

Introduction

I Description d'un système thermodynamique

1 Les différentes échelles

On distingue trois échelles de description de la matière :

- l'échelle macroscopique (notre échelle),
- l'échelle microscopique (échelle atomique),
- l'échelle mésoscopique (échelle intermédiaire, petite par rapport à notre échelle mais grande devant l'échelle microscopique).

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

On appelle **libre parcours moyen** ℓ la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs successifs. Les molécules étant beaucoup plus proches les unes des autres dans un liquide que dans un gaz, le libre parcours moyen sera beaucoup plus élevé dans un gaz que dans un liquide.

Dans un liquide, le libre parcours moyen est de l'ordre de la distance intermoléculaire soit $\ell \simeq 10 \cdot 10^{-10}$ m.

Dans un gaz, aux température et pression usuelles, il est de l'ordre du micromètre $\ell \simeq 1 \mu\text{m}$.

2 Définitions

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

On distingue 3 types de systèmes :

- **ISOLÉ** : un système est dit isolé s'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur,
- **FERMÉ** : un système qui n'échange pas de matière, uniquement de l'énergie avec l'extérieur,

- **OUVERT** : un système qui peut échanger matière et énergie.

3 Variables d'état

Les variables d'état sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système thermodynamique.

Exemples : la masse m , le volume V , la température T , la pression P , la vitesse d'ensemble \vec{v}_e , la quantité de matière n .

a La pression P

Le pression d'un système thermodynamique homogène, notée P et exprimée en pascals (Pa) peut être définie comme le rapport de la force \vec{F} exercée par le système sur la surface S d'un détecteur qui sert à la mesurer : $\vec{F} = P \times S \vec{n}$ avec \vec{n} le vecteur unitaire normal à la surface S dirigé du système vers l'extérieur.

Dimension : $[P] = M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$.

b Le température

La température d'un système homogène notée T et exprimée en kelvins (K) se mesure grâce à un thermomètre. D'un point de vue microscopique elle correspond à l'énergie cinétique des particules (agitation thermique).

c Variables extensives ou intensives

On distingue deux types de variables d'état : les variables extensives qui dépendent de la taille du système et les variables intensives qui sont définies localement.

Exemples de variables extensives : la masse m le volume V , la charge q , la quantité de matière n ,...

Exemples de variables intensives : la pression P , la température T , la masse volumique ρ ...

Notation : Soit X une grandeur extensive, on note X_m la grandeur molaire associée :

$$X_m = \frac{X}{n}$$
 et x la grandeur massique associée : $x = \frac{X}{m}$.

Exemple : soit V le volume, V_m = volume molaire et v = volume massique.

Ordre de grandeur : pour une phase condensée $v_c = \frac{1}{\rho_c} \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; pour les gaz $v_g = \frac{1}{\rho_g} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $V_m = 22,4 \text{ L}$ à 0°C sous une pression de $1,013 \cdot 10^{15} \text{ Pa}$.

4 Équilibre thermodynamique

Un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque toutes ses variables d'état demeurent constante au courant du temps et qu'il n'y a pas d'échange macroscopique d'énergie avec le milieu extérieur.

On a :

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

Pour un système à l'équilibre thermodynamique les variables d'état sont liées par une relation du type $f(P, T, V, n) = 0$ appelée **équation d'état**.

II Le gaz parfait

1 Le modèle du gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant assez bien le comportement des gaz réels à basse pression.

Hypothèses du modèle :

- Les particules qui composent le gaz sont ponctuelles,
- Il n'y a pas d'interaction entre les particules.

2 Pression cinétique dans un GPM

La pression exercée par le GPM (gaz parfait monoatomique) sur les parois résulte des chocs élastiques des atomes sur ces parois.

On a P la pression au sein d'un GPM, $P = \frac{1}{3} n^* m u^2$ avec n^* densité particulaire (nombre d'atomes par unité de volume), m la masse d'un atome et u la vitesse quadratique moyenne des atomes.

3 Température cinétique du GPM

On définit la **température cinétique** T d'un gaz parfait monoatomique (GPM) en équilibre thermodynamique comme une mesure de l'énergie cinétique moyenne par atome.

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

avec k_B = constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.
 T température cinétique en Kelvin (K).

4 Équation d'état du GPM

On pose : $R = N_A \times k_B = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: constante des gaz parfaits.

Équation d'état des gaz parfaits monoatomiques : $PV = nRT$.

5 Énergie interne du GPM

On appelle énergie interne notée U_{GPM} d'un GPM la somme des énergies cinétiques de ses atomes :

$$U_{GPM} = \frac{3}{2} nRT$$

6 Généralisation aux GP polyatomiques

- Équation d'état :

$$PV = nRT$$

- Énergie interne : elle correspond à la somme des énergies cinétiques de translation des particules, des énergies cinétiques de rotation et des énergies de vibration des molécules.

