

Le Soulard

PCSI

Tome 8 : Thermodynamique II

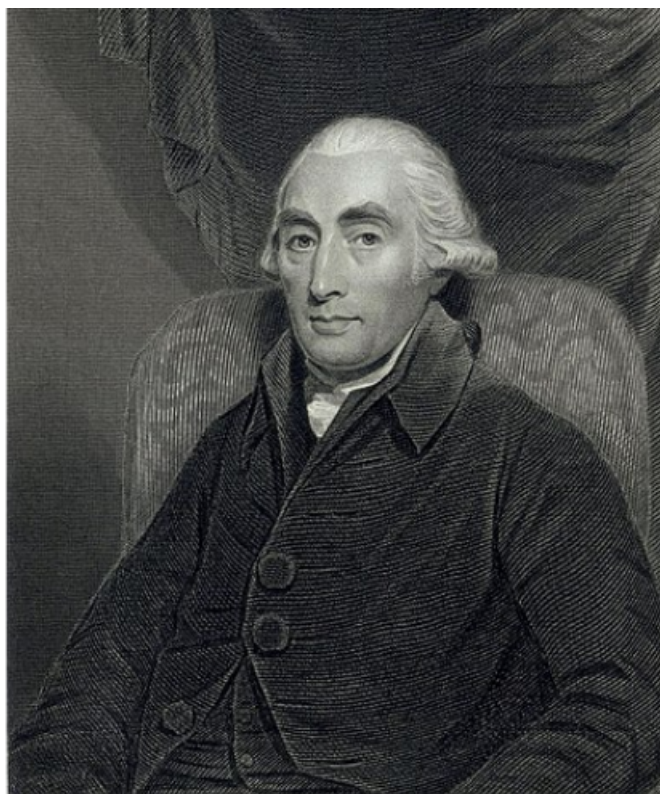
- *Transition de phases*
- *Machines thermiques*
- *Description Microscopique des gaz*

***Cours de Physique
de première année
de classe préparatoire***

Lycée Louis Thuillier

Table des matières

1	Description du changement d'état d'un corps pur	3
1.1	Notion de transition de phase	3
1.2	Diagramme Pression-Température du corps pur	3
1.3	Transition liquide-gaz : diagramme de Clapeyron	6
1.4	Description quantitative du mélange, théorème des moments	8
1.5	Notion de pression partielle et humidité relative	10
1.6	Exemple d'application	11
2	Grandeur massique de changement d'état	13
2.1	Enthalpie de changement d'état	13
2.2	Entropie de changement d'état	17



Savoirs ♥

- ▷ ♥ Nom des différentes transitions de phases
- ▷ ♥ **Diagramme $P - T$**
 - ▷ notion de zone de stabilité, courbe de transition de phase, point triple, point critique
 - ▷ condition sur P et T pour l'équilibre de deux phases
- ▷ ♥ **Equilibre liquide-vapeur, diagramme de Clapeyron $P - v$**
 - ▷ isotherme d'Andrews
 - ▷ notion de Pression de vapeur saturante
 - ▷ courbe de rosée, courbe d'ébullition
 - ▷ titre en vapeur et théorème des moments
- ▷ ♥ Notion de pression partielle et d'humidité relative
- ▷ ♥ **Grandeur massique de changement d'état**
 - ▷ Enthalpie de changement d'état : définition, transformation exothermique et endothermique
 - ▷ Entropie de changement d'état : définition et lien avec $l_{1 \rightarrow 2}$

Savoir Faire

**Lecture d'un diagramme $P-T$**

- ▷ Placer les zones du liquide ; gaz ; solide
- ▷ Placer une transformation thermodynamique
- ▷ Discuter la possibilité d'un équilibre biphasique en fonction de T et P

**Lecture d'un diagramme $P-v$**

- ▷ Placer les zones du liquide et de la vapeur
- ▷ Discuter l'évolution du système sur une isotherme d'Andrews
- ▷ Obtenir le titre en vapeur à l'aide du théorème des moments

**Transition de phase dans une transformation thermodynamique**

- ▷ Écrire un chemin fictif pour la transformation thermodynamique incluant une transition de phase
- ▷ Estimer la variation d'enthalpie du au changement d'état
- ▷ Estimer la variation d'entropie du au changement d'état
- ▷ Discuter de la possibilité ou non d'un équilibre bi-phasique au regard des pression et températures finales

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à :

- ▷ introduire le vocabulaire et les notions nécessaires à la description des système thermodynamique (*Chap XX*)
- ▷ réaliser des bilans d'énergie (*Chap XXI*)
- ▷ réaliser des bilans d'entropie (*Chap XXII*)

Néanmoins nous avons uniquement étudié des systèmes sans changement d'état : l'eau liquide restait liquide et ne s'évaporait ou ne gelait jamais.

Exemple 1 : On introduit un glaçon de masse $m = 30\text{g}$ dans un verre d'eau de 300mL . Le glaçon sort du congélateur $T_g = -5^\circ\text{C}$ et l'eau est à température ambiante estivale $T_e = 30^\circ\text{C}$. Décrire la composition et la température du système à l'équilibre.

Le système met en jeu la fonte d'un glaçon. On voit bien à travers cet exemple que nous n'avons pas les outils nécessaires ni pour décrire le système ni pour étudier son évolution.

Objectifs :

- ▷ (*Chap XX*) : décrire un système bi-phasique ($\sim$ eau liquide + eau gazeuse)
- ▷ (*Chap XXI*) : réaliser des bilans d'énergie (Premier Principe)
- ▷ (*Chap XXII*) : réaliser des bilans d'entropie (Second Principe)

1 Description du changement d'état d'un corps pur

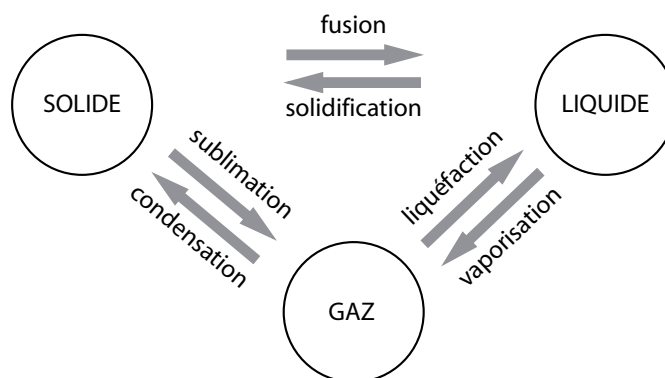
1.1 Notion de transition de phase

On va se restreindre ici à l'étude de la transition de phase d'un corps pur. On se limite ici à l'étude des transitions de phase entre les trois états principaux de la matière : solide, liquide et gaz.

Définition. Transition de phase

Une transition de phase est une transformation thermodynamique au cours de laquelle tout ou une partie du système passe d'une phase (1) à une phase (2).

