

Cours de Thermodynamique

MPSI 2023-2024

Quentin Roveillo

15 mars 2024



Table des matières

1	Introduction à la thermodynamique	3
1	Système thermodynamique	3
2	Équilibre thermodynamique à l'échelle macroscopique	4
3	Équilibre thermodynamique à l'échelle microscopique	6
4	Énergie interne	7
2	Énergie échangées, transformations	9
1	Transformation thermodynamique :	9
2	Travail des forces	9
3	Transfert thermique :	10
4	Les différents types de transformations :	11
5	Corps pur diphasé en équilibre thermodynamique	14
3	Le premier principe	17
1	Premier principe :	17
2	La fonction d'état enthalpie :	19
3	Enthalpie de changement d'état	21
4	Le second principe	23
1	Irréversibilité et entropie :	23
2	Entropie d'un corps pur	24
3	Application :	26
5	Machines thermiques	29
1	Introduction aux machines thermiques	29
2	Les moteurs dithermes	30
3	Les machines frigorifiques dithermes	31
4	Les pompes à chaleur dithermes	32

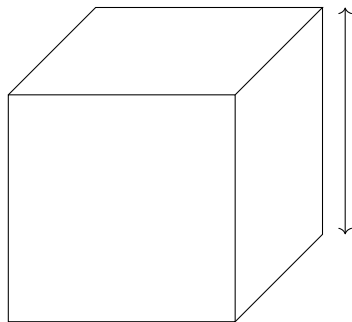
Thermodynamique 1 : Introduction à la thermodynamique

1 Système thermodynamique

Definition : Les différentes échelles de la matière

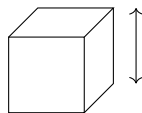
On distingue trois échelles de description de la matière :

- L'échelle microscopique : à l'échelle de l'atome ou de la molécule, la matière peut être vue comme un ensemble de particules d'une taille de l'ordre de 1×10^{-10} m. Les particules interagissent ensemble et ces interactions définissent la structure de la matière. La matière n'est pas continue à l'échelle microscopique.
- L'échelle macroscopique : de notre point de vue, la matière est continue, cette échelle est de l'ordre du mètre.
- L'échelle mésoscopique : échelle intermédiaire, la matière est considérée comme continue et on peut utiliser les variables d'état. L'échelle reste suffisamment petite pour qu'on puisse évaluer l'évolution spatiale des variables d'état (utile en mécanique des fluides).



$L \sim 1 \text{ m}$

Echelle macroscopique



L intermédiaire

Echelle mésoscopique



$L \sim 1 \times 10^{-10} \text{ m}$

Echelle microscopique

Remarque :

Un grand nombre de particules signifie $N \gg N_A$ le nombre d'Avogadro. On a $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Definition : Phase solide

Aspect macroscopique : matière qui ne change ni de volume ni de forme.

Aspect microscopique : les particules sont ordonnées suivant un réseau. La distance entre deux particules est de l'ordre de la taille de la particule.

Definition : Phase liquide

Aspect macroscopique : matière qui ne change pas de volume mais change de forme.

Aspect microscopique : les particules sont non ordonnées mais très proches. On a un ordre de courte portée, c'est-à-dire qu'elles sont ordonnées sur une courte distance. La distance entre deux particules est de l'ordre de la taille de la particule.

Definition : Phase gazeuse

Aspect macroscopique : matière qui change de volume et de forme.

Aspect microscopique : les particules sont éloignées les unes des autres, leurs positions sont aléatoires. la distance entre deux particules est plus grande que la taille de la particule.

Remarque :

les phases solide et liquide sont 1000 fois plus denses que la phase gazeuse. On a alors $\rho_{\text{liquide}} \sim 1000 \rho_{\text{gaz}}$ et $\rho_{\text{liquide}} \sim \rho_{\text{solide}}$.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Donc :

- la phase solide et la phase liquide sont appelées phases condensées.
- le liquide et le gaz peuvent changer de forme donc peuvent s'écouler.
- la phase liquide et la phase gazeuse sont appelées phases fluides.

Definition : Système thermodynamique

On appelle système thermodynamique tout système constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques.

On appelle choisir un système le fait d'étudier un système. Le système est alors séparé de l'extérieur.

La surface fermée qui délimite le système est appelée surface de contrôle. L'intérieur de la surface de contrôle fait partie du système. L'extérieur de la surface de contrôle fait partie de l'extérieur.

- On appelle système fermé un système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur.
- On appelle système isolé un système qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur.
- On appelle système ouvert un système qui échange de la matière avec l'extérieur.

Propriété : Description d'un état macroscopique

À l'état macroscopique de la matière, on utilise des variables d'états pour décrire le système. Les variables usuelles sont la quantité de matière n , le volume V , la pression P , la température T .

2 Équilibre thermodynamique à l'échelle macroscopique

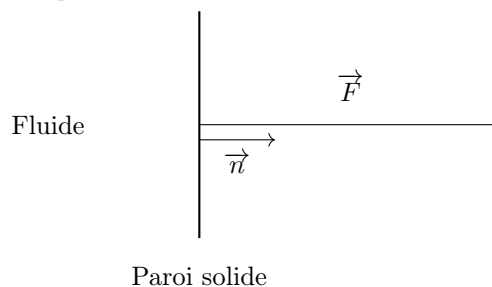
Definition : Équilibre thermodynamique

Un système est dit en équilibre macroscopique si, à la fois :

- toutes les variables d'état sont définies et constantes au cours du temps ;
- il n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur à l'échelle macroscopique.

Definition : La pression

Considérons un fluide en contact avec une paroi solide de surface S .



Une force $\vec{F}$ s'exerce alors du fluide vers la paroi. Elle est orthogonale à la paroi et orientée vers l'extérieur. Elle est proportionnelle à la surface S de la paroi. On définit la pression P comme :

$$\vec{F} = PS\vec{n}$$

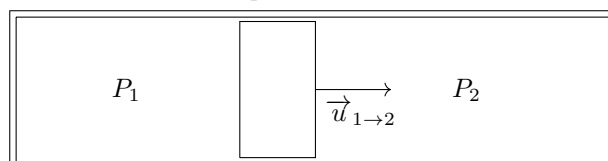
où P est la pression du fluide et $\vec{n}$ le vecteur orthogonal à la paroi dirigée vers le solide.

Remarque : Unité

Le pascal noté Pa. On a l'équivalence $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. On utilise également le bar avec l'équivalence $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Propriété : Équilibre mécanique

On considère un système isolé composé de deux chambres. Les deux chambres sont séparées par une paroi mobile. Le fluide contenu dans la chambre 1 à la pression P_1 exerce une force $\vec{F}_1$ sur la partie mobile. Le fluide contenu dans la chambre 2 à la pression P_2 exerce une force $\vec{F}_2$ sur la partie mobile.



Soit $\vec{F}_1 = P_1 S \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$ et $\vec{F}_2 = P_2 S \vec{u}_{2 \rightarrow 1}$. On applique les conditions d'équilibre mécanique sur la partie mobile et on obtient :

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 = \vec{0} \iff P_1 S \vec{u}_{1 \rightarrow 2} + P_2 S \vec{u}_{2 \rightarrow 1} = \vec{0} \iff \boxed{P_1 = P_2}$$

Si l'on choisit cette fois le fluide contenu dans la chambre 1, on a $P_1 = P$ et le fluide contenu dans la chambre 2 correspond

à l'extérieur. On a alors $P_2 = P_{ext}$.

L'équilibre mécanique impose : $P = P_{ext}$

Definition : Équilibre thermique

La condition d'équilibre thermique impose l'égalité de température dans tout le système. Elle impose aussi l'égalité entre la température du système et la température extérieure. On a alors :

$$T = T_{ext}$$

Definition : Équation d'état

On appelle équation d'état une relation entre les variables d'état à l'équilibre. Dans le cas d'un corps pur sous une phase on a :

$$f(T, V, P, n) = 0 \quad \text{ou} \quad f(T, V_m, P) = 0$$

Definition : Modèle du gaz parfait

Le gaz parfait est un gaz théorique idéal composé de particules dont on fait les hypothèses suivantes :

- Particules ponctuelles ($V_{part} = 0$) ;
- Pas d'interactions entre particules (pas de collisions, pas de répulsions, pas d'attraction).

Ce modèle correspond à peu près à la réalité si les molécules du gaz sont très éloignées les unes des autres, c'est-à-dire si le volume molaire du gaz V_m tend vers l'infini.

L'équation d'état du gaz parfait s'écrit : $PV = nRT$ avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

Remarque : Ordre de grandeur

On trouve dans les conditions normales de température et pression (CNTP) avec $T = 273,15 \text{ K}$ et $P = 1,0133 \times 10^5 \text{ Pa}$:

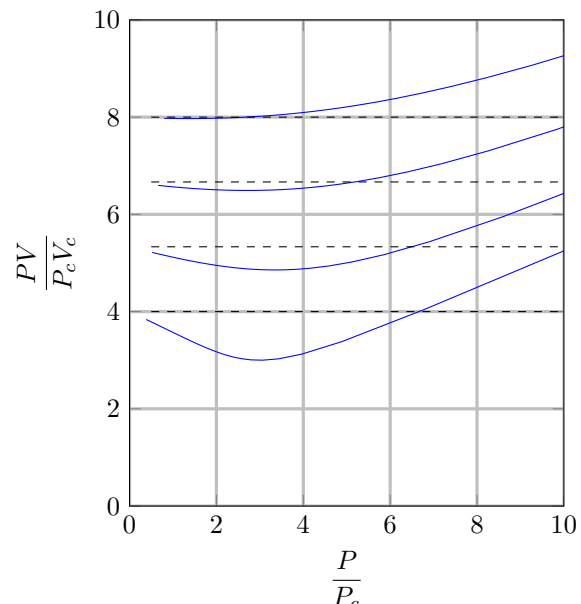
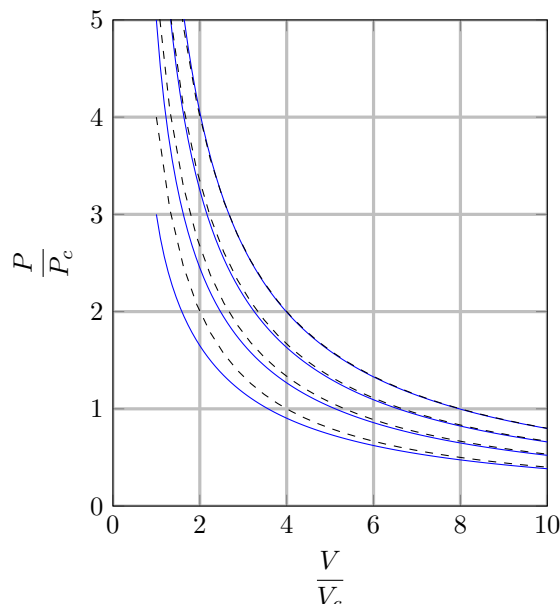
$$V_m = 22,41 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22,41 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Definition : Limite du modèle du gaz parfait

Le modèle possède plusieurs limites :

- $V_{part} \neq 0$ donc si $V \rightarrow 0$ le modèle ne peut pas décrire la réalité.
- Les interactions existent (collisions, attraction) donc si $\frac{n}{V}$ est grand alors on sort du modèle.

On trace des courbes d'isothermes (pour $T = T^{te}$) dans le diagramme de Clapeyron ($P = f(V)$) et le diagramme d'Amagat ($PV = f(P)$) avec un modèle de gaz réel :



On voit que le modèle du gaz parfait est valable pour de grandes températures, et pour de faibles pressions.

Definition : Modèle de la phase condensée idéale

Une phase condensée idéale est supposée incompressible, c'est-à-dire que son volume ne varie pas peu importe la valeur de la pression du fluide et de la température. On en déduit alors l'équation d'état :

$$V = nV_m \quad \text{ou} \quad m = \rho V$$

Remarque : Ordre de grandeur

On trouve pour l'eau :

$$V_m = \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 Équilibre thermodynamique à l'échelle microscopique

Definition : Agitation thermique

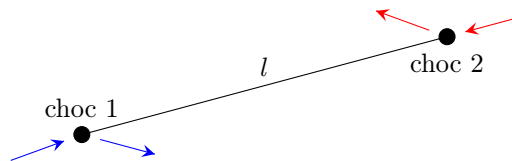
Les particules microscopiques sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique. On parle d'agitation thermique.