Première loi de Joule : L'énergie interne d'un GP ne dépend que de sa température : $U_{GP}(T)$.

III Modèle idéal des phases condensées

On appelle phases condensées les liquides et les solides.

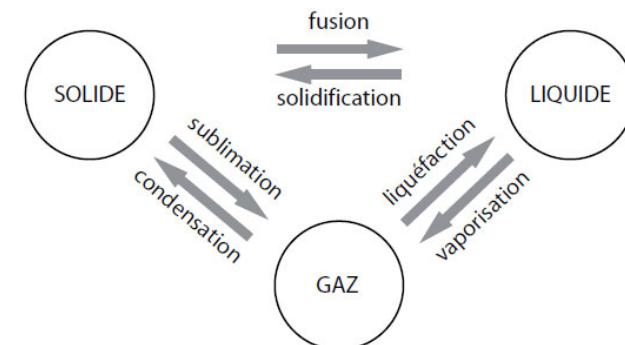
Une phase condensée a pour caractéristique une masse volumique beaucoup plus importante que les gaz. Elle est généralement peu compressible (V presque indépendant de P) et peu dilatable (V presque indépendant de T).

On choisit généralement le modèle d'une phase condensée idéale indilatable et incompressible dont l'équation d'état peut s'écrire

$$V = nV_m = \text{cste}$$

IV Système diphasé

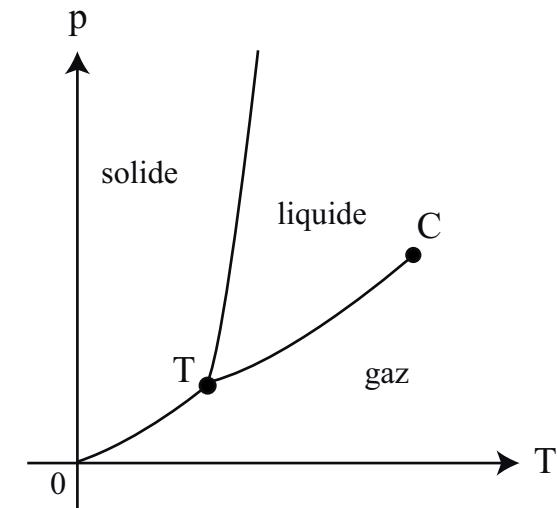
1 Les diverses transitions de phase



2 Corps pur en équilibre sous deux phases

a Diagramme d'équilibre (P, T)

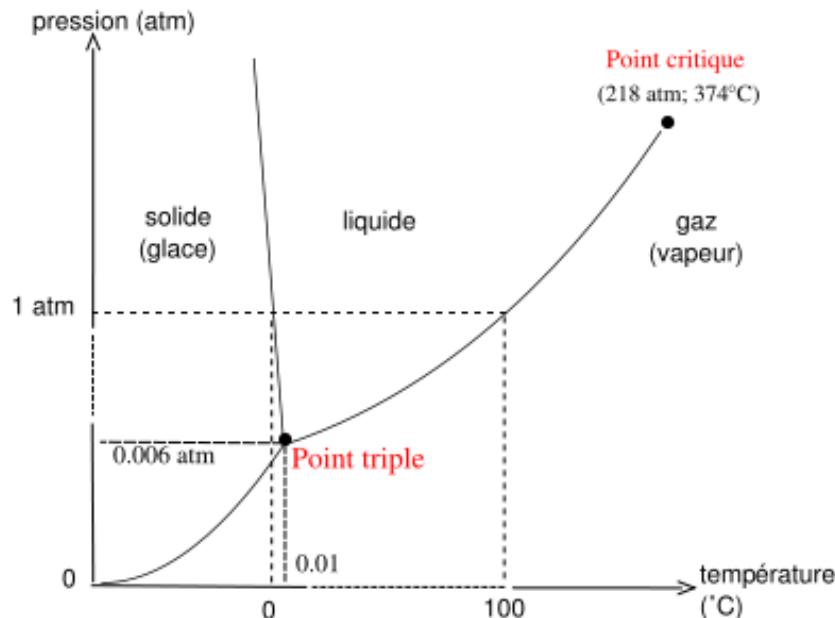
Pour un corps pur donné, on peut tracer le graphe des couples (P, T) correspondant à chaque équilibre.



Ce diagramme est constitué de 3 courbes issues du même point T séparant différents domaines. Ces **3 courbes correspondent à l'équilibre monovariant du corps pur diphasé et traduisent la relation $P = \Pi(T)$** .