Les transitions de phases les plus courantes (changement d'état du corps pur) ont des noms spécifiques qu'il faut connaître :



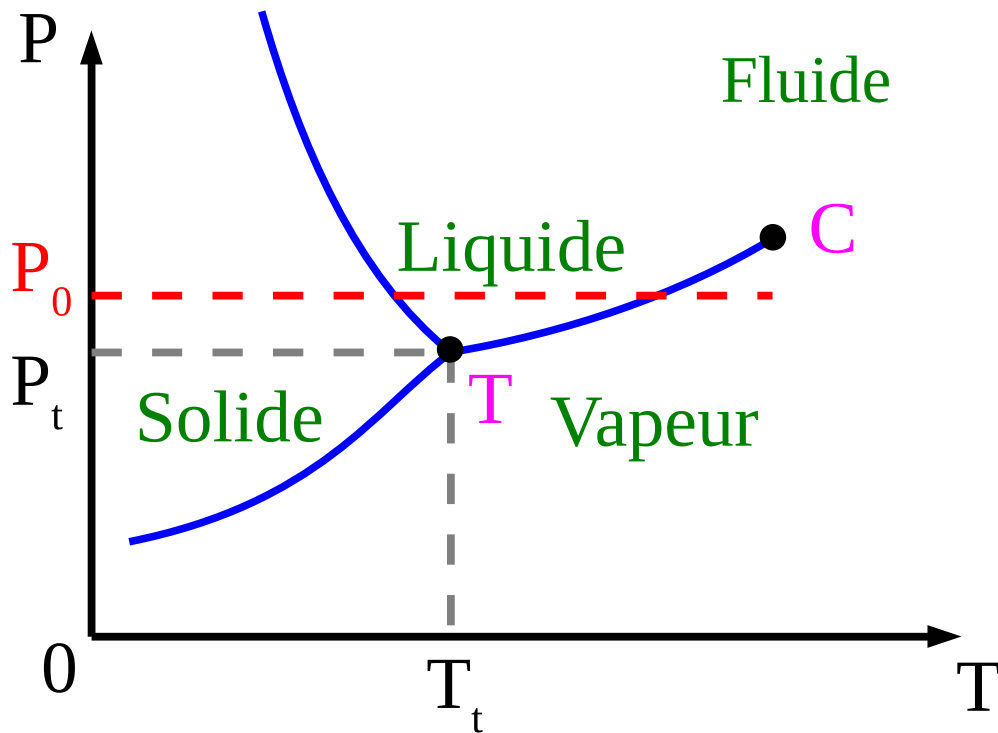
1.2 Diagramme Pression-Température du corps pur

Propriété. Température et pression de changement d'état

Le changement d'état d'un corps pur s'effectue à une température donnée constante. Cette température de transition de phase dépend de la pression.

Exemple 2 : L'eau boue à 100°C à pression atmosphérique $P_0 = 1\text{bar}$ mais à plus faible température lorsque la pression diminue, notamment en altitude.

On représente alors les états physique sur un diagramme de phase (P, T). On donne celui de l'eau :



*** **Attention !** ce diagramme est à connaître!!

► Analyse du diagramme

▷ Zone de stabilité :

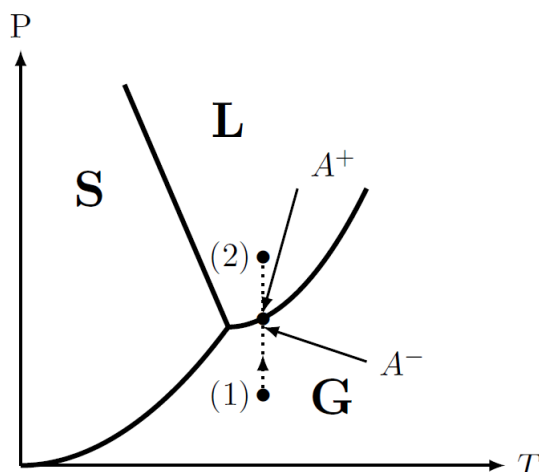
Les zones de stabilités des phases indiquent quelle phase (solide, liquide ou vapeur) est **stable**. On prend un couple de Pression-Température au hasard : la zone dans laquelle le point de coordonnées (T, P) se trouve nous donne quelle phase est stable dans ces conditions.

*** **Attention !** On peut observer de l'eau liquide dans la zone de stabilité de la vapeur. Par contre, cet état de la matière n'est pas stable : on observera de la vaporisation (ou ébullition).

Avec les mains :

La zone de stabilité décrit vers quelle phase va évoluer le système à cette valeur de pression et température

▷ Courbes de transition de phase



Au niveau de la frontière entre deux zones de stabilité, deux états peuvent coexister de façon stable : c'est les courbes de transitions de phases.

Transformation $(1) \rightarrow (2)$:

Les états A^- et A^+ sont de "part et d'autre" de la courbe de transition de phase.

- ▷ de (1) à A^- : que du gaz
- ▷ A^- et A^+ sont confondus (même valeur de P et T **MAIS** A^- que du gaz, A^+ que du liquide
- ▷ de A^+ à (2) : que du liquide

Propriété. Équilibre de deux phases

A l'équilibre thermodynamique, deux phases ne peuvent coexister que si le couple pression-température place le système sur la courbe de transition de phase où les deux états peuvent coexister.

Exemple 3 : Équilibre solide-liquide de l'eau

à $P = P_0 = 1 \text{ atm}$, le système est composé d'eau solide et d'eau liquide $\Rightarrow T = T_{\text{fus}}(P_0) = 0^\circ \text{C}$

▷ **Point Triple**

Le point triple T correspond au seul couple (T_t, P_t) où les trois phases peuvent coexister de façon stable.

▷ **Point critique**

Au delà du point critique C , il est impossible de différencier le liquide du gaz.

Exemple 4 : On peut placer la pression atmosphérique sur le graphe $P_0 = 1 \text{ bar}$. Quelle température lis-t-on au niveau des intersections avec les différentes courbes ?

🔴 🔴 🔴 **Attention !** Sur un diagramme (P, T)

- ▷ soit on se trouve dans une zone de stabilité : à l'équilibre seule une phase existe
- ▷ soit on se trouve sur une courbe de transition de phase : à l'équilibre, deux phases existent **quelque soit leur proportion**

Propriété. Équilibre solide-liquide

Lors d'un équilibre entre eau solide ($\sim$ glace) et eau liquide ($\sim$ "eau") :

- ▷ $T > T_{\text{fus}}$: l'eau ne peut exister de façon stable que sous forme liquide $\Rightarrow 100\%$ d'eau liquide
- ▷ $T < T_{\text{fus}}$: l'eau ne peut exister de façon stable que sous forme solide $\Rightarrow 100\%$ d'eau solide
- ▷ $T = T_{\text{fus}}$ liquide et solide peuvent coexister dans des proportions quelconques $\Rightarrow x\%$ d'eau liquide et $(1 - x)\%$ d'eau solide

► **Application pratique**

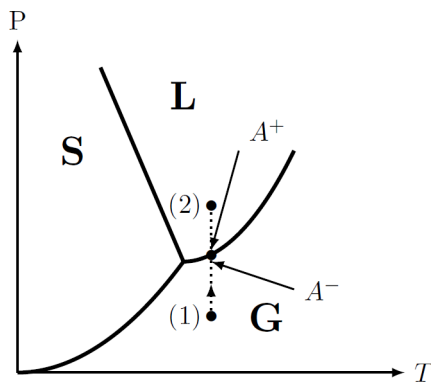
Expliquer ces deux expériences à l'aide du diagramme (P, T) de l'eau.