Pour un solide les particules vibrent autour de leurs positions d'équilibre.

Pour un liquide ou un gaz les particules se déplacent en s'entrechoquant continuellement.

Propriété : Libre parcours moyen

Pour caractériser l'agitation thermique on calcule le libre parcours moyen soit la distance l moyenne parcourue par une particule entre deux chocs.



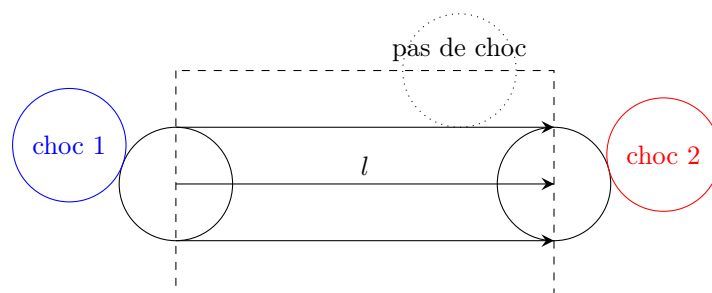
Propriété : Ordre de grandeur du libre parcours moyen

Dans un fluide composé de N particules de diamètre d occupant un volume V on calcule le volume moyen occupé par particule :

$$V_{\text{part}} = \frac{V}{N} = \frac{V_m}{\mathcal{N}_A}$$

Une particule de diamètre d effectuant une trajectoire rectiligne de longueur l ne rencontre aucune particule sur cette trajectoire. Alors le volume du cylindre de rayon d et de hauteur l ne contient en moyenne qu'une seule particule. On en déduit :

$$\pi d^2 l = V_{\text{part}} = \frac{V_m}{\mathcal{N}_A} \implies l = \frac{V_m}{\pi d^2 \mathcal{N}_A}$$



Avec $d \simeq 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, on a alors :

- pour un gaz $V_m = \frac{RT}{P} \simeq 25 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ soit $l \sim 10^{-7} \text{ m}$;
- pour un liquide (H_2O) $V_m = \frac{M}{\rho} \sim 10 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ soit $l \sim 10^{-10} \text{ m}$.

Definition : La température cinétique

La température T est une grandeur qui mesure l'énergie cinétique du mouvement d'agitation thermique des particules microscopiques.

Dans un gaz parfait monoatomique (c'est-à-dire dont les molécules ne comportent qu'un seul atome) l'énergie cinétique moyenne d'une molécule est :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

où $k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann. La température T se mesure en kelvin, de symbole K.

Definition : Distribution des vitesses d'un gaz

On considère un gaz immobile à l'échelle macroscopique. Le système est composé de N molécules chacune possédant une vitesse $\vec{v}_i$. On s'intéresse à la distribution des vitesses du gaz, on suppose :

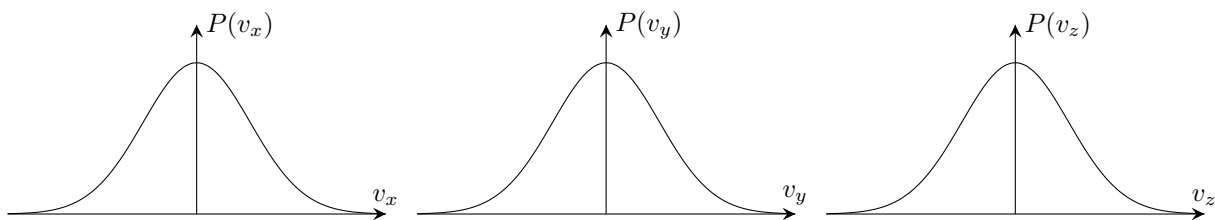
- la distribution **homogène** : la probabilité pour une molécule d'avoir une vitesse donnée est indépendante de la position de la particule.
- la distribution est **isotrope** : la probabilité est la même pour deux vitesses de même norme mais de directions différentes (il n'y a pas de direction privilégiée).

Propriété : Vitesse moyenne

En raison de l'isotropie de la distribution on a :

$$\langle \vec{v}_i \rangle = \vec{0}$$

Ce qui implique que toutes les composantes du vecteur vitesse sont en moyenne nulle : $\langle v_x \rangle = 0$, $\langle v_y \rangle = 0$ et $\langle v_z \rangle = 0$

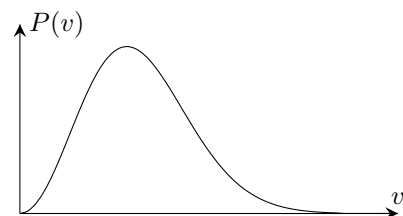
**Propriété : Vitesse quadratique moyenne**

La vitesse quadratique moyenne u est par définition la racine carrée de la valeur moyenne du carré des vitesses, soit :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Pour un gaz parfait monoatomique on a :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T$$



4 Énergie interne

Definition : Énergie interne

On définit l'énergie interne U d'un système thermodynamique comme l'énergie totale des particules qui composent le système.

$$U = \sum (E_{C,i} + E_{P,i})$$

L'énergie interne est une fonction additive (extensive).

Definition : Capacité thermique à volume constant

On appelle capacité thermique à volume constant, noté C_V , la dérivée partielle de l'énergie interne U par rapport à la température, en conservant le volume constant :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_V \text{ s'exprime en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La capacité thermique à volume constant C_V est une grandeur extensive et additive. On définit alors :

- Pour les gaz : la capacité thermique molaire à volume constant $C_{Vm} = \frac{C_V}{n}$ exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Pour les phases condensées : la capacité thermique massique à volume constant $c_V = \frac{C_V}{m}$ exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Propriété : Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique

Pour un gaz parfait monoatomique on admet que :

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad \text{on a alors } dU = \frac{3}{2}nRdT$$

Exemple de gaz monoatomique : He

On a alors $C_V = \frac{3}{2}nR$ et $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$. On peut alors définir l'énergie interne molaire : $U_m = \frac{U}{n}$.

Première loi de Joule

Les gaz parfaits vérifient la première loi de Joule :

$$U_m = U_m(T) \quad \text{L'énergie interne molaire ne dépend que de la température.}$$

On a alors : $C_{Vm} = \frac{dU_m}{dT}$

Propriété : Variation d'énergie interne d'un gaz parfait

On considère un système thermodynamique Σ qui passe d'un état d'équilibre à la température T_1 à un autre état d'équilibre à la température T_2 . Comme pour un gaz parfait l'énergie interne ne dépend que de T et de n , pour un système fermé on a :

$$dU = C_V dT \Rightarrow \int_{U_1=U(T_1)}^{U_2=U(T_2)} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \Rightarrow \Delta U = U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Si on considère maintenant que C_V est indépendant de T alors on obtient : $\Delta U = C_V \Delta T$.

Propriété : Capacité thermique à volume constant d'une phase condensée idéale

L'énergie interne d'une phase condensée incompressible ne dépend que de n et T . On a alors l'énergie interne molaire qui ne dépend que de T :

$$U_m = U_m(T) \quad \text{l'énergie interne molaire.}$$

La capacité thermique molaire à volume constant est donc : $C_{Vm} = \frac{dU_m}{dT}$. On utilise beaucoup l'énergie interne massique $u(T)$ avec $c_V = \frac{du}{dT}$.

Propriété : Variation d'énergie interne d'une phase condensée idéale

On considère un système thermodynamique Σ qui passe d'un état d'équilibre à la température T_1 à un autre état d'équilibre à la température T_2 . Comme pour une phase condensée l'énergie interne ne dépend que de T et de m , pour un système fermé on a :

$$dU = C_V dT \Rightarrow \int_{U_1=U(T_1)}^{U_2=U(T_2)} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \Rightarrow \Delta U = U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Si on considère maintenant que C_V est indépendant de T alors on obtient : $\Delta U = C_V \Delta T$.

Thermodynamique 2 : Énergie échangées, transformations

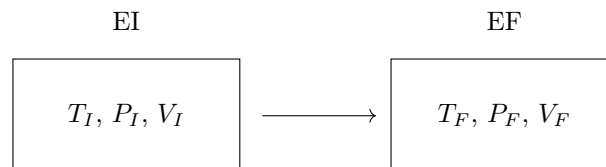
1 Transformation thermodynamique :

Definition : Transformation thermodynamique

On appelle transformation thermodynamique le passage d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre initial (EI) à un état d'équilibre appelé état final (EF). La transformation est causée par une rupture de l'équilibre initial en modifiant une ou des contraintes extérieures (Soit par un changement de la pression extérieure, ou bien de la température extérieure).

L'état d'équilibre initial est décrit à l'aide des variables d'états, elles ont pour valeurs (T_I, P_I, V_I) .

L'état d'équilibre final est décrit à l'aide des variables d'états, elles ont pour valeurs (T_F, P_F, V_F)



Propriété : Variation d'une fonction d'état au cours d'une transformation

Lors d'une transformation, la variation d'une fonction d'état X se note $\Delta X_{i \rightarrow f}$. On calcule $\Delta X_{i \rightarrow f}$ en faisant la différence entre X_f et X_i . On a alors :

$$\Delta X_{i \rightarrow f} = X_f - X_i$$

Remarque :

Si les deux état d'équilibres sont infiniment proche, alors on peut considérer une variation élémentaire des variables d'états tel que :

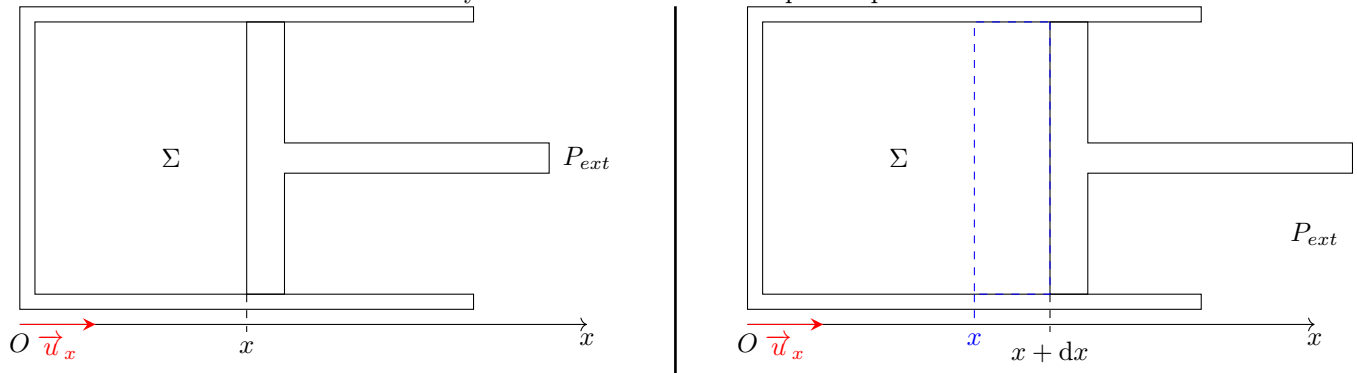
$$dX = X_f - X_i$$

où dX est la différentielle de X .

2 Travail des forces

Definition : Travail des forces de pression

On considère un fluide contenu dans un cylindre indéformable fermé par un piston mobile de surface S .



Système : { fluide + piston }

$$\vec{F}_{\text{ext} \rightarrow \text{piston}} = -P_{\text{ext}} S \vec{u}_x$$

Soit $\vec{dl} = dx \vec{u}_x$ le déplacement élémentaire du piston. On calcule alors le travail élémentaire de la force :

$$\delta W_p = \vec{F}_{\text{ext} \rightarrow \text{piston}} \cdot \vec{dl} = -P_{\text{ext}} S dx = -P_{\text{ext}} dV \quad \text{car } S dx = dV$$

On a alors le travail élémentaire reçu par la fluide :

$$\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV \quad \text{exprimé en joules noté J}$$

Remarque :

Les échanges d'énergies sont toujours exprimés en valeur algébrique : ils sont positifs lorsque le système choisi reçoit de l'énergie et négatifs lorsqu'il en cède.

$\delta W \neq dW$: W n'est pas une fonction d'état. Ce n'est pas une caractéristique du fluide, c'est un transfert d'énergie reçu par le fluide. On ne peut pas calculer sa différentielle.