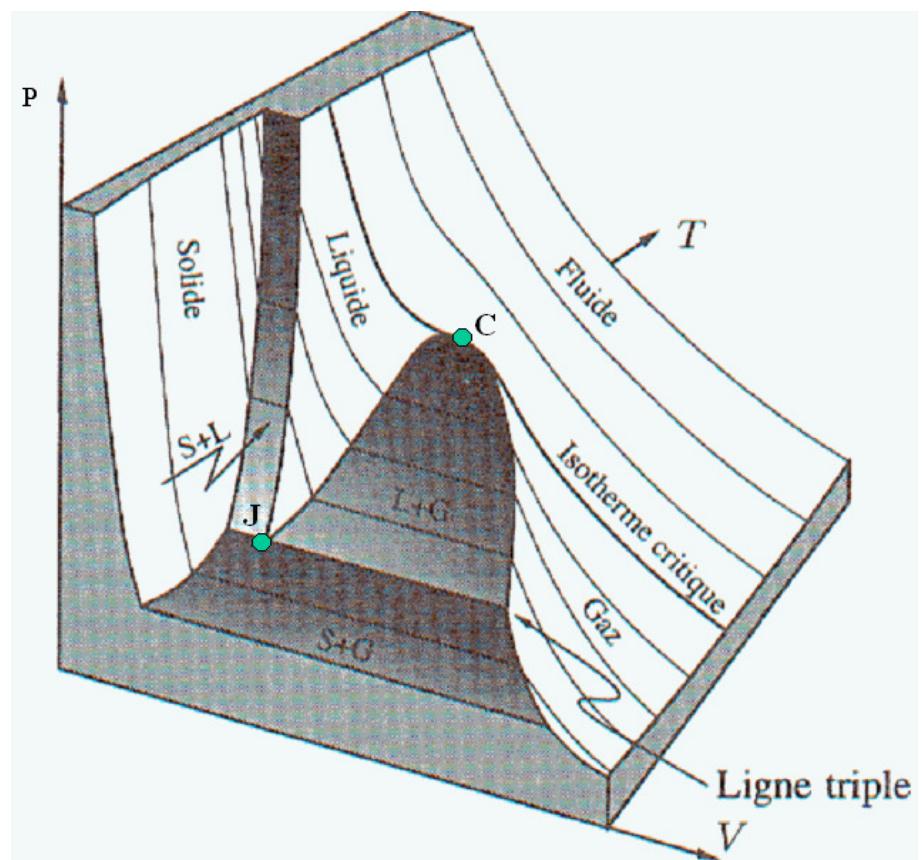
Elles séparent des domaines correspondant à l'**équilibre divariant du corps pur monophasé**.

Le cas particulier de l'eau.



La courbe de fusion donnant $P(T)$ a une pente négative (exception assez rare !)

b Équilibre du corps pur



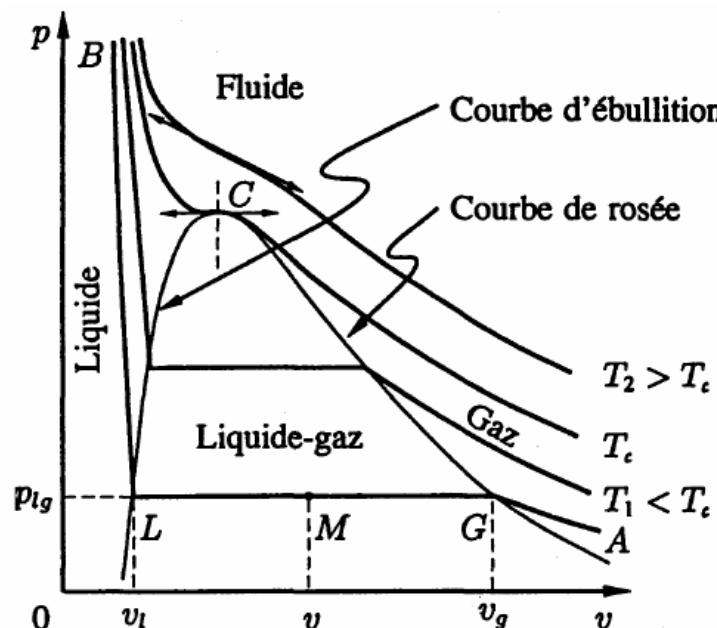
c Diagramme (P, V) pour l'équilibre liquide-gaz

appelé aussi **diagramme de Clapeyron**.