Expérience 1 : On place de l'eau chaude 50°Celsius dans un becher que l'on place sous une cloche à vide. À l'aide d'une pompe à vide, on baisse la pression dans la bouteille. On observe que l'eau se met à bouillir.

Expérience 2 : Le bouillant de Franklin : Un récipient fermé à moitié rempli d'eau est chauffé jusqu'à ébullition. On arrête le chauffage puis on place le récipient sous de l'eau froide. L'ébullition reprend.

1.3 Transition liquide-gaz : diagramme de Clapeyron

► Intérêt du diagramme (P, V)

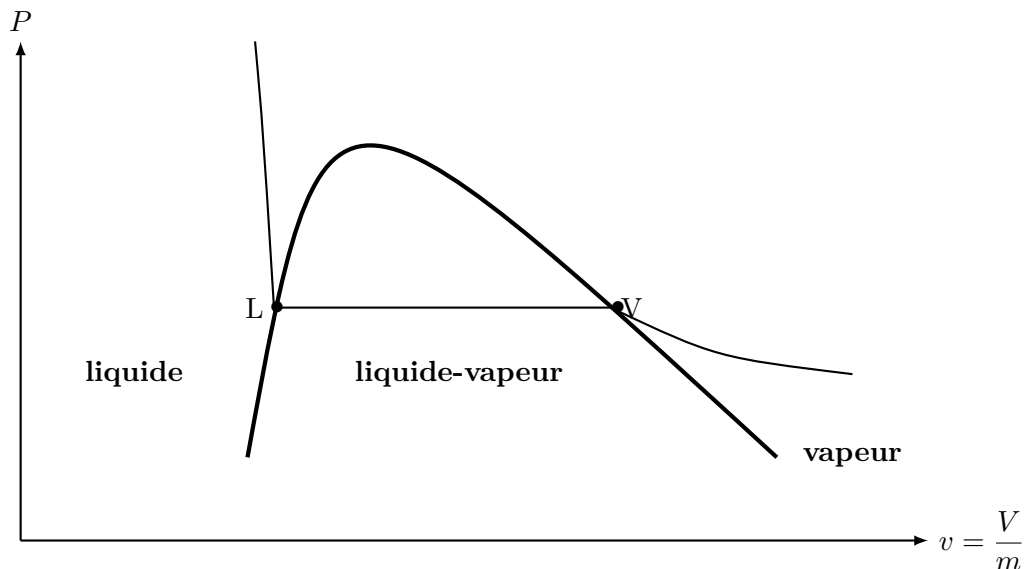


Lors d'une transformation isotherme, entre A^- et A^+ , tout le gaz se transforme en liquide. Tout la transformation est "cachée" dans le point A : c'est pas très lisible.

On va "zoomer" sur cette transformation à l'aide d'un nouveau diagramme.

► Présentation du diagramme de Clapeyron

On trace le diagramme de Clapeyron massique (P, v) de l'eau. La courbe en cloche délimite trois domaine : domaine de stabilité du liquide, du gaz et le domaine de co-existence liquide-gaz.



On peut ensuite représenter une transformation isotherme en partant d'un système composé uniquement de vapeur (*i.e.* grand volume massique v) qu'on comprime lentement (v diminue). C'est ce qu'on appelle **une isotherme d'Andrews**.

► Analyse d'une trajectoire le long d'un isotherme d'Andrews

On constate trois phases différentes au cours de la compression du système :

▷ Que du liquide

la pression augmente rapidement lorsqu'on diminue v

au niveau de la jonction **liquide/liquide-vapeur**, c'est le point L : il n'y a que du liquide et 0% de vapeur

▷ Équilibre liquide-vapeur

les deux phases co-existent : la température et la pression sont liées $P = P_{sat}(T_0)$.

Lorsqu'on réduit le volume la vapeur se transforme en liquide, prenant moins de place.

▷ Que de la vapeur

la pression augmente lentement $P = nRT_0/V$ quand on diminue v

au niveau de la jonction **vapeur/liquide-vapeur**, c'est le point V : il n'y a que de la vapeur et 0% de liquide.

Exemple 5 : Tracer sur le diagramme de Clapeyron suivant les isotherme pour $T_1, T_2 > T_1$ et T_c , température critique.

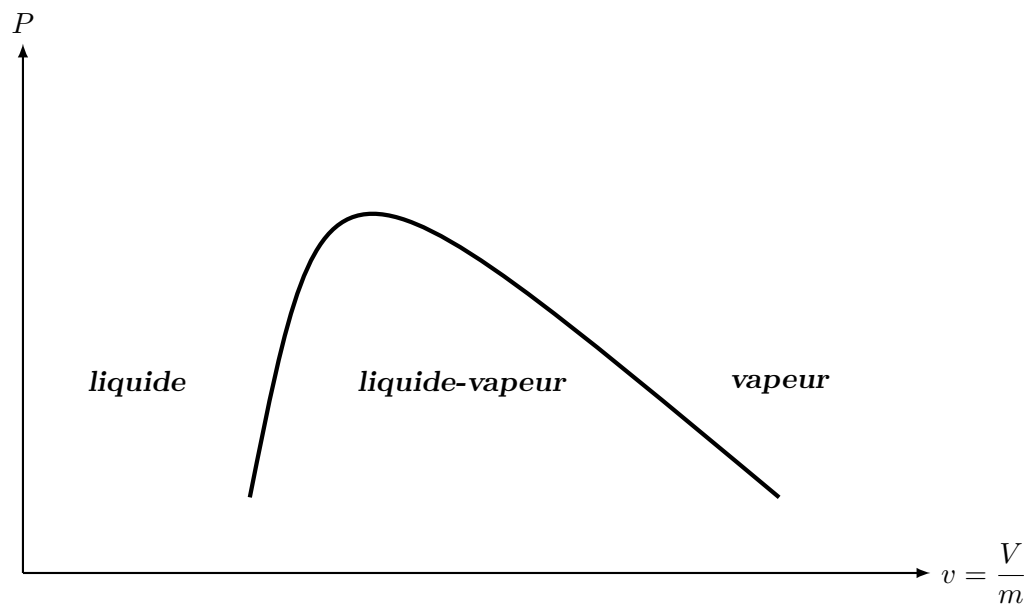
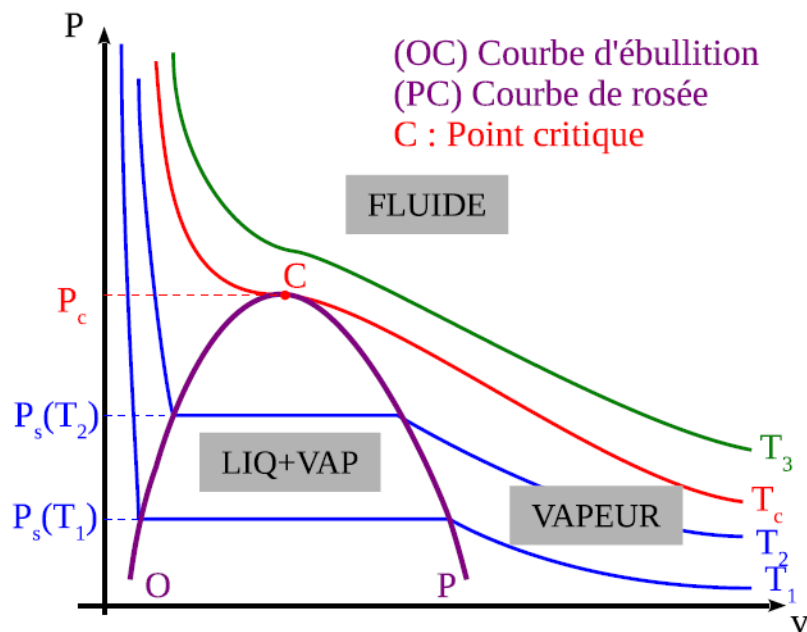
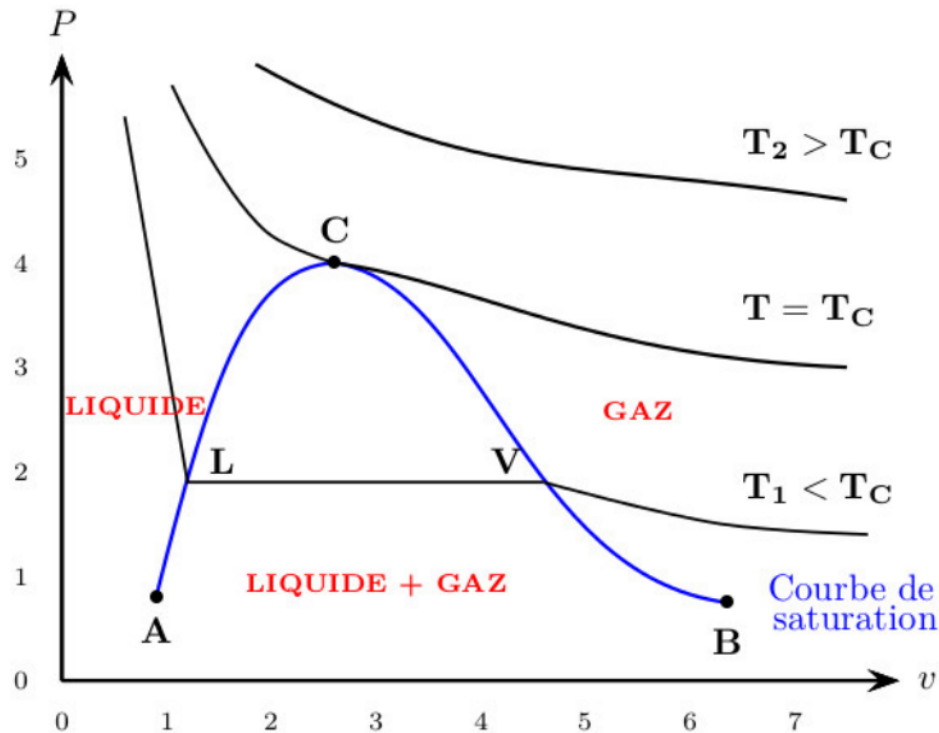