Propriété : Travail des forces de pression lors d'une transformation

Lors d'une transformation thermodynamique entre un état initial i et un état final f on calcul le travail reçu par le système :

$$W_p = - \int_i^f P_{ext} dV \qquad W_p = \int_i^f \delta W_p$$

Remarque : Différence entre δW et dX

- ΔX ou dX représente une variation d'une fonction d'état et ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Une fonction d'état X ne dépend que des variables d'états.
- W ou δW représente un transfert d'énergie, ce n'est pas une fonction d'état. Il représente le travail reçu par le système entre l'état initial et l'état final. W dépend donc de la transformation entre l'état initial et l'état final.
- La pression extérieure est une contrainte externe, elle n'est pas forcément constante et son évolution sera décrite dans les énoncés des exercices.

Propriété : Représentation dans un diagramme de Clapeyron

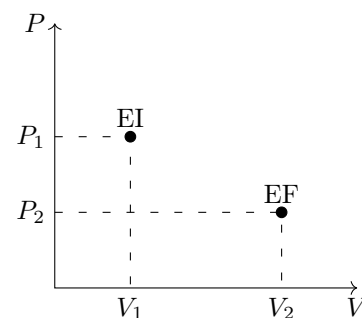
Le diagramme de Clapeyron est le diagramme (P, V) :

- La pression P est l'ordonnée,
- Le volume V est l'abscisse.

Pour un état initial (EI) de coordonnée (P_1, V_1) et un état final (EF) de coordonnée (P_2, V_2) . On représente dans le diagramme de Clapeyron :

On a $\Delta X_{1 \rightarrow 2}$ qui ne dépend que des coordonnées de (EI) et (EF).

On a W qui dépend de la trajectoire entre (EI) et (EF).

**Remarque :**

Lors d'une transformation, on appelle le travail W le travail total de l'ensemble des forces qui s'exercent sur Σ . On appelle W_p le travail des forces de pressions, et on définit W_u le travail dit utile qui est :

$$W_u = W - W_p$$

le travail des forces autres que les forces de pressions.

3 Transfert thermique :

Définition : Transfert thermique

Un système thermodynamique Σ peut recevoir de l'énergie sans l'intervention d'une action mécanique mesurable.

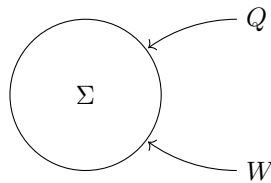
Ce transfert d'énergie complémentaire du travail s'appelle transfert thermique noté Q et s'exprime en joule noté J.

Il existe trois mode de transfert thermique :

- La conduction thermique : transfert par collisions.
- La convection thermique : fluide en mouvement.
- Le rayonnement thermique : émission d'ondes.

Remarque :

- Comme W , on calcul Q comme le transfert thermique reçu par Σ :



- Comme W , le transfert thermique n'est pas une fonction d'état. On note alors δQ le transfert thermique élémentaire.
- Par convention, on a W et Q qui sont négatif si l'énergie du système Σ est perdue, et positif si l'énergie est reçue.

4 Les différents types de transformations :

Definition : Transformation irréversible

Une transformation où seuls l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre est une transformation irréversible.

Causes de l'irréversibilité au choix :

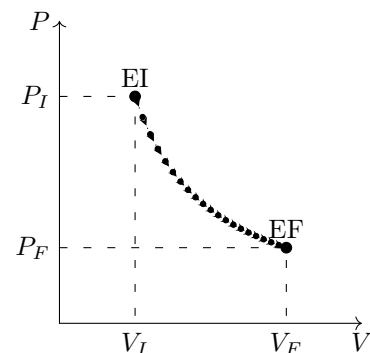
- la présence de frottements,
- la présence de transferts thermique,
- l'inhomogénéité de n , P , T ,
- la présence de réaction chimiques.

Une transformation irréversible n'est pas invariante par renversement du temps.

Definition : Transformation quasi-statique

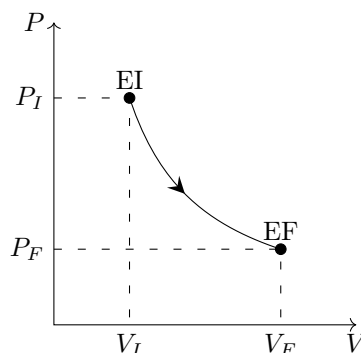
Une transformation quasi-statique est constituée par une suite d'états d'équilibre infiniment voisins. Pratiquement, c'est une transformation lente.

$$EI \rightarrow E1 \rightarrow E2 \rightarrow E3 \rightarrow E4 \rightarrow \dots \rightarrow Ei \rightarrow \dots \rightarrow EF$$



Definition : Transformation réversible

Une transformation est réversible si elle est quasi-statique et si, à chaque instant de la transformation, il y a équilibre entre le système étudié et le milieu extérieur avec lequel il interagit. Pour qu'une transformation soit réversible, il ne faut aucunes causes d'irréversibilité.



Rappel : Un état d'équilibre thermodynamique est un état dans lequel les variables d'états P et T sont à l'équilibre avec le milieu extérieur. On a alors $T = T_{ext}$ et $P = P_{ext}$.

Propriété : Transformation isochore

Une transformation est isochore quand le volume du système est constant au cours de la transformation.

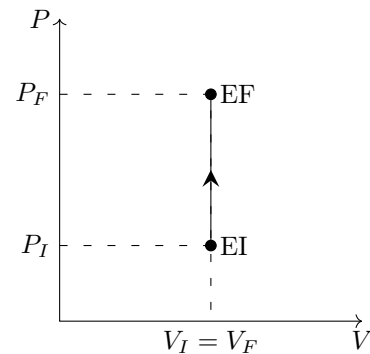
On a alors : $V_I = V_F$.

Dans le diagramme de Clapeyron une transformation isochore a pour trajectoire un segment vertical :

On a alors le travail des forces de pression : $\delta W = -P_{ext}dV = 0$ J

Les transformations sont isochore pour :

- une phase condensée idéale (incompressible).
- un gaz dans une enceinte rigide (indéformable).



Propriété : Transformation monobare

Une transformation est monobare lorsque la pression extérieure est constante au cours de la transformation. On a alors $P_{ext} = C^{te} = P_F$. Une transformation monobare est quelconque, elle peut être irréversible, quasi-statique ou même réversible.

Si la transformation est monobare et irréversible non quasi-statique, on peut très bien avoir $P_{ext} \neq P_I$. L'état initial étant un état d'équilibre rompu.

Dans le cas d'une transformation monobare on a :

$$W_p = -P_{ext}\Delta V = -P_F(V_F - V_I)$$

Propriété : Transformation isobare

Dans le cas d'une transformation monobare où la pression est définie à chaque instant et est en équilibre avec l'extérieur (quasi-statique) on a :

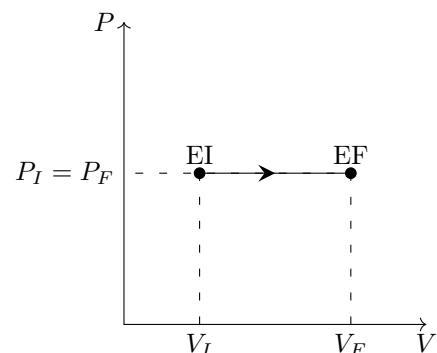
$$P_I = P(t) = P_F = P_{ext} \forall t$$

Dans ce cas on peut représenter la trajectoire de la transformation dans le diagramme de Clapeyron :

On a toujours :

$$W = -P_{ext}(V_F - V_I) = -P_{ext}V_F + P_{ext}V_I = -P_FV_F + P_IV_I = -\Delta(PV)$$

Les transformations isobares sont des transformations lentes avec une paroi mobile.



Propriété : Transformation monotherme

Une transformation est monotherme lorsque la température extérieure est constante au cours de la transformation. On a alors $T_{ext} = C^{te} = T_F$. Une transformation monotherme est quelconque, elle peut être irréversible, quasi-statique ou même réversible.

Si la transformation est monotherme et irréversible non quasi-statique, on peut très bien avoir $T_{ext} \neq T_I$. L'état initial étant un état d'équilibre rompu.

Définition : Thermostat

Lors que la température extérieure est constante au cours de la transformation, on dit alors que le système est en contact avec un thermostat. On définit un thermostat comme un système thermodynamique de température constante.

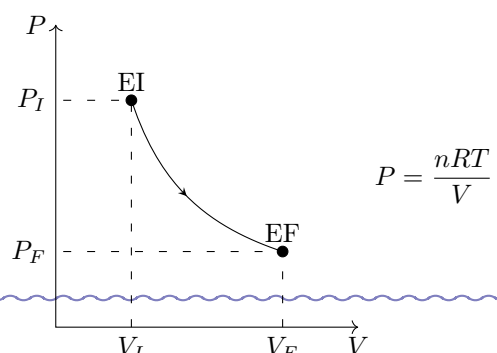
Propriété : Transformation isotherme

Dans le cas d'une transformation monotherme où la température est définie à chaque instant et est en équilibre avec l'extérieur (quasi-statique) on a :

$$T_I = T(t) = T_F = T_{ext} \forall t$$

Dans ce cas on peut représenter la trajectoire de la transformation isotherme d'un gaz parfait dans le diagramme de Clapeyron :

Les transformations isothermes sont des transformations lentes avec une paroi diatherme.



Pour une transformation isotherme et quasi-statique d'un gaz parfait on a en permanence $P = P_{ext}$. On peut alors calculer le travail reçu par le gaz parfait : $W_p = \int_I^F -P_{ext}dV$

$$W_p = \int_{V_I}^{V_F} -PdV = -nRT \int_{V_I}^{V_F} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_F}{V_I} = nRT \ln \frac{P_F}{P_I}$$

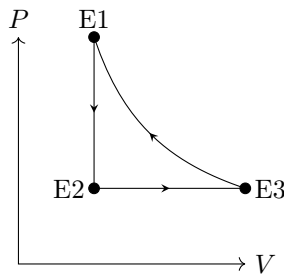
Propriété : Transformation cyclique

Lors d'une succession de différentes transformations, si l'état final de la dernière transformation correspond à l'état initial de la première transformation, on a alors une transformation cyclique.

On a alors pour toutes les variables d'état X du système Σ : $\Delta X_{cycle} = 0$.

On peut avoir une variation des variables d'état au cours du cycle, mais dans l'état final, elles sont égales à leurs valeurs dans l'état initial.

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} + \Delta X_{2 \rightarrow 3} + \Delta X_{3 \rightarrow 1} = (X_2 - X_1) + (X_3 - X_2) + (X_1 - X_3) = 0$$



Exemple avec trois transformations : $E1 \rightarrow E2 \rightarrow E3 \rightarrow E1$

Propriété : transformation adiabatique

Lors d'une transformation adiabatique le système n'échange aucun transfert thermique : $Q = 0$ J.

Une transformation est adiabatique si :

- les parois du système sont imperméable aux transferts thermiques (parois calorifugées), alors $Q = 0$ J.
- la transformation est brutale si le temps de la transformation est petit devant le temps caractéristique des échanges thermiques, alors on peut considérer que $Q = 0$ J.

Propriété : Loi de Laplace

On peut appliquer la loi de Laplace si et seulement si :

- Le système est un gaz parfait.
- La transformation est réversible.
- La transformation est adiabatique.

On a alors la conservation de :

$$PV^\gamma = C^{te} \iff TV^{\gamma-1} = C^{te} \iff T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{te}$$

avec $\gamma > 1$ un coefficient qu'on suppose indépendant de la température et qui dépend de la nature du gaz.