Isothermes d'Andrews

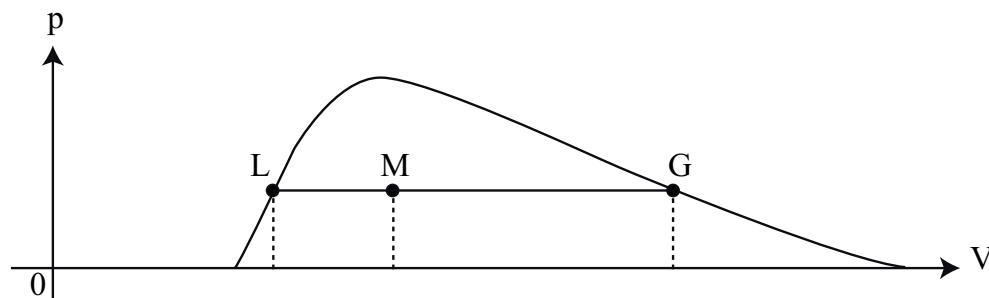
On étudie l'allure des isothermes pour un corps pur donné :

Pour l'équilibre liquide-gaz (l)-(g) :



Théorème des moments

À une température donnée et une pression donnée, les différents états d'équilibre M du corps pur diphasé sont situés sur le segment LG .



Pour un point M appartenant à la zone de changement d'état liquide-gaz, les fractions massiques de liquide x_l et de gaz x_g s'obtiennent graphiquement à partir des points L et G qui limitent le palier de changement d'état par

$$x_l = \frac{MG}{LG} \text{ et } x_g = \frac{LM}{LG}$$

V Énergie interne et capacité calorifique

L'énergie interne, notée U d'un système thermodynamique au repos est la somme des énergies des particules qui le composent (énergies cinétiques et énergies potentielles d'interaction entre les particules).

U s'exprime en joules (J).

U est une fonction d'état extensive : à l'équilibre thermodynamique U ne dépend que d'un petit nombre de variables d'état (classiquement $U(T, V)$), et $U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$.

On lui associe l'énergie interne molaire notée U_m et l'énergie interne massique notée u :

$$U = nU_m = mu$$

On définit \mathcal{C}_V , la capacité thermique à volume constant :

$$\mathcal{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ en J.K}^{-1}$$

On note \mathcal{C}_{Vm} la capacité thermique molaire à volume constant :

$$\mathcal{C}_{Vm} = \frac{\mathcal{C}_V}{n} \text{ en J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

et c_V la capacité thermique massique à volume constant :

$$c_V = \frac{\mathcal{C}_V}{m} \text{ en J.K}^{-1}.kg^{-1}$$

Modèle du fluide	Équation d'état	Énergie interne Capacité thermique à volume constant
Gaz parfait monoatomique	$PV = nRT$	$U_{GPM} = \frac{3}{2}nRT$ $C_V = \frac{3}{2}nR$
Gaz parfait	$PV = nRT$	$U_{GP} = U_{GP}(T)$, $dU_{GP} = C_V(T)dT$ avec $C_V \geq \frac{3}{2}nR$
Phase condensée	$V = \text{constante}$	$dU_{PC} = C_V(T)dT$

Énergie échangée, premier principe

I Transformations d'un système thermodynamique

1 Système étudié

On appelle **transformation thermodynamique** le passage d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre, appelé état initial, à un nouvel état d'équilibre, appelé état final.

Lorsqu'on étudie une transformation, il faut toujours bien préciser le système étudié noté Σ . On choisit systématiquement des **systèmes fermés**.

Pour parler d'équilibre thermodynamique, trois conditions doivent être respectées :

- condition d'équilibre mécanique ;
- condition d'équilibre thermique ;
- condition d'équilibre de diffusion.

État initial	Transformation	État final
$\Sigma(P_i, T_i, V_i, n)$	transferts énergétiques	$\Sigma(P_f, T_f, V_f, n)$

2 Transformations particulières

Une **transformation quasistatique** est constituée d'une succession d'états d'équilibre infiniment voisins. En pratique une transformation quasistatique est infiniment lente (lenteur des échanges thermiques).

Une transformation est dite **réversible** si elle est quasistatique et renversable (le chemin inverse a un sens physique). Cela suppose l'absence de tout phénomène irréversible :

- pas d'inhomogénéités (densité, concentration, température),
- pas de réaction chimique,
- pas de phénomènes dissipatifs (frottements, effet Joule).

Transformation **isochore** : le volume du système est constant au cours de la transformation.

$$V = \text{cste}$$

Transformation **isobare** : la pression est définie tout au long de la transformation et reste constante.

$$P = \text{cste} = P_i = P_f$$

Transformation **monobare** : la pression exercée par l'extérieur sur les parois mobiles du système reste constante.

$$P_{ext} = P_0$$

Transformation **isotherme** : la température du système est définie tout au long de la transformation et reste constante.

$$T = \text{cste} = T_i = T_f$$

Transformation **monotherme** : la température extérieure est constante.

$$T_{ext} = T_0$$

II Transfert d'énergie sous forme de travail

1 Rappel sur le travail

Le travail (d'une force) est défini dans le cours de mécanique de la façon suivante : lorsque le point d'application M de la force \vec{F} agissant sur un système Σ effectue un déplacement élémentaire $d\vec{OM}$, le travail élémentaire **reçu** par le système Σ vaut $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{OM}$.