Diagramme théorique Sur un diagramme théorique, on représentera souvent plusieurs isotherme d'Andrews si bien qu'il ressemble plutôt à la figure suivante.



En traçant toutes les isothermes d'Andrews, on peut alors placer les 3 domaines *Liquide* - *Gaz* - *Liquide + Gaz* séparés par une courbe en cloche.

Diagramme d'analyse



► Vocabulaire

- ▷ la courbe en séparant les trois domaines est appelée **courbe de saturation**. Elle se découpe en 2 parties.
- ▷ de A à C : **courbe d'ébullition**.
Un système liquide pur sur la courbe d'ébullition (point L) est appelée **liquide saturant**.
- ▷ de B à C : **courbe de rosée**
Un système gazeux pur sur la courbe de rosée (point V) est appelée **vapeur saturante**.
- ▷ Dans la zone *Liquide + Gaz* la pression est constante : c'est la pression de vapeur saturant P_{sat} .
Elle dépend de la température $P_{sat}(T)$. Le couple $(P_{sat}(T), T)$ se retrouve sur le diagramme (P, T) : c'est la courbe de transition de phase liquide-vapeur.

Définition. Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$ est la pression de l'équilibre liquide-vapeur d'un composé à la température T .

Propriété. Equilibre liquide-vapeur

On considère un équilibre liquide-vapeur à la pression P et température T .

- ▷ Si $P > P_{sat}(T)$ alors l'eau vapeur condense et se transforme, partiellement ou totalement, en eau liquide.
- ▷ Si $P = P_{sat}(T)$ alors l'eau liquide et l'eau vapeur peuvent coexister
- ▷ Si $P < P_{sat}(T)$, seul l'eau liquide s'évapore et se transforme, partiellement ou totalement, en eau vapeur.

1.4 Description quantitative du mélange, théorème des moments

On s'intéresse à un mélange diphasé liquide-vapeur à la température $T = T_1$. La pression est donc fixée $P = P_{sat}(T_1)$. Pour décrire le mélange, il faut ajouter une variable qui décrit le part de gaz (ou de liquide) dans le mélange.

► Taux de vapeur

Définition. Titre en vapeur

Pour caractériser la proportion d'un mélange liquide-vapeur, on utilise le titre en vapeur :

$$x_{vap} = \frac{m_{vap}}{m}$$

avec m_{vap} la masse de vapeur dans le système et m la masse totale du système.

Le nombre x est sans dimension et décrit le pourcentage de vapeur dans le système :

- ▷ $x = 0$: que du liquide
- ▷ $x = 1$: que de la vapeur

On peut également définir le titre en liquide $x_{liq} = \frac{m_{liq}}{m}$. La somme des deux est égale 1 :

$$x_{vap} + x_{liq} = 1 \Rightarrow x_{liq} = 1 - x_{vap}$$

En connaissant la masse totale du système (qui est constante) et x on peut retrouver les masses de chacune des deux phases :

- ▷ masse de vapeur : $m_{vap} = xm$
- ▷ masse de liquide : $m_{liq} = (1 - x)m$

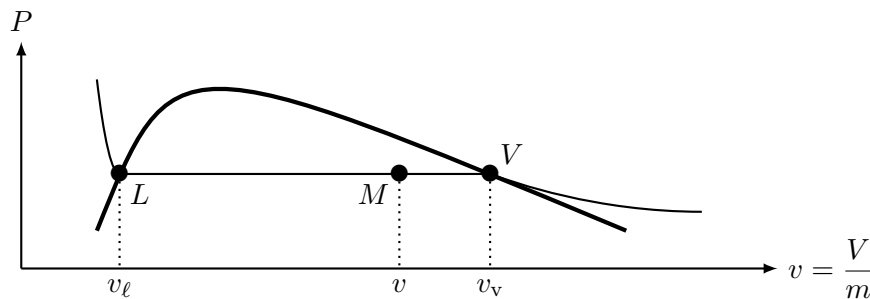
► Théorème des moments

Le titre en vapeur x_{vap} s'obtient facilement à partir du diagramme de Clapeyron.