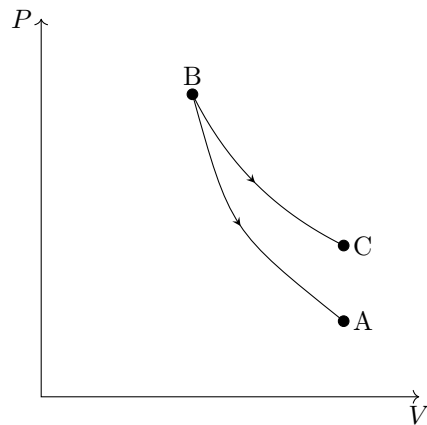
On peut alors calculer le travail des forces de pressions :

$$W = \int_I^F -P_{ext}dV = \int_{V_I}^{V_F} -PdV \quad \text{or } PV^\gamma = P_I V_I^\gamma$$

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} \frac{P_I V_I^\gamma}{V^\gamma} dV = -P_I V_I^\gamma \int_{V_I}^{V_F} \frac{1}{V^\gamma} dV = -\frac{P_I V_I^\gamma}{1-\gamma} (V_F^{1-\gamma} - V_I^{1-\gamma})$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (P_F V_F - P_I V_I) = \frac{nR}{\gamma-1} (T_F - T_I)$$

Si on compare dans le diagramme de Clapeyron une transformation isotherme BC quasi-statique et une transformation BA adiabatique réversible on a :



$$\text{Isotherme quasi-statique : } P = \frac{P_B V_B}{V}$$

$$\text{Adiabatique réversible : } P = \frac{P_B V_B^\gamma}{V^\gamma}$$

5 Corps pur diphasé en équilibre thermodynamique

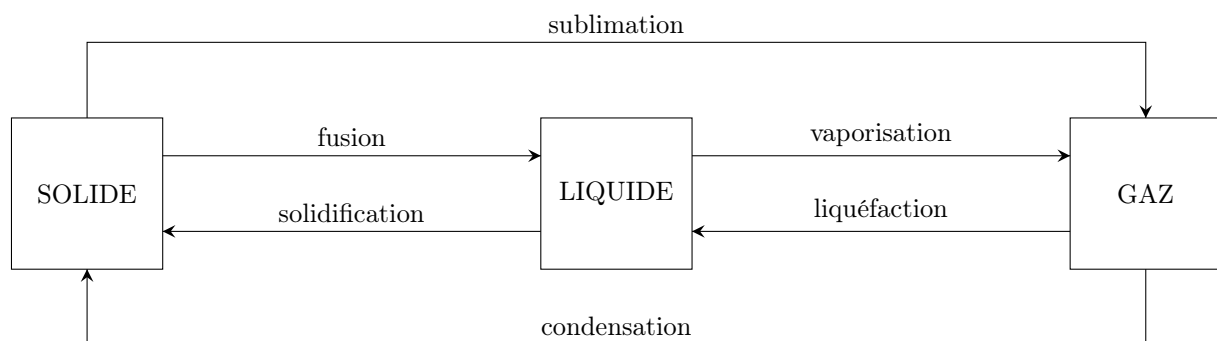
Definition : Corps pur

Un système thermodynamique composé d'un seul type de particule. Ce système est décrit par un nombre limité de paramètre d'état à l'équilibre :

- T , V_m et P sous une phase.
- T , P , ν et x sous deux phases avec x la fraction massique du corps pur sous une phase donnée.

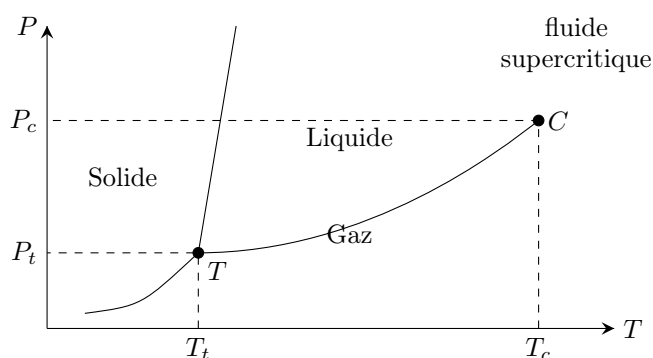
Definition : Changement d'état physique

Lorsque la matière évolue d'un état physique à un autre, elle existe sous deux phases différentes et on parle de corps pur diphasé. On dit qu'il y a changement d'état.



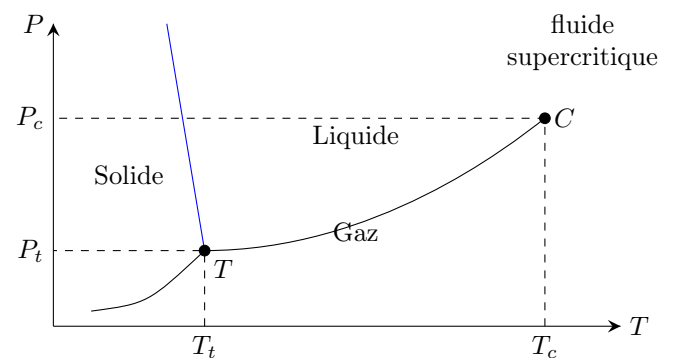
Definition : Diagramme de phases (P, T)

Pour chaque corps pur on établit expérimentalement des diagrammes de phases qui indiquent sous quelle phase physique ce corps se présente suivant les valeurs de certains paramètres d'état. Le diagramme le plus simple est le diagramme (P, T) sur lequel on a la pression en ordonnée et la température en abscisse.



Allure d'un diagramme (P, T).

Sur ce diagramme on peut voir les trois phases.



Allure d'un diagramme (P, T) pour le cas particulier de l'eau.

Propriété : Condition d'équilibre entre deux phases

Dans le diagramme (P, T) deux phases ne coexistent que sur la courbe qui est à la frontière entre les deux phases. On obtient donc la condition d'équilibre suivante :

$$P = P_{I-II}(T)$$

Propriété : Changement d'état quasi-statique et monobare

Lors d'un changement d'état quasi-statique et monobare :

- La pression est constante car l'équilibre mécanique avec la pression extérieure est assuré par la lenteur de la transformation ;
- La température est constante tant que l'équilibre entre les deux phases est maintenu ;

Definition : Point triple

Le point triple est le point du diagramme de phase (P, T) de coordonnées (P_t, T_t) où les phases solide, liquide et gazeuse coexistent à l'équilibre. Soit

$$P_t = P_{S-L}(T_t) = P_{L-G}(T_t) = P_{S-G}(T_t)$$

Definition : Point critique

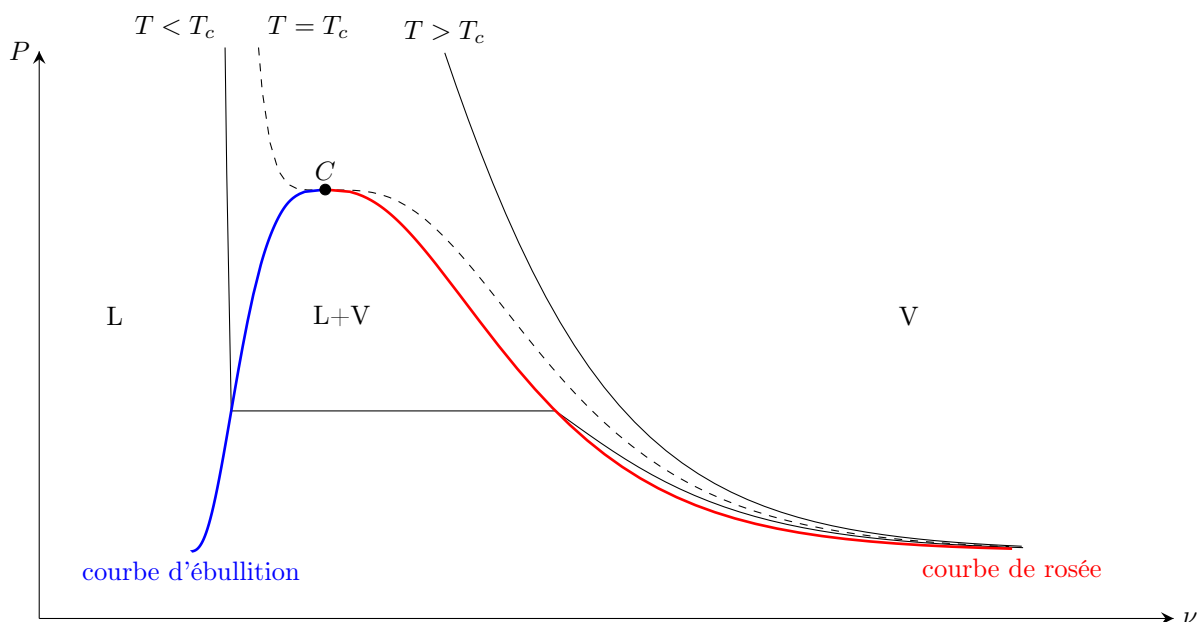
Le point critique C est le point du diagramme de phase au delà duquel le changement d'état liquide-gaz n'est plus observable. On parle alors de fluide hypercritique ou supercritique.

Definition : Pression de vapeur saturante

Pour une température donnée, la pression de vapeur saturante d'un corps pur est la pression d'équilibre entre une phase condensée, liquide ou solide et la phase gazeuse.

Definition : Diagramme de Clapeyron (P, ν)

On choisit de représenter l'équilibre liquide-gaz dans un diagramme de Clapeyron $P = f(\nu)$ avec $\nu = \frac{V}{m}$ le volume massique.

**Definition : Courbes de saturation**

On appelle courbe d'ébullition la frontière qui sépare le domaine du liquide et celui de l'équilibre liquide + vapeur. C'est la courbe où apparaissent les premières bulles.

On appelle courbe de rosée la frontière séparant le domaine de la vapeur et celui de l'équilibre liquide + vapeur. C'est la courbe où apparaissent les premières gouttes.

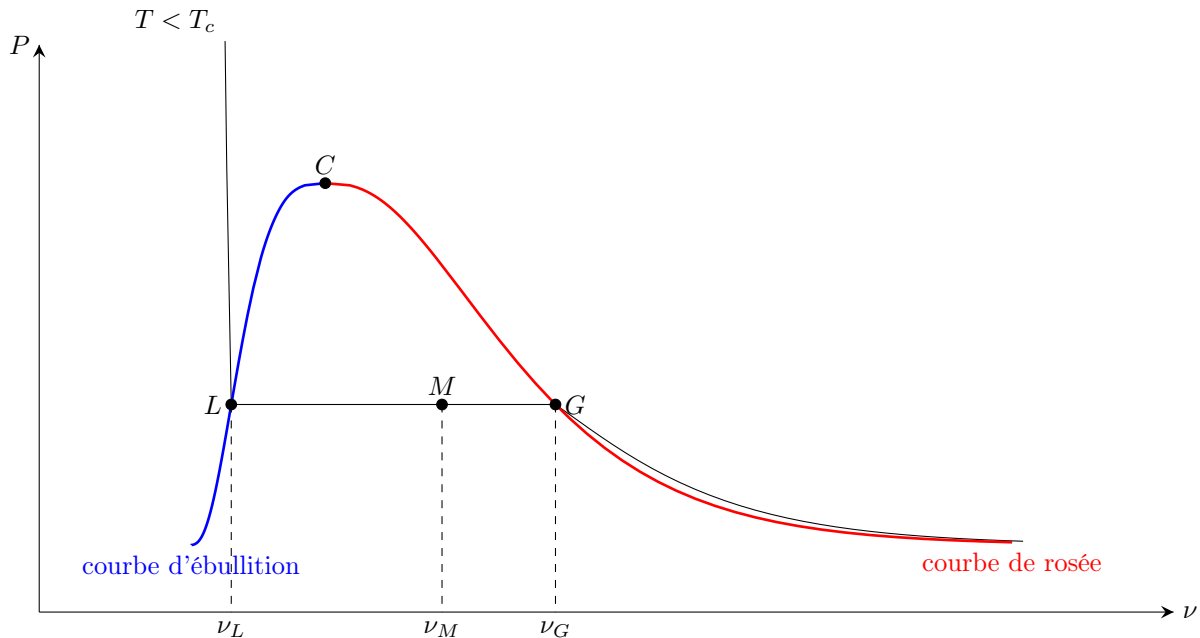
Les deux courbes se rejoignent au point critique.

Definition : Pression de vapeur saturante

Pour une température donnée, la pression de vapeur saturante d'un corps pur est la pression d'équilibre entre une phase condensée, liquide ou solide et la phase gazeuse.

Propriété : Déterminer la composition d'un système diphasé

Soit M un point du diagramme de Clapeyron appartenant au domaine des équilibres diphasés d'abscisse ν_M .