Remarque : le travail reçu par le système est une grandeur algébrique. Si W est positif, le travail est effectivement reçu par le système.

2 Travail électrique

Le transfert énergétique peut également se faire sous forme électrique. Un dipôle quelconque D soumis à la tension u et parcouru par un courant d'intensité i reçoit entre t et $t + dt$ le travail élémentaire $\delta W = u \times idt$ si u et i sont pris en convention récepteur.

3 Travail des forces de pression

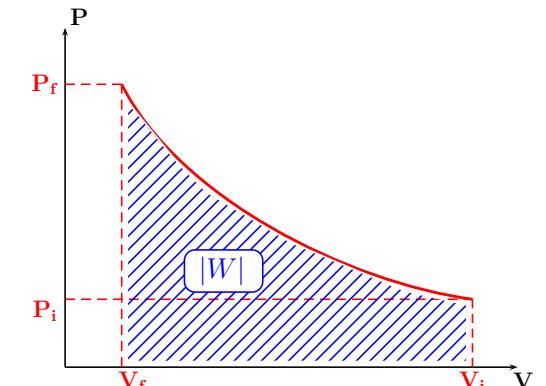
a Expressions

Lors d'une transformation élémentaire (infinitésimale), le travail élémentaire des forces pressantes extérieures agissant sur le système est donné par $\delta W = -P_{ext} dV$. P_{ext} doit être uniforme sur les parois mobiles du système.

Pour une transformation finie : $W = \int_i^f \delta W = \int_i^f -P_{ext} dV$

Cas particulier des transformations quasistatique et mécaniquement réversible (QS et MQ) : $P = P_{ext}$, $W = \int_i^f -P dV$

b Représentation



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

Au cours d'un cycle, la valeur absolue du travail reçu par le système s'identifie à l'aire du cycle dans le même diagramme. Le travail reçu est positif si le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique (cycle récepteur), le travail reçu est négatif si le cycle est parcouru dans le sens horaire (cycle moteur).

c Exemples

Transformation **isochore** : $V = \text{cste}$, $W = 0$.

Transformation **monobare** : $P_{ext} = P_0$, $W = -P_0(V_f - V_i)$.

Transformation **isotherme d'un GP** : $T = \text{cste} = T_i = T_f = T_0 \Rightarrow P_i V_i = P_f V_f = PV$, $W = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i}$.

III Échanges d'énergie par transfert thermique

Un système thermodynamique peut recevoir de l'énergie sans intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle macroscopique = transfert thermique.

Les parois qui autorisent les transferts thermiques sont dites diathermiques alors que celles qui les empêchent sont dites athermanes ou calorifugées.

On appelle thermostat un système thermodynamique susceptible d'échanger de l'énergie par transfert thermique tout en gardant une température uniforme et constante. Un système en contact avec un thermostat subit une transformation monotherme.

Une transformation adiabatique est une transformation pour laquelle le transfert thermique est nul ($Q = 0$). En pratique, les transferts thermiques étant lents, les transformations rapides peuvent être considérées comme adiabatiques.

IV Le premier principe de la thermodynamique

1 Énoncé

À tout système thermodynamique, on peut associer une fonction d'état extensive, notée U appelée **énergie interne**. Lors d'une transformation du système **fermé** entre deux états d'équilibre,

$$\Delta_{i \rightarrow f} U + \Delta_{i \rightarrow f} E_c = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f}$$

où U est l'énergie interne, E_c l'énergie cinétique macroscopique du système, $W_{i \rightarrow f}$ est le travail reçu par le système et $Q_{i \rightarrow f}$ est l'énergie reçue par le système sous forme de transfert thermique.

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

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

en l'autre (machines thermiques).

2 Enthalpie

Lors de transformations monobares avec $P_i = P_{ext} = P_0 = P_f$ il apparaît une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie, notée H . Par définition,

$$H = U + PV$$

H est extensive et s'exprime en joules (J).

Lors d'une transformation monobare d'un système thermodynamique au repos avec $P_i = P_{ext} = P_0 = P_f$, on a :

$$\Delta H = Q_P + W_{autre}$$

avec W_{autre} travail des forces autres que les forces de pression.

À partir de l'enthalpie, on définit la capacité thermique, à pression constante :

$$\mathcal{C}_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

C'est une grandeur extensive, qui s'exprime en J.K^{-1} .