Théorème. Théorème des moments

Le titre en vapeur est donné par :

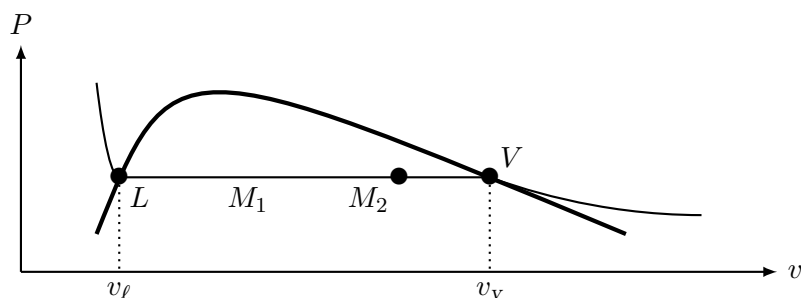
$$x_{vap} = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = \frac{LM}{LV}$$

**Astuce pratique :**

on peut mesurer LM et $L V$ **en centimètre** sur un graphe pour trouver $x_{vap} \Rightarrow$ pas besoin de convertir!!!

De la même façon on peut trouver $x_{liq} = \frac{MV}{LV}$.

Exemple 6 : En s'appuyant sur la figure, donner les titres en gaz et en liquide correspondants au point L , M_1 , M_2 et V .



1.5 Notion de pression partielle et humidité relative

► Pression partielle

Prenons un mélange de deux gaz 1 (n_1 moles) et 2 (n_2 moles) à la température T dans un volume V . Au total $n_{tot} = n_1 + n_2$ moles de gaz.

Exemple 7 : L'air de l'atmosphère est composé d'un mélange de gaz (N_2 , O_2 , CO_2) et de vapeur d'eau H_2O .

On s'intéresse à l'équilibre liquide-vapeur de l'eau. Quelle pression prendre ?

On peut alors définir :

▷ la pression P du gaz : $P = \frac{n_{tot}RT}{V}$

C'est la pression "réelle" qu'on mesurerait avec un manomètre.

▷ la pression partielle du gaz 1 : $P_1 = \frac{n_1RT}{V}$

C'est la pression que crée le gaz 1. On peut définir de même la pression partielle du gaz 2. On a alors :

$$P = P_1 + P_2$$

Définition. Pression partielle

La pression partielle d'un composant dans un mélange est définie la pression qu'il aurait s'il occupait seul tout le volume à la température de celui-ci.

Quelle pression alors utiliser pour étudier les équilibres liquide-vapeur lorsque plusieurs gaz sont présent : la pression total du mélange ou la pression partielle du gaz sous forme vapeur ?

Propriété. Pression partielle et équilibre

La pression à prendre en considération pour l'étude d'équilibre liquide-vapeur dans le cas d'un mélange de gaz est la pression partielle du composé.

► Equilibre liquide-vapeur dans l'atmosphère

L'atmosphère est composé de nombreux gaz (N_2 , O_2 , CO_2 , ...) et d'eau. L'eau peut être sous forme de vapeur (invisible à l'œil nu) ou liquide (des gouttelettes en suspension, ~ nuages). Pour étudier l'équilibre liquide-vapeur de l'eau dans l'atmosphère il faut prendre en compte sa pression partielle P_{H_2O} et non la pression atmosphérique.

Définition. Humidité relative

L'humidité relative H dans l'atmosphère est :

$$H = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T)}$$

avec T la température de l'atmosphère et P_{H_2O} la pression partielle de la vapeur d'eau.

L'humidité relative nous indique si l'air est

▷ sec : il n'y a pas d'eau dans l'atmosphère $H = 0$

▷ humide : $0 < H < 1$: il y a de l'eau dans l'atmosphère mais, $P_{H_2O} < P_{sat}$, il ne se trouve que sous forme gazeuse

▷ saturé en eau : l'eau excédentaire dans l'atmosphère se liquéfie $H = 1$

Exemple 8 : On considère l'atmosphère $P_0 = 1\text{bar}$ à l'humidité relative $H = 30\%$ à la température $T_A = 25^\circ\text{C}$. La température baisse au cours de la nuit jusqu'à une température T_B .

En considérant le modèle de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T) = P_0 e^{a-b/T}$, pour quelle température de la nuit T_B verra-t-on apparaître de la rosée au matin.

CORRECTION

De l'eau liquide apparaîtra si la pression P est supérieur à la pression partielle P_{sat} .

*** **Attention !** L'atmosphère est inerte, c'est-à-dire que sa pression n'intervient pas dans l'étude : il faut prendre la pression partielle de la vapeur d'eau.

La pression partielle en vapeur d'eau est donné par l'humidité partielle : $P_{H_2O} = H P_{\text{sat}}(T_A)$.

Dans la journée $P_{H_2O} < P_{\text{sat}}(T_A)$: il n'y a pas de condensation.

Au cours de la nuit, pour qu'il y ait condensation de la rosée, il faut que : $P_{H_2O} > P_{\text{sat}}(T_B)$. On considère l'atmosphère comme un barostat : la pression en eau est constante. On cherche donc :

$$H P_{\text{sat}}(T_A) > P_{\text{sat}}(T_B) \Rightarrow H P_0 e^{a-b/T_A} = P_0 e^{a-b/T_B} \Rightarrow \ln H = b \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right)$$

Finalement $T_B = \frac{T_A}{1 - \frac{T_A}{b} \ln H}$ soit $T_B = 279\text{K} = 6^\circ\text{C}$.

1.6 Exemple d'application

Application 1 : On introduit dans un cylindre, initialement vide et de volume $V = 10,0\text{ L}$, une masse $m = 1,0\text{ g}$ d'eau liquide. L'ensemble est plongé dans un thermostat de température $T = 100^\circ\text{C}$. A cette température, la pression de vapeur saturante de l'eau vaut $P_{\text{sat}} = 1\text{ bar}$. La masse volumique de l'eau liquide est prise égale à $\rho = 1000\text{ kg.m}^3$ et la vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

1. Etablir la composition du système à l'équilibre.
2. Calculer la pression de la vapeur d'eau.
3. On comprime le système de manière isotherme. Calculer le volume pour lequel la première goutte d'eau liquide apparaît et celui pour lequel la dernière bulle de vapeur disparaît.
4. Représenter le chemin suivi par le système sur un diagramme de Clapeyron.
5. Le volume est fixé à $V = 1,0\text{ L}$. Calculer la masse d'eau liquide et de vapeur d'eau dans le système.

Méthode en DS. Etude d'un équilibre biphasique

Pour trouver la composition d'un système à l'équilibre, il est nécessaire de **faire une hypothèse** qu'on vérifiera ensuite.

Méthode en DS. Équilibre solide-liquide Généralement réalisé au contact de l'atmosphère

On définit x comme fraction massique en liquide $x = m_l/m_0$. Sont *a priori* inconnus x et T

Que du solide donc**Équilibre solide-liquide****Que du liquide donc**

$$x = 0 \text{ donc } m_s = m_0$$

$$T = T_{fus}$$

$$x = 1 \text{ donc } m_l = m_0$$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

on vérifie que $T < T_{fus}$ on vérifie que $0 < x < 1$ on vérifie que $T > T_{fus}$ **Méthode en DS. Équilibre liquide-vapeur** Généralement réalisé dans une enceinte fermée isotherme ...