On définit le titre massique en gaz du mélange liquide-gaz : $x = \frac{m_G}{m}$ et $1 - x = \frac{m_L}{m}$

Par conservation du volume on a : $V = V_G + V_L$

Par définition du volume massique aux points M , L et G :

$$\nu_M = \frac{V}{m} \quad \nu_L = \frac{V_L}{m_L} \quad \nu_G = \frac{V_G}{m_G}$$

On obtient alors l'équation :

$$\nu_M = \frac{V}{m} = \frac{V_G + V_L}{m} = \frac{m_G \nu_G + m_L \nu_L}{m} = x \nu_G + (1 - x) \nu_L$$

On en déduit alors :

$$x = \frac{\nu_M - \nu_L}{\nu_G - \nu_L} = \frac{LM}{LG}$$

Qu'on appelle théorème des moments.

Thermodynamique 3 : Le premier principe

1 Premier principe :

Definition : Énergie d'un système thermodynamique

Soit un système thermodynamique Σ , son énergie totale se décompose en :

- l'énergie interne U ,
- l'énergie cinétique macroscopique E_C ,
- l'énergie potentielle d'interaction avec l'extérieur $E_{P,ext}$ (Par exemple le champ de pesanteur).

On a alors l'énergie totale E du système : $E = U + E_C + E_{P,ext}$.

Remarque :

L'énergie cinétique correspond à l'énergie cinétique du solide, elle peut être sous forme de translation et/ou de rotation (voir Mécanique 7).

Premier principe de la thermodynamique

Au cours d'une transformation thermodynamique quelconque d'un système fermé Σ , la variation de l'énergie E entre deux états d'équilibre de Σ au cours d'une transformation est égale à l'énergie qu'il reçoit, somme du travail mécanique W et du transfert thermique Q , soit :

$$\Delta E = W + Q$$

Ici W et Q sont les transferts algébriques, positifs par convention si l'énergie est reçue par Σ .

Remarque : Système thermodynamique au repos macroscopiquement

Si le système est au repos dans le référentiel d'étude on a alors : $\Delta E_{P,ext} = \Delta E_C = 0 \text{ J} \implies \Delta U = W + Q$.

Propriété : Premier principe lors d'une transformation quasi-statique

Lors d'une transformation quasi-statique ou réversible d'un système thermodynamique fermé Σ . On peut considérer deux états d'équilibres voisins tel que :

$$EI(T, V, P) \rightarrow EF(T + dT, V + dV, P + dP)$$

On peut alors appliquer le premier principe tel que :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

avec δW le travail élémentaire reçu lors de la transformation infinitésimale et δQ le transfert thermique élémentaire reçu lors de la transformation infinitésimale.

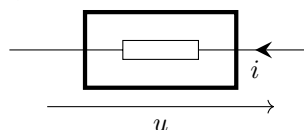
Definition : Travail utile

On a vu comment calculer le travail des forces de pression W_p . On définit W_u le travail utile tel que :

$$W = W_u + W_p$$

Exemple :

- Travail électrique : $\delta W_u = u \delta q$ avec $\delta q = i \delta t$, u la tension aux bornes du dipôle, i le courant qui traverse le dipôle.



- Travail mécanique d'un moteur. On vous précisera dans l'énoncé la valeur du travail, ou elle sera à calculer grâce au premier principe (il n'existe pas de formule).

Propriété : Extensivité de l'énergie interne

Dans le cas d'un système thermodynamique Σ composé de deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 , on peut utiliser l'extensivité

de l'énergie interne lors d'une transformation :

$$\Delta U_{\Sigma} = \Delta U = \Delta U_{\Sigma_1} + \Delta U_{\Sigma_2}$$

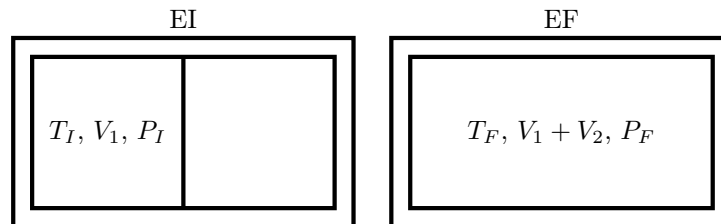
Cette décomposition est particulièrement utile si on applique le premier principe à Σ lors de la transformation :

$$\Delta U_{\Sigma} = W + Q$$

On utilise souvent cette méthode dans le cas où Σ constitue un système isolé de sorte que : $W = 0$ et $Q = 0$.

Definition : Détente de Joule-Gay Lussac

Soit un gaz contenu dans un volume V_1 séparé par une paroi d'un volume V_2 vide. Le volume $V_1 + V_2$ est adiabatique et indéformable. À $t = 0$ s on retire la paroi et on attend l'équilibre :



Soit $\Sigma = \left\{ \begin{array}{l} \text{Gaz parfait} \\ + \text{vide} \end{array} \right\}$ contenu dans $V_1 + V_2 = C^{te}$:

On applique le premier principe à Σ : $\Delta U_{\Sigma} = \Delta U_{GP} + \underbrace{\Delta U_{vide}}_{\text{indéformable}} = \underbrace{W}_{\text{indéformable}} + \underbrace{Q}_{\text{adiabatique}} = 0 \text{ J.}$

La transformation conserve l'énergie interne du gaz.

Propriété : Détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait d'après la première loi de Joule on a $U_m = U_m(T)$ donc si $U_F = U_I$ on a alors $U(T_F) = U(T_I)$.

On a alors : $T_F = T_I$ la transformation se fait à température constante $T = C^{te}$.

Méthode : Calcul du transfert thermique pour un gaz parfait au repos

On considère un système thermodynamique Σ composé d'un gaz parfait et de son enceinte. On suppose que les seules forces qui travaillent sont les forces de pressions de manière à avoir $W = W_p$. On considère alors une transformation entre un état initial I et un état final F . On cherche alors à calculer le transfert thermique Q lors de la transformation :

- On désigne le système thermodynamique $\Sigma = \left\{ \text{Gaz parfait} \right\}$;
- On calcule le travail des forces de pressions $W_p = \int_I^F -P_{ext} dV$ au cours de la transformation ;
- On applique le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{\Sigma} = \Delta U_{GP} = W_p + Q$$

- On calcule la variation d'énergie interne du gaz parfait en utilisant la première loi de Joule

$$\Delta U_{GP} = C_V \Delta T \quad \text{ou} \quad \Delta U_{GP} = \int_{T_I}^{T_F} C_V(T) dT$$

- Calculer $Q = \Delta U_{GP} - W_p$

Propriété : Transformation isochore

Pour une transformation isochore l'état initial i est décrit à l'aide des variables d'état (T_I, V_0, P_I) et l'état final f est décrit à l'aide des variables d'état (T_F, V_0, P_F) , on a :

$$W = \int_i^f -P_{ext} dV = 0 \text{ J} \quad \text{car} \quad V = C^{te} \implies dV = 0$$

D'après le premier principe on a alors : $\Delta U_{i \rightarrow f} = Q + W$, d'après la première loi de Joule pour une capacité thermique

à volume constant indépendante de la température on a $\Delta U_{i \rightarrow f} = nC_{Vm}(T_F - T_I) = nC_{Vm}\Delta T$. D'où :

$$Q = nC_{Vm}\Delta T$$

Propriété : Transformation isobare

Pour une transformation isobare on a $P = P_0 = P_{ext} = C^{te}$, Σ passe de l'état initial i décrit par les variables d'état (T_I, V_I, P_0) à l'état final f décrit par les variables d'état (T_F, V_F, P_0) , donc le travail des forces de pressions $W = \int_i^f -P_{ext}dV$ s'exprime comme :

$$W = -P_0(V_F - V_I) = -P_0\Delta V \quad \text{et} \quad \Delta U_{i \rightarrow f} = Q + W \implies Q = \Delta U_{i \rightarrow f} - W = \Delta U_{i \rightarrow f} + P_0\Delta V$$

D'après la première loi de joule pour une capacité thermique à volume constant indépendante de la température on a :

$$dU = nC_{Vm}dT$$

En intégrant on obtient :

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = nC_{Vm}(T_F - T_I) = nC_{Vm}\Delta T$$

donc :

$$Q = nC_{Vm}\Delta T + P_0\Delta V \quad \text{avec} \quad P_0\Delta V = nR\Delta T$$

Finalement on a :

$$Q = n(C_{Vm} + R)\Delta T$$

Propriété : Transformation isotherme

Pour une transformation isotherme on a $T = T_0 = T_{ext} = C^{te}$, Σ passe de l'état initial i décrit par les variables d'état (T_0, V_I, P_I) à l'état final f décrit par les variables d'état (T_0, V_F, P_F) .

D'après la première loi de joule $U_m = U_m(T)$, donc on a alors : $\Delta U_{i \rightarrow f} = W + Q = 0$ J car $T_F = T_I = T_0$.

En calculant le travail des forces de pressions $W = \int_i^f -P_{ext}dV$, la transformation étant quasi-statique on a $P_{ext} = P = \frac{nRT_0}{V}$.

On a alors $W = \int_{V_I}^{V_F} -\frac{nRT_0}{V}dV = -nRT_0 \ln \frac{V_F}{V_I}$ donc $Q = nRT_0 \ln \frac{V_F}{V_I}$.

On remarque alors l'équivalence dans le premier principe du travail W et du transfert thermique Q . Toute énergie reçue mécaniquement peut être perdue thermiquement, on a alors l'énergie interne qui est constante.

Définition : Thermostat

Un thermostat est un système thermodynamique dont la température T_0 ne varie pas, même s'il échange de l'énergie (sous forme de transfert thermique ou de travail).

On retient qu'un système thermodynamique fermé peut être considéré comme un thermostat si sa capacité thermique à volume constant est grande devant celle des autres système en interaction avec lui.

2 La fonction d'état enthalpie :

Définition : Enthalpie

On appelle enthalpie d'un système thermodynamique la fonction d'état : $H = U + PV$

où U est l'énergie interne, P la pression et V le volume. L'enthalpie s'exprime en Joules noté J.

H est une grandeur extensive. On a $H_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = H_{\Sigma_1} + H_{\Sigma_2}$.

Définition : Capacité thermique à pression constante

On appelle capacité thermique à pression constante d'un système fermé Σ la grandeur C_P telle :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{avec } C_P \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On a alors au cours d'une transformation à pression constante lorsque la température varie de dT :

$$dH = C_P dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_I}^{T_F} C_P(T) dT$$

On définit également $C_{Pm} = \frac{C_P}{n}$ la capacité thermique molaire à pression constante.

$c_P = \frac{C_P}{m}$ la capacité thermique massique à pression constante.

Premier principe pour une transformation monobare avec $P_I = P_{ext}$

On a $P_{ext} = P_0$ constante. On a alors $W_p = \int_i^f -P_{ext} dV = \int_{V_I}^{V_F} -P_0 dV = -P_0(V_F - V_I)$.

On considère un système Σ dans l'état initial (P_I, V_I, T_I) qui subit une transformation monobare vers l'état final (P_F, V_F, T_F) . On a alors $P_I = P_F = P_0$.

Le travail des forces de pression $W_P = -P_0(V_F - V_I) = -P_F V_F + P_I V_I = -\Delta(PV)$

On a $W = W_P + W_u$ donc en appliquant le premier principe à Σ entre l'état initial et l'état final on a :

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_{P,ext} = W + Q = W_P + W_u + Q = W_u + Q - \Delta(PV)$$

Donc $\Delta U + \Delta(PV) + \Delta E_C + \Delta E_{P,ext} = W_u + Q$ on a alors $\Delta H + \Delta E_C + \Delta E_{P,ext} = W_u + Q$

Pour un système subissant une transformation monobare, le premier principe peut s'écrire :

$$\Delta H + \Delta E_C + \Delta E_{P,ext} = W_u + Q$$

avec W_u le travail utile des forces autres que les forces de pression.

Seconde loi de Joule : Enthalpie d'un gaz parfait

L'enthalpie molaire d'un gaz parfait est : $H_m = U_m + PV_m$ or d'après la loi des gaz parfait on a $PV_m = RT$ donc on a alors :

$$H_m = U_m + RT$$

D'après la première loi de Joule on a $U_m = U_m(T)$.

On obtient alors la seconde loi de Joule qui dit que l'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température T :

$$H_m = U_m(T) + RT = H_m(T)$$

On a alors $C_{Pm} = \frac{dH_m}{dT}$.

