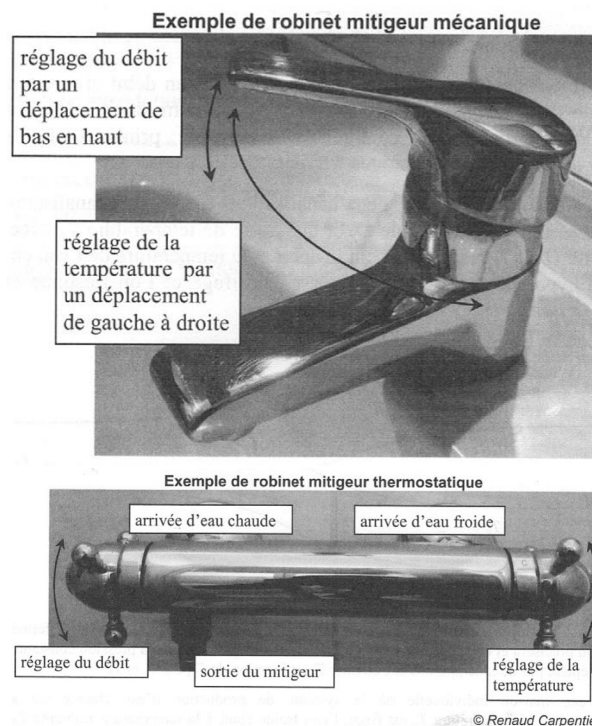
1. En effectuant un bilan de masse, exprimer D_s , en fonction de D_c et D_f .
2. À partir du premier principe de la thermodynamique appliqué à un système fermé que l'on précisera et en supposant que la capacité calorifique massique à pression constante c_p ne dépend pas de la température, exprimer T_s en fonction de D_f , D_c , T_f , et T_c .

Dans une maison individuelle où le système de production d'eau chaude est à accumulation, la température T_c est fixée, l'eau froide étant à la température ambiante T_f . L'utilisateur souhaite régler le mitigeur afin d'avoir un certain débit D_s et une certaine température T_s .

3. Montrer que le mécanisme du mitigeur doit alors être réglé de telle manière à imposer des débits d'eau chaude et d'eau froide D_c et D_f dont on donnera les expressions en fonction des autres paramètres.

En pratique, les températures de l'eau chaude et de l'eau froide sont variables. Dans un mitigeur mécanique, le dispositif ne possède aucun système d'asservissement : la température de sortie va dépendre des températures de l'eau chaude et de l'eau froide. Pour quantifier cette dépendance, on considère le cas où le mitigeur est réglé pour une température $T_{c,R} = 60^\circ \text{C}$ et $T_{f,R} = 20^\circ \text{C}$. L'utilisateur décide alors de mettre le chauffe-eau en mode « éco » tel que $T_{c,eco} = 45^\circ \text{C}$ sans modifier le réglage du mitigeur.

4. Pour une température de l'eau froide de $T_f = 16^\circ \text{C}$ et si l'utilisateur règle la température pour avoir « normalement » 30°C en sortie du mitigeur, quel sera la température réelle de l'eau sortant du mitigeur ? Commenter.



Un mitigeur thermostatique ajuste quant à lui automatiquement les débits D_c et D_f en fonction de la température de sortie. Pour ce faire, le dispositif dispose d'un détecteur de température (généralement un bilame) et d'une cartouche de cire dilatable. Cette association permet de faire varier les débits en fonction de la température et ainsi créer un système asservi sur la température désirée en sortie.