On définit x comme fraction molaire en vapeur $x = n_{vap}/n_0$. Sont *a priori* inconnus x et P

Que du liquide donc**Équilibre liquide-vapeur****Que de la vapeur donc**

$$x = 0 \text{ donc } n_l = n_0$$

$$P = P_{sat}$$

$$x = 1 \text{ donc } n_{vap} = n_0$$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

on vérifie que $n_0 V_{m,l} = V$ on vérifie que $0 < x < 1$ on vérifie que $P > P_{sat}$ **CORRECTION**

On estime la quantité de matière totale $n_0 = m/M$, avec $M = 18\text{g/mole}$ soit $n_0 = 5,6 \cdot 10^{-2}\text{mole}$

1. On va tester une à une les trois possibilités

▷ **Que du liquide** $\Rightarrow$ pas de vapeur donc $m_l = 1,0\text{g}$.

Le volume occupé est alors $V_l = 1\text{mL}$. Or $V = 10,0\text{L}$, c'est impossible

▷ **Équilibre liquide-vapeur** $\Rightarrow$ équilibre entre les deux phases : $P = P_{sat}(T) = 1\text{bar}$.

On note x la fraction molaire en vapeur. On a alors $n_{vap} = xn_0$ et $n_l = (1-x)n_0$ avec $n_0 = m/M$.

Hypothèse classique : le volume occupé par le gaz est largement supérieure à celui du liquide. Donc $V = V_{vap} + V_l \simeq V_{vap}$.

GP : $P_{sat}V = xn_0RT$ donc $x = n_0RT/P_{sat}V = 5,8$. C'est impossible !

▷ **Que de la vapeur** $\Rightarrow$ pas de liquide donc $n_{vap} = n_0$

GP $P = n_0RT/V = 0,17\text{bar} < P_{sat}$: c'est possible. Le système est initialement constitué uniquement de vapeur.

2. On a trouvé $0,17\text{bar}$.

3.

Lorsque la première goutte d'eau liquide apparaît :

▷ l'équilibre liquide-vapeur existe donc $P = P_{sat}$

▷ il n'y a que de la vapeur donc $x = 1$ et $n_{vap} = n_0$

GP $V = n_0RT/P_{sat} = 1,7\text{L}$

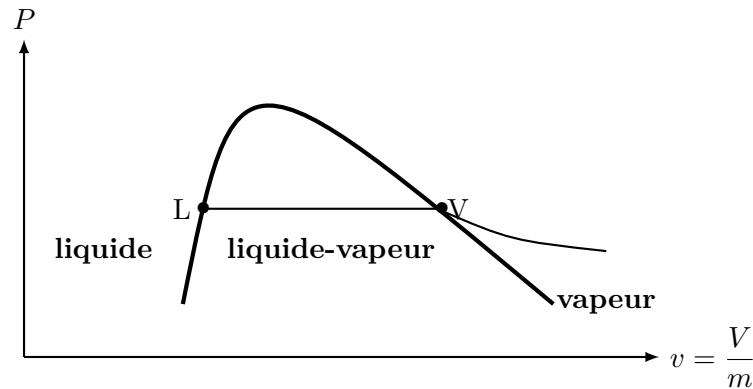
Lorsque la dernière bulle de vapeur disparaît :

▷ l'équilibre liquide-vapeur existe donc $P = P_{sat}$

▷ il n'y a que du liquide donc $x = 0$ et $n_l = n_0$

Le volume occupé est donc $V = V_l = 1\text{mL}$

4. On a parcouru une isotherme d'Andrews, depuis la phase vapeur, jusqu'au point de liquide saturant.



5. Typiquement une question pour le théorème des moments ...

Théorème des moments :

$$x_{vap} = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

avec

$$\triangleright v = V/m = 1\text{m}^3/\text{kg}$$

$$\triangleright v_l = 1/\rho_l = 10^{-3}\text{m}^3/\text{kg}$$

$$\triangleright v_v = \frac{V}{m} = \frac{n}{m} \frac{RT}{P}$$

*** **Attention !** $n/m = 1/M$, la masse molaire, lorsque m est en gramme (*merci les chimistes ...*). Ici, m doit être en kilogramme donc $n/m = 10^3/M$.

$$v_v = \frac{10^3 RT}{MP} = 1,7\text{m}^3/\text{kg}.$$

AN $x = 58\%$.

Remarque : Pour ne pas se tromper sur les volumes massiques : v représente le volume de 1kg.

$$\triangleright 1\text{kg d'eau liquide} \Rightarrow 1L = 10^{-3}\text{m}^3$$

$$\triangleright 1\text{kg d'air ambiant} \sim 1\text{m}^3 \text{ (ordre de grandeur à avoir en tête).}$$

2 Grandeur massique de changement d'état

Nous avons introduit le vocabulaire et les notions nécessaires pour décrire les transitions de phases et les équilibres bi-phasiques qui peuvent exister.

Les deux principes étant des bilans (d'énergie et d'entropie) nous allons introduire les variations d'énergie et d'entropie que crée une transition de phase.

2.1 Enthalpie de changement d'état

► Définition

Propriété. Enthalpie de changement d'état

Le changement d'état d'un corps pur s'accompagne d'une variation de son enthalpie.

Une masse m d'un corps pur subit la transition de phase $1 \rightarrow 2$ à **température constante** T . L'enthalpie H du système varie alors de la quantité :

$$\Delta_{12}H = ml_{1 \rightarrow 2}(T)$$

avec $l_{1 \rightarrow 2}(T)$ l'enthalpie massique de changement d'état de 1 vers 2 à la température T .

*** **Attention !** $l_{1 \rightarrow 2}$ dépend de la température T .

Exemple 9 : Pour la transition glace - eau liquide à 0°C à 1 bar on a : $l_{fus} = 334\text{kJ/kg}$. Calculer la variation d'enthalpie induite par la fusion de 300g de glace.

$$\Delta H = ml_{fus} = 100\text{kJ}$$

A l'aide du premier principe on comprends que pour réaliser cette transition de phase, il faut fournir de l'énergie, via transfert thermique, à la glace

Propriété. Transition inverse

$$l_{2 \rightarrow 1} = -l_{1 \rightarrow 2}$$

Exothermique ou endothermique

▷ si $l_{1 \rightarrow 2} > 0$, la transition de phase $1 \rightarrow 2$ est endothermique : le système absorbe de l'énergie pour effectuer sa transition de phase et refroidit le milieu extérieur

| **Exemple 10 :** Glaçon qui fond, eau qui s'évapore

▷ si $l_{1 \rightarrow 2} < 0$, la transition de phase $1 \rightarrow 2$ est exothermique : le système libère de l'énergie pour effectuer sa transition de phase et réchauffe le milieu extérieur

| **Exemple 11 :** Eau qui gèle, vapeur d'eau qui se condense

► Glaçon dans un verre d'eau

Exemple 12 : On introduit un glaçon de masse $m = 30\text{g}$ dans un verre d'eau de $V_v = 300\text{mL}$. Le glaçon sort du congélateur $T_g = -5^\circ\text{C}$ et l'eau est à température ambiante estivale $T_e = 30^\circ\text{C}$.