Relation de Mayer

Si on dérive l'enthalpie molaire d'un gaz parfait rapport à T on obtient :

$$\frac{dH_m}{dT} = \frac{dU_m}{dT} + R \quad \text{avec } C_{Pm} = \frac{dH_m}{dT} \text{ et } C_{Vm} = \frac{dU_m}{dT}$$

On obtient donc la relation de Mayer :

$$C_{Pm} = C_{Vm} + R$$

On définit le coefficient $\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$

On a alors :

$$C_{Pm} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \quad C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

Exemple : Gaz parfait d'un gaz monoatomique

On a vu que pour un gaz parfait monoatomique on a :

$$U = \frac{3}{2}nRT \Rightarrow H = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

On obtient alors $\gamma_{\text{mono}} = \frac{5}{3}$ et $C_{P,\text{mono}} = \frac{5}{2}nR$

Propriété : Enthalpie d'une phase condensée idéale

Pour les solides et liquides incompressibles on sait que l'énergie interne molaire $U_m = U_m(T)$ ne dépend que de T .

On a $H_m = U_m(T) + PV_m$ et $dH_m = dU_m + P dV_m + V_m dP$

Or pour les phases condensées idéales on a généralement $V_m dP \ll dU_m$.

Car $V_m = \frac{V}{n}$ est très petit (les phases condensées sont 1000 fois plus dense que les gaz)

Donc $dU_m \approx dH_m \Rightarrow C_P(T) \approx C_V(T) = C(T)$

On appelle $C(T)$ la capacité thermique d'une phase condensée idéal.

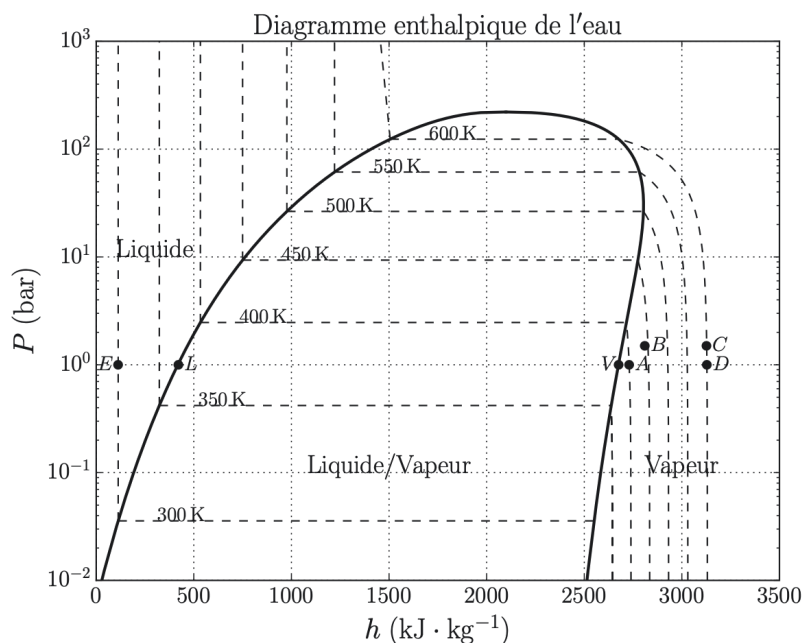
Remarque : Ordre de grandeur

À connaître, la capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3 Enthalpie de changement d'état

Définition : Diagramme enthalpique et enthalpie de changement d'état

Pour étudier énergétiquement les changements d'état, on trace à partir de valeurs tabulées expérimentales dans un diagramme enthalpique la pression en fonction de l'enthalpie massique pour différentes isothermes :



On retrouve une courbe d'ébullition et une courbe de rosée comme dans le diagramme de Clapeyron. On observe également des paliers de changement d'état lors de transformations isothermes et isobares dans une zone d'équilibre Liquide-Vapeur.

On définit l'enthalpie massique :

- d'un liquide saturant à la température T comme l'abscisse du point L : $h_L(T)$
- de la vapeur saturant à la température T comme l'abscisse du point V : $h_V(T)$
- l'enthalpie massique de vaporisation (ou chaleur latente de vaporisation) :

$$\Delta h_{\text{vap}}(T) = h_V(T) - h_L(T)$$

De la même manière on définit :

- $\Delta h_{\text{fus}}(T) = h_L(T) - h_S(T)$ l'enthalpie massique de fusion avec $h_S(T)$ l'enthalpie massique de solide saturant.
- $\Delta h_{\text{sub}}(T) = h_V(T) - h_S(T)$ l'enthalpie massique de sublimation.

Propriété : Théorème des moments

Si on considère $x = \frac{m_V}{m_L}$ la fraction massique de vapeur dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur. On applique le théorème des moments :

$$x = \frac{h_M - h_L}{h_V - h_L}$$

Remarque : Ordre de grandeur

Les enthalpies de transition de phase mettent en jeu des énergies très importantes, pour l'eau on a les valeurs tabulées :

- $\Delta h_{\text{fus}} h(T_0 = 273 \text{ K}) = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -\Delta h_{\text{sol}}(T_0)$;
- $\Delta h_{\text{vap}} h(T_1 = 373 \text{ K}) = 526 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -\Delta h_{\text{liq}} h(T_1)$

Exemple :

Une poche à glace contient une masse totale $m = 500 \text{ g}$ d'un mélange d'eau liquide et de glace avec une fraction $x_L = 0,200$ de liquide. Quelle est la valeur maximale du transfert thermique qu'elle peut recevoir tout en restant à la température $T_0 = 273 \text{ K}$, température d'équilibre eau-glace sous la pression ambiante $P_0 = 1,00 \text{ bar}$?

La poche de glace reste à la température T_0 tant qu'on est dans l'équilibre Liquide-Solide de l'eau. Le transfert thermique est égal à la variation d'enthalpie puisque la transformation est isobare, on a alors :

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = H_F - H_I \\ &= m h_L - m_L h_L - (m - m_L) h_S \\ &= m (h_L - x_L h_L - (1 - x_L) h_S) \\ &= m (1 - x_L) (h_L - h_S) \\ &= m (1 - x_L) \Delta h_{\text{fus}} = 134 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Exemple : Mesure calorimétrique d'une capacité thermique massique

On verse dans le calorimètre $m_{\text{eau}} = 400 \text{ g}$ d'eau très froide et on mesure la température qui se stabilise après quelques instants. On trouve $\theta_0 = 2,0^\circ \text{C}$. On introduit dans le calorimètre l'échantillon de fer, que l'on a préalablement pesé (sa masse est $m_{\text{Fe}} = 200 \text{ g}$) et qui est initialement à la température d'une étuve thermostatée, $\theta_1 = 85,0^\circ \text{C}$. On vérifie que l'échantillon est bien entièrement couvert d'eau. On attend que la température se stabilise et on mesure la température finale $\theta_F = 6,4^\circ \text{C}$.

Données : $c_{\text{Fe}} = 452 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ dans les tables.

Exemple : Détermination d'une enthalpie de changement d'état

On verse dans le calorimètre $m_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$ d'eau chaude et on mesure la température qui se stabilise après quelques instants. On trouve $\theta_0 = 74^\circ \text{C}$. On introduit dans le calorimètre un glaçon sortant du congélateur, à la température $\theta_1 = -18^\circ \text{C}$, après en avoir déterminé la masse $m_{\text{glace}} = 19 \text{ g}$. On attend que la température se stabilise et on mesure la température finale $\theta_F = 38^\circ \text{C}$.

Données : $c_S = 2,06 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ capacité thermique de la glace.

Exemple : Mesure de la valeur en eau du calorimètre

On remplit le calorimètre avec une masse $m_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$ d'eau. On place la résistance dans le calorimètre sans la connecter. On laisse l'équilibre s'établir et on mesure la température : $\theta_0 = 21^\circ \text{C}$.

On branche la résistance $R = 10 \Omega$ sur l'alimentation réglée sur $U = 12 \text{ V}$ et pendant une durée $\tau = 2 \text{ min}$.

On attend que l'équilibre soit établi et on lit la température finale $\theta_F = 27^\circ \text{C}$.

Méthode : Mesure d'une capacité thermique massique

- Calculer la température idéale d'équilibre thermique (Question 2).
- Calculer la capacité thermique du calorimètre à partir de la mesure de l'équilibre thermique (Question 3).
- Calculer la valeur en eau d'un calorimètre (Question 3 m_0).
- Calculer une capacité thermique inconnue à partir d'une expérience de calorimétrie (Question 4).

Thermodynamique 4 : Le second principe

1 Irréversibilité et entropie :

Definition : Entropie statistique

L'entropie d'un système thermodynamiquement isolé est donnée par la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω représente le nombre d'état microscopique possibles ou nombre de configurations (positions et vitesses de chaque particules) compatible avec l'état macroscopique observé (P, V, T, U).

L'entropie mesure le manque d'information sur le système à l'échelle microscopique, on dit que l'entropie mesure le désordre moléculaire.

Propriété : Extensivité de l'entropie

Soit un système fermé Σ composé de deux sous-système Σ_1 et Σ_2 . Le nombre de configuration de Σ est Ω , le nombre de configuration de Σ_1 est Ω_1 et le nombre de configuration de Σ_2 est Ω_2 . On a la relation :

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \implies S_\Sigma = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$$

Remarque : Insuffisance du premier principe

Soit une transformation thermodynamique faisant passer le système d'un état A à un état B . Le premier principe nous donne :

$$\underbrace{U(B)}_{\text{état final}} - \underbrace{U(A)}_{\text{état initial}} = W + Q$$

Si maintenant on multiplie la relation par (-1) , on envisage la transformation inverse permise par la premier principe.

$$\underbrace{U(A)}_{\text{état final}} - \underbrace{U(B)}_{\text{état initial}} = (-W) + (-Q)$$

Or on sait que pour beaucoup de transformations l'irréversibilité est interdite. Les causes de cette irréversibilité sont :

- frottements mécaniques
- Transfert thermique
- diffusion des particules

On va donc introduire le second principe de la thermodynamique et l'entropie, ce principe aura pour but de définir un sens d'évolution du système.

Definition : Transformation irréversible

Une transformation est irréversible si elle ne peut pas revenir de son état final vers son état initial sans changer fortement les conditions extérieures. Les causes d'irréversibilités sont :

- Pas d'équilibre mécanique initial ;
- Pas d'équilibre thermique initial ;
- Pas d'équilibre de diffusion initial.

Definition : Entropie

Pour tout système thermodynamique, le deuxième principe postule l'existence d'une fonction d'état extensive, l'entropie notée S et s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. On a par ailleurs :

$$S_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2} \quad \text{avec } \Sigma_1 \text{ et } \Sigma_2 \text{ deux systèmes thermodynamiques}$$

Énoncé du second principe :

Lorsqu'un système Σ subit une transformation d'un état initial I à un état final F , la variation $\Delta S = S_F - S_I$ de son entropie est :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{cr}}$$

On définit S_{ech} comme l'entropie échangée avec l'extérieur lors de la transformation dont l'expression est :

$$S_{\text{ech}} = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

avec δQ le transfert thermique élémentaire reçu par le système lors de la transformation.

On définit S_{cr} comme l'entropie créée dans le système lors de la transformation. On a :

$$S_{\text{cr}} \begin{cases} > 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} & \text{pour une transformation irréversible.} \\ = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} & \text{pour une transformation réversible} \end{cases}$$

Propriété : Second principe entre deux états voisins

Lorsqu'un système fermé Σ passe d'un état initial (V, P, T) à un état voisin $(V + dV, P + dP, T + dT)$, la variation d'entropie est :

$$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{cr}}$$

avec δS_{ech} l'entropie élémentaire échangée au cours de la transformation.

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

et $\delta S_{\text{cr}} \geq 0$ l'entropie élémentaire créée au cours de la transformation.

Propriété : Cas d'un système isolé thermiquement (adiabatique)

Dans le cas d'un système isolé, le transfert thermique Q est nul et on a donc : $S_{\text{ech}} = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

On a alors $\Delta S = S_{\text{cr}} \geq 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Lors d'une évolution spontanée d'un système isolé, évolution nécessairement irréversible, son entropie croît. L'évolution s'arrête lorsque le système isolé a atteint un état dans lequel son entropie est maximale.