On définit la capacité thermique molaire à pression constante : $C_{P,m} = \frac{1}{n} \mathcal{C}_p$ et la capacité thermique massique à pression constante : $c_P = \frac{1}{m} \mathcal{C}_p$.

3 Transferts thermiques

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

a Transformation isochore

Pour une transformation isochore d'un système au repos : $Q_v = \Delta U$

b Transformation isobare

Pour une transformation isobare d'un système au repos : $Q_P = \Delta H$

4 Grandeur énergétiques**a Gaz parfait**

Première loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température : $U(T)$.

Conséquence : $\mathcal{C}_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{dU}{dT}$.

$$\Delta_{i \rightarrow f} U = \int_i^f \mathcal{C}_V(T) dT$$

Deuxième loi de Joule : l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température : $H(T)$.

Conséquence : $\mathcal{C}_P = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{dH}{dT}$.

$$\Delta_{i \rightarrow f} H = \int_i^f \mathcal{C}_P(T) dT$$

Relation de Mayer : $\mathcal{C}_P - \mathcal{C}_V = nR$ ou $\mathcal{C}_{Pm} - \mathcal{C}_{Vm} = R$

On définit $\gamma = \frac{\mathcal{C}_P}{\mathcal{C}_V} = \frac{\mathcal{C}_{Pm}}{\mathcal{C}_{Vm}} > 1$

On en déduit : $\mathcal{C}_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $\mathcal{C}_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

Pour un gaz parfait monoatomique (GPM) : $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$; $C_{Pm} = \frac{5}{2}R$ et $\gamma = \frac{5}{3} \simeq 1,7$.

Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles : $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$; $C_{Pm} = \frac{7}{2}R$ et $\gamma = \frac{7}{5} \simeq 1,4$.

b Phase condensée indilatante et incompressible

Équation d'état : $V = nV_m = \text{cste}$

Conséquence $U(T)$ et $\Delta_{i \rightarrow f} U = \int_i^f \mathcal{C}_V(T) dT$

On considère que $H(T)$ et $\mathcal{C}_P \simeq \mathcal{C}_V \simeq \mathcal{C}$. On ne parle que de capacité thermique.

c Système diphasé

On considère un corps en équilibre sous deux phases (gaz et liquide). Chaque sous-système homogène (masse m_G de gaz et masse m_L de liquide) contribue à la grandeur extensive enthalpie H (ou à l'énergie interne U) : $H = m_G h_G + m_L h_L$. On introduit les titres massiques $x_G = \frac{m_G}{m_G + m_L} = \frac{m_G}{m}$ et $x_L = \frac{m_L}{m} = 1 - x_G$. Soit $H = m[x_G h_G + (1 - x_G)h_L]$.

Lors d'un transformation du système corps pur en équilibre entre x_{Gi} et x_{Gf} à la pression et la température d'équilibre, $\Delta_{i \rightarrow f} H = m(x_{Gf} - x_{Gi})(h_G - h_L)$.

$$\Delta_{i \rightarrow f} H = m \Delta_{i \rightarrow f} x_G \Delta_{vap} h$$

$\Delta_{vap} h$ est l'enthalpie massique de vaporisation.

On définit les enthalpies massiques de changement d'état (transition de phase) $1 \rightarrow 2$:

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

V Application : calorimétrie

On appelle calorimétrie l'ensemble des techniques de mesure des transferts thermiques. On utilise un calorimètre (vase calorifugé).

Deuxième principe

Afin de prendre en compte l'évolution des systèmes et les phénomènes irréversibles, nous introduisons une nouvelle fonction d'état, l'entropie.

I Le deuxième principe

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état extensive appelée entropie et notée S telle que :

au cours d'une transformation d'un système fermé entre deux états d'équilibre i et f ,

$$\Delta_{i \rightarrow f} S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

avec $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_s}$ terme d'échange

et $S_{\text{créée}} \geq 0$ terme de création.

Q est le transfert thermique reçu lors de la transformation, et T_s la température du thermostat permettant ce transfert thermique.

II Entropie des systèmes usuels

1 Gaz parfaits - Lois de Laplace

a Expressions

L'entropie du gaz parfait a pour expression :

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \mathcal{C}_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

avec \mathcal{C}_V capacité thermique à volume constant du gaz parfait ou

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + \mathcal{C}_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

avec \mathcal{C}_P capacité thermique à pression constante du gaz parfait

b Lois de Laplace

Lors d'une transformation adiabatique réversible (isentropique) d'un gaz parfait

$$PV^\gamma = \text{cste}, \text{ ou } P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cste}, \text{ ou } TV^{\gamma-1} = \text{cste}$$

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

2 Phase condensée indilatable et incompressible

L'entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépend que de la température.