On considèrera la transformation comme adiabatique et isobare. Appliquer le Premier Principe de la thermodynamique dans les deux cas suivant :

1. en supposant qu'une fraction x du glaçon a fondu
2. en supposant que tout le glaçon a fondu

Données : $l_{fus} = 334\text{kJ/kg}$ à 0° ; capacité thermique de la glace $c_g = 2,06\text{kJ/K/kg}$; capacité thermique de l'eau liquide $c_l = 4,18\text{kJ/K/kg}$

Méthode en DS. Calcule de la variation d'enthalpie et transition de phase

Lorsqu'un système (ou un sous-système) subit une transition de phase, on calcule la variation d'énergie via un chemin fictif :

- ▷ tout le système se réchauffe/se refroidit jusqu'à la température de la transition de phase
- ▷ tout le système effectue la transition de phase
- ▷ tout le système se réchauffe/se refroidit jusqu'à la température finale

On somme ensuite les variations d'énergie.

CORRECTION

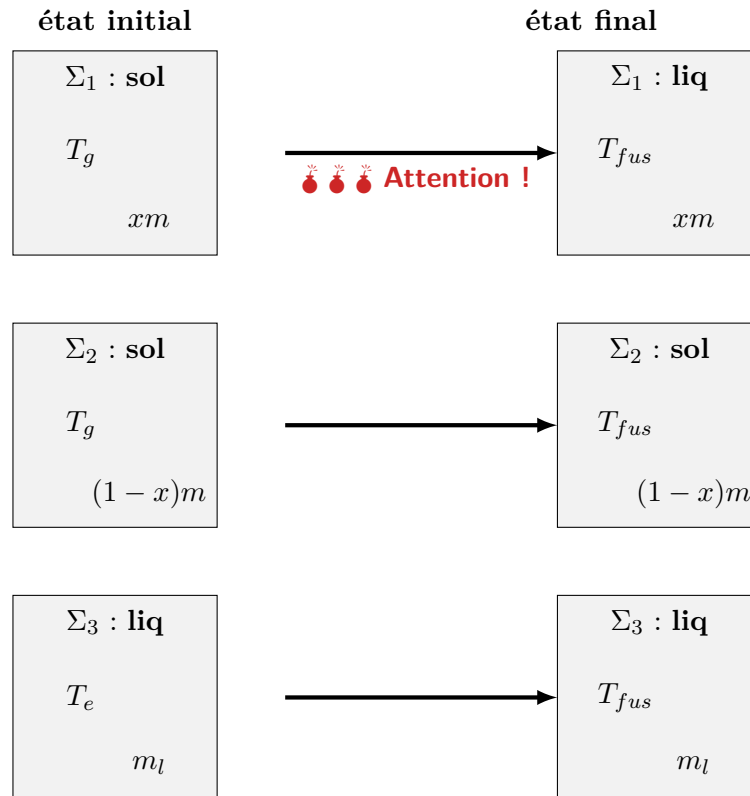
1. Une fraction x a fondu $\Rightarrow$ équilibre liquide-solide donc $T_f = T_{fus} = 0^\circ\text{C}$. Il faut chercher x !

$\Sigma = \{ :$

- $\triangleright \Sigma_1$: eau initialement sous forme de glace qui fond, masse $m_1 = xm$
- $\triangleright \Sigma_2$: eau initialement sous forme de glace qui ne fond pas, masse $m_2 = (1 - x)m$
- $\triangleright \Sigma_3$: eau initialement liquide, masse $m_l = 330\text{g}$ ($\sim V=330\text{mL}$)

$\}$

🔴🔴🔴 **Attention !** Désormais lorsqu'on étudie des transition de phase, il faut bien préciser la phase dans laquelle se trouve les différents composants.

**Variation d'enthalpie**

Par extensivité, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$, avec

- $\triangleright \Sigma_1$: 🔴🔴🔴 **Attention !** , il faut "découper" la transformation en trois étapes et estimer ΔH séparément pour chacune

- | | |
|--|------------------------------------|
| (a) la glace se réchauffe jusqu'à T_{fus} | (a) $xmc_g(T_{fus} - T_g)$ |
| (b) la glace fond à $T = T_{fus}$ | (b) xml_{fus} |
| (c) la glace fondue ($\sim$ liquide) se réchauffe jusqu'à T_f | (c) $xmc_l(T_{fus} - T_{fus}) = 0$ |

🔴🔴🔴 **Attention !** Dans la troisième étape l'eau est sous forme liquide (elle provient de la fonte du glaçon). Donc sa capacité thermique massique est c_l , celle de l'eau liquide, et non c_g , celle de l'eau solide!!

On peut alors sommer : $\Delta H_1 = xm(c_g(T_{fus} - T_g) + l_{fus})$

- $\triangleright \Sigma_2$: $\Delta H_2 = (1 - x)mc_g(T_f - T_g)$

- $\triangleright \Sigma_3$: $\Delta H_3 = m_lc_l(T_{fus} - T_e)$

Transfert thermique et travail utile : adiabatique $Q = 0$ et pas de dispositif électrique/mécanique $W' = 0$.

Premier Principe :

$$xm(c_g(T_{fus} - T_g) + l_{fus}) + (1 - x)mc_g(T_{fus} - T_g) + m_lc_l(T_{fus} - T_e) = 0$$

On peut alors obtenir x :

$$x = \frac{-mc_g(T_{fus} - T_g) + m_lc_l(T_e - T_{fus})}{ml_{fus}}$$

IMPORTANT : il faut ensuite vérifier que $0 < x < 1$. Ce n'est pas le cas ici, cet état est impossible. Tout le glaçon fond.

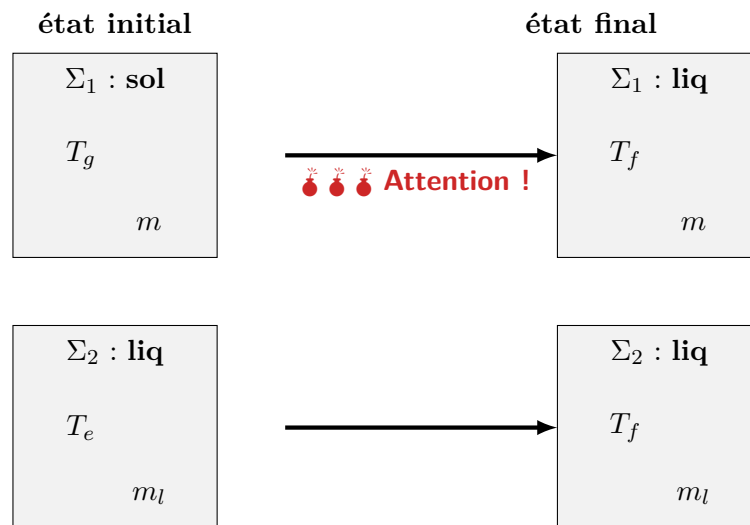
Remarque : On aurait pu décrire la situation en fusionnant Σ_1 et Σ_2 en décrivant la transformation comme

- ▷ tout le glaçon se réchauffe jusqu'à T_{fus} : $\Delta H = mc_g (T_{fus} - T_g)$
- ▷ une fraction x fond : $\Delta H = xml_{fus}$

2. **Tout le glaçon a fondu** $\Rightarrow$ il n'y a plus que de l'eau liquide à la fin mais T est inconnue. Il faut chercher T_f .