Définition : Transformation isentropique

On définit une transformation isentropique, une transformation où l'entropie du système ne varie pas comme une transformation :

- adiabatique
- réversible.

Propriété : Transformation monotherme

Dans le cas d'un système en contact avec un thermostat de température T_0 , on a $T_{\text{ext}} = T_0 = C^{te}$ tout au long de la transformation.

On peut alors calculer l'entropie échangée : $S_{\text{ech}} = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{Q}{T_0}$

On obtient le même résultat pour une transformation isotherme, car une transformation isotherme est forcément monotherme.

Propriété : Transformation réversible

Dans le cas d'une transformation réversible, on a pour chaque instant l'équilibre thermique $T = T_{\text{ext}}$.

On peut alors calculer l'entropie échangée : $S_{\text{ech}} = \int_I^F \frac{\delta Q}{T}$

D'après le second principe on obtient alors : $\Delta S = \int_I^F \frac{\delta Q}{T}$

2 Entropie d'un corps pur

Propriété : Entropie molaire d'un gaz parfait

Par extensivité on calcule l'entropie d'un gaz parfait :

$$S = n \times S_m(T, P) = m \times s(T, P)$$

Pour un gaz parfait de coefficient $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ indépendant de la température on a l'entropie molaire d'un gaz parfait est donnée en fonction des variables (T, P) :

$$S_m = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + S_{m0}$$

avec S_{m0} l'entropie molaire à la température T_0 et la pression P_0 .

On peut mettre également l'expression de l'entropie molaire sous la forme :

$$S_m = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + S_{m0}$$

avec $V_m = \frac{RT}{P}$ et $V_{m0} = \frac{RT_0}{P_0}$ le volume molaire à (T, P) et à (T_0, P_0) .

On peut mettre également l'expression de l'entropie molaire sous la forme :

$$S_m = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P}{P_0} + \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + S_{m0}$$

avec $V_m = \frac{RT}{P}$ et $V_{m0} = \frac{RT_0}{P_0}$ le volume molaire à (T, P) et à (T_0, P_0) .

Propriété : Transformation isentropique d'un gaz parfait

Pour une transformation isentropique d'un gaz parfait où $S_m = S_{m0}$ on obtient la loi de Laplace :

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma$$

Propriété : Entropie massique d'une phase condensée indilatable et incompressible

Par extensivité on a :

$$S = n \times S_m(T) = m \times s(T)$$

avec $s(T) = c \ln \frac{T}{T_0} + s_0$ et s_0 l'entropie massique à la température T_0 .

Propriété : Entropie d'un système diphasé

Par extensivité d'un système fermé Σ sous deux phases 1 et 2 de masse m_1 et m_2 :

$$S = m_1 s_1 + m_2 s_2 = m \times (x_1 s_1 + (1 - x_1) s_2)$$

Définition : Entropie de changement d'état

L'entropie massique de changement d'état $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$ à la température T est la différence entre les entropies massiques des phases saturantes 1 et 2 à cette température :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} S = m \Delta_{1 \rightarrow 2} s = m(s_2(T) - s_1(T))$$

Propriété : Changement d'état réversible, isobare et isotherme

Lors d'un changement d'état isobare et isotherme de température T_0 et pression d'équilibre $P_{1 \rightarrow 2}(T_0)$. Puisqu'il y a équilibre thermique, mécanique et de diffusion on a :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + \cancel{S_{\text{cr}}} = \frac{Q}{T_0}$$

or comme la transformation est isobare sans travail utile, le premier principe nous donne :

$$\Delta H = \cancel{W_u} + Q \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$$

On retiendra que l'enthalpie de changement d'état et l'entropie de changement d'état massiques ou molaires à la température T sont liées par la relation :

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T) = T \Delta s_{1 \rightarrow 2}(T)$$

3 Application :

Méthode : Méthode de calcul de l'entropie créée

Lorsqu'on étudie la transformation d'un système thermodynamique entre un état initial i dont les variables d'état sont connues (T_I , P_I , V_I) et un état final f dont les variables d'états sont elles aussi connues (T_F , P_F , V_F). On peut alors :

- utiliser les formules fournies pour calculer $\Delta S_{i \rightarrow f}$;
- appliquer le premier principe de la thermodynamique pour calculer $S_{\text{éch}} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$;
- appliquer le second principe de la thermodynamique pour calculer $S_{\text{cr}} = \Delta S_{i \rightarrow f} - S_{\text{éch}}$;

On peut alors savoir si la transformation est une transformation réversible si $S_{\text{cr}} = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ou si la transformation est irréversible si $S_{\text{cr}} > 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Propriété : Transformation isochore et monotherme d'un gaz parfait

On considère un gaz parfait passant d'un état initial i (T_I , P_I , $V_I = V_0$) à un état final f (T_F , P_F , $V_F = V_0$) en le mettant en contact avec un thermostat de température $T_{\text{ext}} = T_F$. On a l'expression de l'entropie molaire qui nous donne :

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \frac{nR}{\gamma - 1} \int_{T_I}^{T_F} \frac{dT}{T} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I}$$

On applique le premier principe :

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = Q + \mathcal{W} \text{ car } W = \int_i^f -P_{\text{ext}} d\mathcal{V}$$

On considère alors la première loi de Joule qui donne $dU = nC_{Vm}dT$ avec $C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1} = C^{te}$, donc :

$$Q = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_F - T_I)$$

On peut alors calculer $S_{\text{éch}} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{1}{T_F} \int_i^f \delta Q = \frac{Q}{T_F}$ avec $T_{\text{ext}} = T_F$ la température du thermostat :

$$S_{\text{éch}} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_I}{T_F} \right)$$

On applique maintenant le second principe :

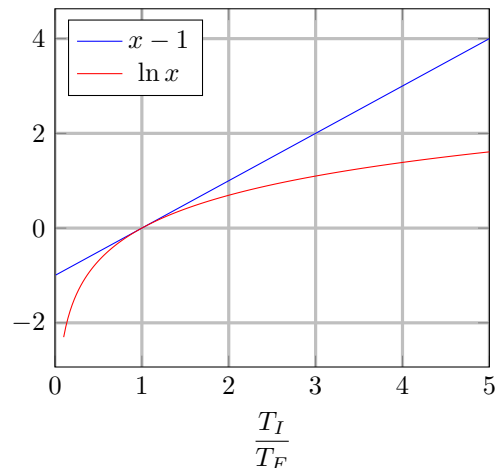
$$\begin{aligned} \Delta S_{i \rightarrow f} &= S_{\text{éch}} + S_{\text{cr}} \\ S_{\text{cr}} &= \Delta S_{i \rightarrow f} - S_{\text{éch}} \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{nR}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_I}{T_F} \right) \end{aligned}$$

On a alors :

$$S_{\text{cr}} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\frac{T_I}{T_F} - 1 - \ln \frac{T_I}{T_F} \right) = C_V (x - 1 - \ln x)$$

avec $x = \frac{T_I}{T_F}$

L'entropie créée est positive pour $T_F \neq T_I$, on a donc affaire à une transformation irréversible.



Propriété : Transformation isobare et monotherme d'un gaz parfait

On considère un gaz parfait passant d'un état initial i (T_I , $P_I = P_0$, V_I) à un état final f (T_F , $P_F = P_0$, V_F) en le mettant en contact avec un thermostat de température $T_{\text{ext}} = T_F$. On a alors la deuxième identité thermodynamique

qui devient :

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow dS = \frac{dH}{T} \text{ avec } dH = nC_{Pm}dT \text{ et } C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

On obtient alors

$$dS = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow f} = \int_{S(T_I)}^{S(T_F)} dS = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \int_{T_I}^{T_F} \frac{dT}{T} = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I}$$

On applique le premier principe :

$$\Delta H_{i \rightarrow f} = Q + W_u \text{ car } W_u = 0 \text{ J}$$

On considère alors la deuxième loi de Joule qui donne $dH = nC_{Pm}dT$ avec $C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = C^{te}$, donc :

$$Q = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} (T_F - T_I)$$

On peut alors calculer $S_{\text{éch}} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$ avec $T_{\text{ext}} = T_F$ la température du thermostat :

$$S_{\text{éch}} = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_I}{T_F} \right)$$

On applique maintenant le second principe :

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = S_{\text{éch}} + S_{\text{cr}} \Rightarrow S_{\text{cr}} = \Delta S_{i \rightarrow f} - S_{\text{éch}} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{nR}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_I}{T_F} \right)$$

On a alors :

$$S_{\text{createe}} = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \left(\frac{T_I}{T_F} - 1 - \ln \frac{T_I}{T_F} \right)$$

L'entropie créée est positive pour $T_F \neq T_I$, on a donc affaire à une transformation irréversible.

Thermodynamique 5 : Machines thermiques

1 Introduction aux machines thermiques

Definition : Machine thermique

Dispositif dans lequel un système fluide subit une succession de transformations qui forment un cycle permettant une conversion continue d'énergie.

Au cours d'un cycle, le système fluide échange de l'énergie sous forme de travail avec la milieu extérieur et de transferts thermiques avec des thermostats.

Propriété : Machine motrice/réceptrice

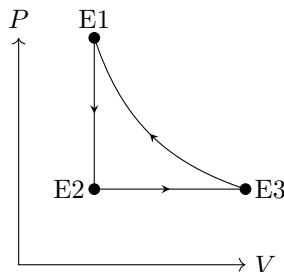
Le système fluide échange reçoit un travail W mécanique de l'extérieur au cours du cycle :

- $W < 0$: Le fluide fournit un travail à l'extérieur au cours du cycle, la machine est alors motrice ;
- $W > 0$: Le fluide reçoit un travail de l'extérieur au cours du cycle, la machine est alors réceptrice (machines frigorifiques, pompes à chaleur).

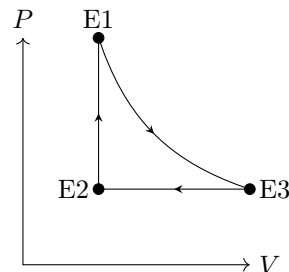
Propriété : Interprétation graphique du diagramme de Clapeyron

On peut connaître le signe du travail à partir du sens de parcourt du cycle dans le diagramme de Clapeyron :

Sens récepteur : Trigonométrique

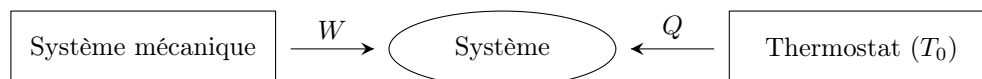


Sens moteur : Horaire



Definition : Machine monotherme

Une machine thermique monotherme est composée d'un fluide en contact avec un unique thermostat de température T_0 , au cours du cycle on représente :



On cherche à connaître les propriétés d'une telle machine ($W > 0$ ou $W < 0$).

Propriété : Les principes appliqués à une machine monotherme

On applique le premier principe sur le cycle de cette machine :

$$\Delta U_{cycle} = W + Q = 0 \implies W = -Q$$

On applique le second principe sur le cycle de cette machine :

$$\Delta S_{cycle} = S_{ech} + S_{cr} = \frac{Q}{T_0} + S_{cr} \implies Q = -T_0 S_{cr} < 0$$

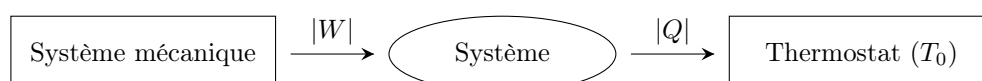
On a alors un transfert thermique du système vers le thermostat, ainsi que $W > 0$.

Une machine monotherme est donc forcément réceptrice, et fournit un transfert thermique vers l'extérieur, c'est uniquement le cas pour un chauffage...

Si on souhaite obtenir un autre type de machine thermique on a forcément besoin d'au moins deux thermostats.