On admet que pour un système de capacité thermique C (phase condensée incompressible, indilatable) :

$$S(T) = C \times \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + S(T_0)$$

On retrouve les mêmes relations en molaire et massique.

$$S(T) = nS_m(T) = ms(T)$$

$$S_m(T) = C_m \times \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + S_m(T_0)$$

$$s(T) = c \times \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + s(T_0)$$

3 Entropie d'un système diphasé

On considère un corps pur de masse m sous deux phases notées 1 et 2, à la température T et la pression $P = P_{eq}(T)$ pression d'équilibre des deux phases. on note m_1 la masse du corps pur sous la phase 1, et m_2 la masse du corps pur sous la phase 2. L'entropie étant une grandeur extensive, on a

$$S(\Sigma) = m_1 s_1 + m_2 s_2 = m(x_1 s_1 + x_2 s_2)$$

avec s_1 entropie massique de la phase 1 et s_2 entropie massique de la phase 2, x_1 titre massique de la phase 1 et x_2 titre massique de la phase 2.

L'entropie massique de transition de phase $s_{1 \rightarrow 2}(T)$ d'un corps pur à la température T est la différence des entropies massiques du corps pur dans les phases 2 et 1, à la même température et à la pression d'équilibre des deux phases :

$$\Delta s_{12}(T) = s_2(T) - s_1(T) = \frac{\Delta h_{12}(T)}{T}$$

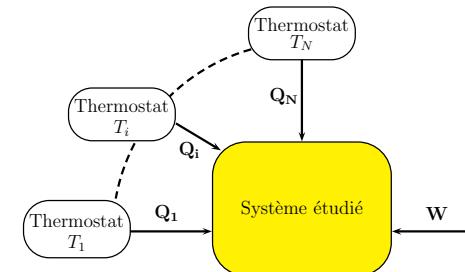
$\Delta s_{12}(T)$ s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Machines thermiques

Une machine thermique est une système qui permet l'échange travail-chaleur. Un fluide (agent thermique) subit des cycles de transformations au cours desquels il échange du travail et des transferts thermiques avec l'extérieur.

I Bilans

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



Au cours d'un cycle $\Delta U = 0$. Or, d'après le premier principe, pour un système fermé au repos, $\Delta U = W + \sum_{i=0}^N Q_i$ soit :

$$\text{Bilan énergétique : } W + \sum_{i=0}^N Q_i = 0$$

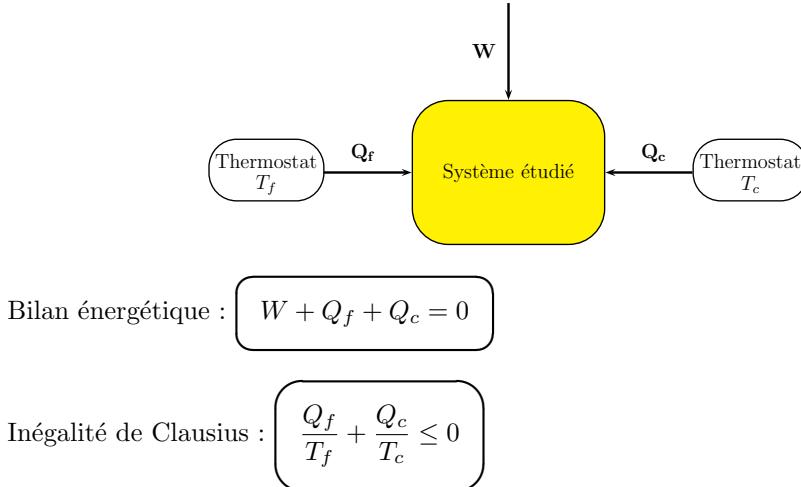
Au cours d'un cycle $\Delta S = 0$. Or, d'après le second principe $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créé}}$ avec $S_{\text{éch}} = \sum_{i=0}^N \frac{Q_i}{T_i}$ et $S_{\text{créé}} \geq 0$.

$$\text{Inégalité de Clausius : } \sum_{i=0}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

II Machines dithermes

1 Généralités

On s'intéresse aux machines dithermes qui échangent de la chaleur avec deux thermostats de températures différentes $T_f < T_c$:



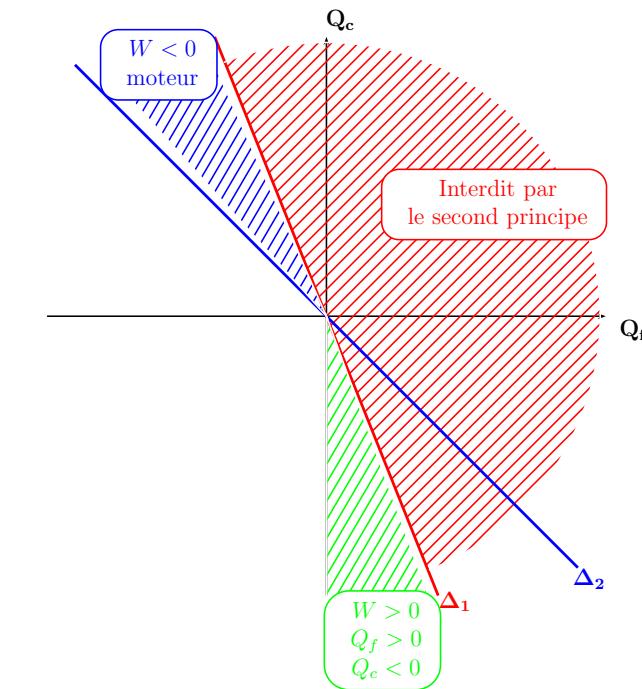
2 Diagramme de Raveau

Le diagramme de Raveau, dû à Camille Raveau, est un diagramme permettant d'interpréter le travail d'une machine thermique ditherme en fonction de ses transferts thermiques avec sa source chaude et sa source froide. On considère le cas limite pour lequel $W = 0$ (droite Δ_2) et on distingue les cycles réversibles des autres (cycle impossible ou irréversible) (droite Δ_1).

$$\text{Droite } \Delta_1 : Q_c = -\frac{T_c}{T_f} Q_f$$

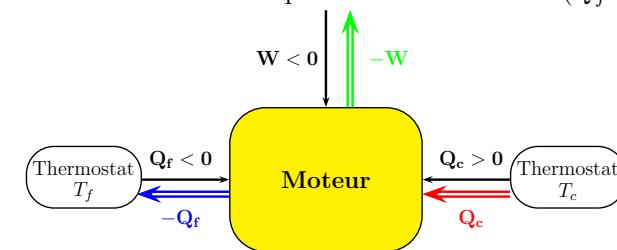
$$\text{Droite } \Delta_2 : Q_c = -Q_f.$$

Sur le diagramme la zone bleue correspond à des cycles moteurs, la zone verte à des machines réfrigérantes (réfrigérateur, congélateur, climatiseur) ou à des pompes à chaleur (P.A.C.). La zone non hachurée est sans intérêt.



3 Moteurs

Un moteur est tel que $W < 0$, le système fournit du travail à l'extérieur. Lors du cycle le système reçoit un transfert thermique de la part du thermostat chaud ($Q_c > 0$) et fournit un transfert thermique au thermostat froid ($Q_f < 0$) :



Le rendement d'un moteur est le rapport entre l'énergie utile (le travail fourni $-W$) et l'énergie coûteuse ($Q_c > 0$) :

$$\eta_{moteur} = \frac{-W}{Q_c}$$

À cause du second principe, le rendement d'un moteur est limité : $0 < \eta_{moteur} < 1$.

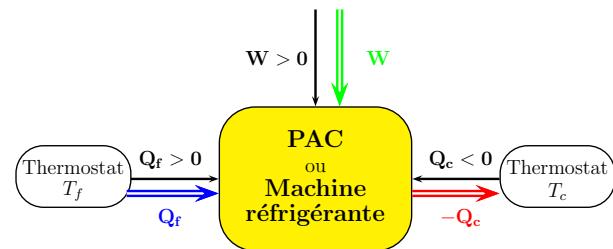
Théorème de Carnot : Le rendement d'un moteur est inférieur au rendement d'un moteur réversible fonctionnant entre les deux mêmes thermostats. Le rendement du moteur réversible ne dépend que des température T_c et T_f des deux thermostats :

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

On a

$$e_{PAC} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

4 Pompe à chaleur ou machine réfrigérante



L'objectif d'une machine réfrigérante est de prélever un transfert thermique à la source froide grâce à un travail.

Son efficacité est le rapport de ce qui est récupéré ($Q_f > 0$, énergie utile) sur l'énergie coûteuse (le travail, W) :

$$e_{ref} = \frac{Q_f}{W}$$

La valeur de cette efficacité est quelconque : $e_{ref} > 0$.

On a

$$e_{ref} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Une pompe à chaleur fournit un transfert thermique à la source chaude grâce à un travail. L'efficacité d'une pompe à chaleur est le rapport entre l'énergie utile (la chaleur donnée à la source chaude $-Q_c$) et l'énergie coûteuse (le travail, W) :

$$e_{PAC} = \frac{-Q_c}{W}$$

Pour qu'une pompe à chaleur ait un intérêt, il faut que son rendement soit meilleur que celui d'une simple résistance électrique qui transforme intégralement du travail en chaleur : $e_{pac} > 1$.