Propriété : Sens des échanges d'une machine monotherme

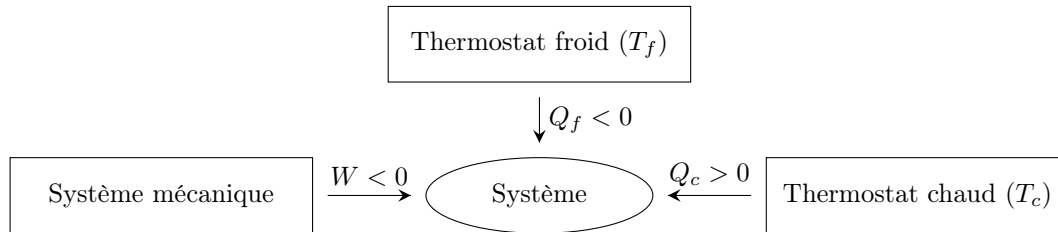
En utilisant les deux principes de la thermodynamique on peut alors déduire les signes des termes d'échanges et tracer le diagramme :



2 Les moteurs dithermes

Definition : Moteur thermique ditherme

Un moteur ditherme est composée d'un fluide en contact avec un thermostat dit chaud de température T_c et d'un thermostat dit froid de température $T_f < T_c$, au cours du cycle on représente :



Propriété : application du premier principe

On applique le premier principe au fluide dans la machine thermique durant un cycle :

$$\Delta U_{cycle} = W + Q = W + Q_c + Q_f = 0 \implies W = -(Q_f + Q_c) < 0$$

Propriété : application du second principe

On applique le second principe au fluide dans la machine thermique durant un cycle :

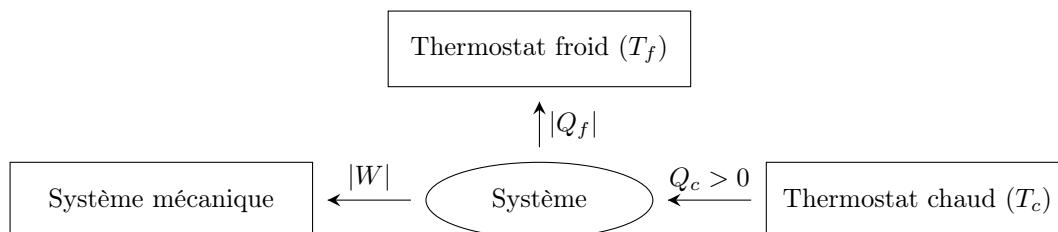
$$\Delta S_{cycle} = S_{ech} + S_{cr} = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{cr} = 0 \implies \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

Cette inégalité est appelée inégalité de Clausius. Elle devient une égalité si le cycle est parfaitement réversible, on a alors $S_{cr} = 0$.

Propriété : Sens des échanges d'un moteur ditherme

Comme la machine doit être motrice on impose que $W < 0$. Le transfert thermique Q sur le cycle est séparé en deux étapes (les deux thermostats) et on a :

$$Q = Q_c + Q_f \text{ avec } Q_c > 0 \text{ et } Q_f < 0$$



Definition : Rendement moteur

On définit le rendement d'un moteur ditherme par :

$$\eta = \left| \frac{\text{Énergie utile}}{\text{Énergie couteuse}} \right| = \frac{|W|}{Q_c} = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c}$$

On obtient alors : $\eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$

En utilisant le second principe on obtient : $\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_{cr}}{Q_c}$

Théorème de Carnot

Si on considère un cycle totalement réversible on a :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \implies \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$$

On obtient alors pour le rendement :

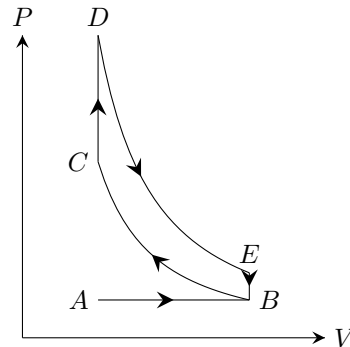
$$\eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \geq 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1$$

Dans le cas d'un cycle totalement réversible, le rendement est maximum et vaut le rendement de Carnot $\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$

Exemple : Modélisation du moteur à explosion

On considère un gaz parfait au cours d'un cycle de moteur à explosion. On modélise le cycle de la manière suivante :

- AB admission isobare ;
- BC compression adiabatique supposée réversible ;
- CD explosion isochore ;
- DE détente adiabatique supposée réversible ;
- EB échappement isochore ;
- BA échappement isobare ;



Soit le rendement $\eta = \frac{-W}{Q_{ch}} = 1 + \frac{Q_{fr}}{Q_{ch}}$ d'après le premier principe.

On calcule $Q_{ch} = \Delta U_{CD} = C_V(T_D - T_C)$ et $Q_{fr} = \Delta U_{EB} = C_V(T_B - T_E)$

On applique la loi de Laplace aux transformations BC et DE et on obtient :

$$T_C = T_B \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1} \text{ et } T_D = T_E \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \eta = 1 - \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1}$$

Remarque : Ordres de grandeur

- Moteur à essence : 35% ;
- Moteur Diesel : 45% ;
- Centrale électrique nucléaire : 30% à 40%, environ 10% de la production mondiale d'électricité ;
- Centrale à gaz : 60%, environ 20% de la production mondiale d'électricité.
- Centrale à charbon : 40%, environ 40% de la production mondiale d'électricité.

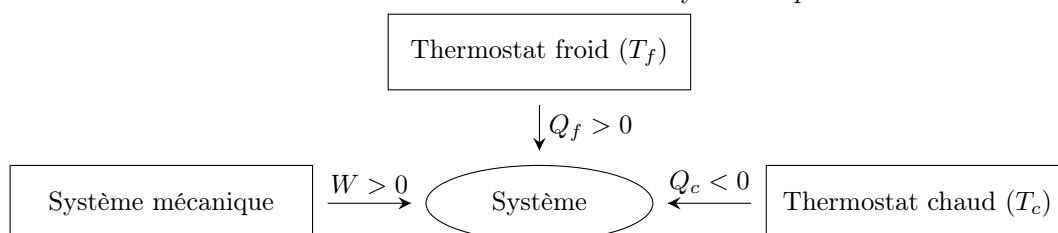
Définition : Cogénération

Dans une centrale électrique, on peut se servir du transfert thermique vers la source froide pour un autre usage, comme par exemple un système de chauffage, la production d'eau chaude, ou un procédé industriel nécessitant un transfert thermique.

3 Les machines frigorifiques dithermes

Définition : Machine frigorifique ditherme

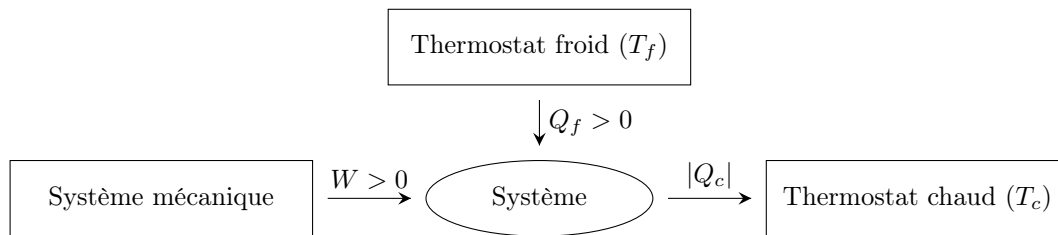
Une machine frigorifique ditherme est composée d'un fluide en contact avec un thermostat dit chaud de température T_c et d'un thermostat dit froid de température T_f , le but d'une machine frigorifique est de refroidir la source froide, et on prend généralement comme source chaude l'air extérieur. Au cours du cycle on représente :



Propriété : Sens des échanges d'une machine frigorifique ditherme

Comme la machine doit être réceptrice on impose que $W > 0$. Le transfert thermique Q sur le cycle est séparé en deux étapes (les deux thermostats). Le but est de refroidir la source froide donc $Q_f > 0$:

$$Q = Q_c + Q_f \text{ avec } Q_c < 0 \text{ et } Q_f > 0$$

**Définition : Efficacité d'une machine frigorifique**

Le but d'une machine frigorifique est de produire du froid. On définit alors l'efficacité de la machine par :

$$e_{frigo} = \left| \frac{\text{Énergie utile}}{\text{Énergie couteuse}} \right| = \frac{Q_f}{W} = -\frac{Q_f}{Q_c + Q_f}$$

On obtient alors : $e_{frigo} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}}$

En utilisant le second principe on obtient : $e_{frigo} = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1 + \frac{T_c S_{cr}}{Q_f}}$

Théorème de Carnot

Si on considère un cycle totalement réversible on a : $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \Rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$

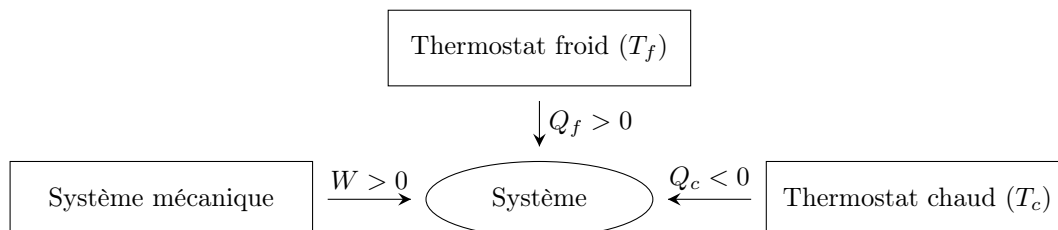
On obtient alors pour le rendement : $e_{frigo} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}} \geq \frac{T_f}{T_c - T_f}$ Dans le cas d'un cycle totalement réversible,

l'efficacité est maximale et vaut l'efficacité de Carnot $e_{frigo,c} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$

4 Les pompes à chaleur dithermes

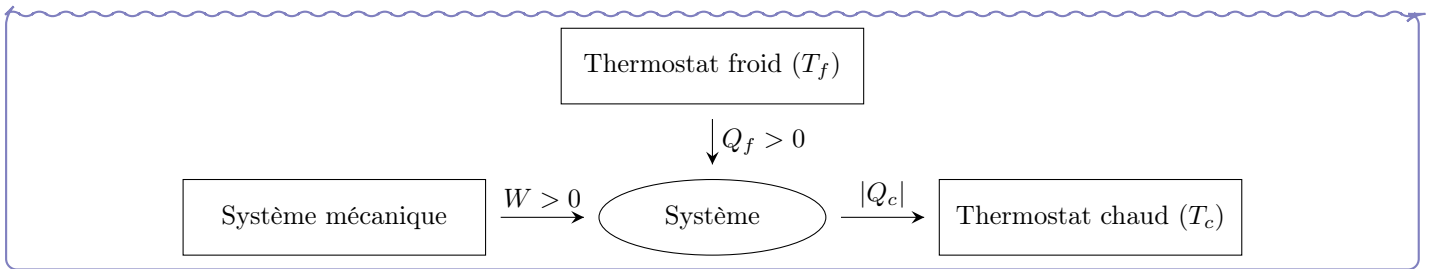
Définition : Pompe à chaleur ditherme

Une pompe à chaleur ditherme est composée d'un fluide en contact avec un thermostat dit chaud de température T_c et d'un thermostat dit froid de température T_f , le but d'une pompe à chaleur est de chauffer la source chaude, et on prend généralement comme source froide l'air extérieur. Au cours du cycle on représente :

**Propriété : Sens des échanges d'une pompe à chaleur ditherme**

Comme la machine doit être réceptrice on impose que $W > 0$. Le transfert thermique Q sur le cycle est séparé en deux étapes (les deux thermostats). On souhaite réchauffer la source chaude donc $Q_c < 0$:

$$Q = Q_c + Q_f \text{ avec } Q_c < 0 \text{ et } Q_f > 0$$


Definition : Efficacité d'une pompe à chaleur

Le but d'une pompe à chaleur est de produire du chaud. On définit alors l'efficacité de la machine par :

$$e_{pac} = \left| \frac{\text{Énergie utile}}{\text{Énergie couteuse}} \right| = \frac{|Q_c|}{W} = -\frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_f + Q_c}$$

On obtient alors : $e_{pac} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$

En utilisant le second principe on obtient : $e_{pac} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_{cr}}{Q_c}}$

Théorème de Carnot

Si on considère un cycle totalement réversible on a :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \Rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$$

On obtient alors pour le rendement :

$$e_{pac} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} \geq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Dans le cas d'un cycle totalement réversible, l'efficacité est maximale et vaut l'efficacité de carnot $e_{pac,c} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$

Remarque : Ordres de grandeur

- Congélateur domestique : $e = 2$;
- Réfrigérateur domestique : $e = 8$;
- Pompe à chaleur : $e = 3$ à 5 ;
- Norme pompe à chaleur classe A : $e > 3,65$