$\Sigma = \{ :$

- ▷ Σ_1 : eau initialement sous forme de glace qui fond, masse m
 - ▷ Σ_2 eau initialement liquide, masse $m_l = 330\text{g}$ ($\sim V=330\text{mL}$)
- }



Variation d'enthalpie

Par extensivité, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, avec

▷ Σ_1 : **Attention !**, il faut "découper" la transformation en trois étapes et estimer ΔH séparément pour chacune

- | | |
|--|----------------------------|
| (a) la glace se réchauffe jusqu'à T_{fus} | (a) $mc_g (T_{fus} - T_g)$ |
| (b) la glace fond à $T = T_{fus}$ | (b) ml_{fus} |
| (c) la glace fondue ($\sim$ liquide) se réchauffe jusqu'à T_f | (c) $mc_l (T_f - T_{fus})$ |

On peut alors sommer : $\Delta H_1 = m(c_g(T_{fus} - T_g) + l_{fus} + c_l(T_f - T_{fus}))$

▷ Σ_2 : $\Delta H_2 = m_l c_l (T_f - T_e)$

Transfert thermique et travail utile : adiabatique $Q = 0$ et pas de dispositif électrique/mécanique $W' = 0$.

Premier Principe :

$$m(c_g(T_{fus} - T_g) + l_{fus} + c_l(T_f - T_{fus})) + m_l c_l (T_f - T_e) = 0$$

On peut alors obtenir T_f :

$$T_f = \frac{-mc_g(T_{fus} - T_g) - ml_{fus} - c_l T_{fus} + m_l c_l T_e}{mc_l + m_l c_l}$$

Attention ! Température en **KELVIN** $\Rightarrow c_l T_{fus} \neq 0!!!!$

IMPORTANT : il faut ensuite vérifier que $T_f > T_{fus}$. C'est le cas ici.

2.2 Entropie de changement d'état

Propriété. Entropie de changement d'état

Le changement d'état d'un corps pur s'accompagne d'une variation de son entropie.

Une masse m d'un corps pur à la température T subit la transition de phase $1 \rightarrow 2$ à **température constante** T . L'entropie S du système varie alors de la quantité :

$$\Delta_{12}S = \frac{ml_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

On définit alors l'entropie massique de changement d'état à la température T par : $\Delta_{1 \rightarrow 2}s(T) = \frac{l_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$

☛☛☛ **Attention !** Ce n'est pas une entropie échangée, elle est à prendre en compte dans la variation $\Delta_{AB}S$ dans le Second Principe ($\sim$ à gauche).

Exemple 13 : On reprend l'exemple du glaçon qui fond : cette transformation est-elle réversible ?

On rappelle la variation d'entropie d'une phase condensée : $\Delta_{AB}S(T) = mc \ln \frac{T_B}{T_A}$

CORRECTION

On reprend le système précédemment étudié (dans le cas où tout le glaçon fond).

Variation d'entropie

Par extensivité $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$.

▷ Σ_1

Comme avant, pour estimer ΔS lorsqu'il y a une transition de phase on découpe la transformation en 3.

- | | |
|--|----------------------------------|
| ▷ la glace se réchauffe jusqu'à T_{fus} | ▷ $mc_g \ln \frac{T_{fus}}{T_g}$ |
| ▷ la glace fond à $T = T_{fus}$ | ▷ $m \frac{l_{fus}}{T_{fus}}$ |
| ▷ la glace fondue ($\sim$ liquide) se réchauffe jusqu'à T_f | ▷ $mc_l \ln \frac{T_f}{T_{fus}}$ |

On a alors $\Delta S_1 = mc_g \ln \frac{T_{fus}}{T_g} + m \frac{l_{fus}}{T_{fus}} + mc_l \ln \frac{T_f}{T_{fus}}$

▷ Σ_2 : $\Delta S_2 = m_l c_l \ln \frac{T_f}{T_e}$.

Finalement $\Delta S = mc_g \ln \frac{T_{fus}}{T_g} + m \frac{l_{fus}}{T_{fus}} + mc_l \ln \frac{T_f}{T_{fus}} + m_l c_l \ln \frac{T_f}{T_e}$

Entropie échangée : adiabatique donc $S^e = 0$

Second Principe $\Delta S = S^c$ donc :

$$S_c = mc_g \ln \frac{T_{fus}}{T_g} + m \frac{l_{fus}}{T_{fus}} + mc_l \ln \frac{T_f}{T_{fus}} + m_l c_l \ln \frac{T_f}{T_e}$$

On trouve $S^c > 0$: la transformation est irréversible.

Il n'y a pas de formules, il n'y a que des méthodes.



Condensation de l'eau et calorimétrie

Lycée Louis Thuillier - Physique-Chimie - PCSIB

Condensation de l'eau dans un piège

1. Par définition $H = \frac{P_v}{P_{sat}(T)}$, avec P_v la pression partielle en vapeur d'eau. Si $H > 1$, cela signifie que la pression partielle de l'eau est supérieure à la pression de vapeur saturante. Il y a alors condensation, l'eau vapeur se transforme en eau liquide. La pression partielle diminue alors jusqu'à ce que H soit de nouveau inférieure à 1.

2. On a $P_v = HP_{sat}(T)$. A T_0 on lit $P_{sat}(T_0) = 2300\text{Pa}$ donc $P_v = 920\text{Pa}$.
Via la loi des gaz parfaits on trouve $n_v = P_v V / RT_0 = 15\text{mol}$ d'eau, ce qui correspond à une masse d'eau $m_v = n_v M = 271\text{g}$

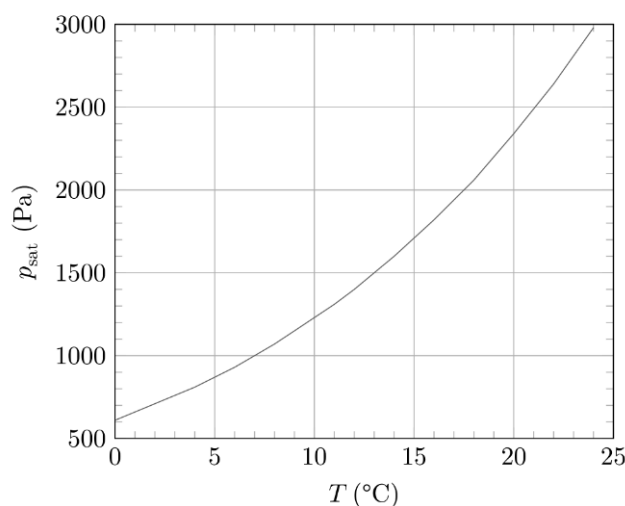
3. Lorsque la pièce est saturée en eau, $P_v = P_{sat}(T)$. On peut alors en déduire la quantité de matière d'eau sous forme de vapeur :

$$n_v = P_{sat}(T_0)V/RT_0 = 38\text{mol soit } m = 680\text{g}$$

Il faut donc faire évaporer $680 - 271 = 409\text{g}$ d'eau, soit 409mL .

Une fois la pièce saturée en eau, on coupe le chauffage et la température retombe à 15°C .

4.



5. Comme la température a diminué, la pression de vapeur saturante a diminué ($P_{sat}(T_1 = 15^\circ\text{C}) = 1700\text{Pa}$). Or la pression en vapeur d'eau est alors

$$P_v = n_v RT_1 / V = 2260\text{Pa} \text{ donc } P_v > P_{sat}(T) \Rightarrow \text{de l'eau se condense}$$

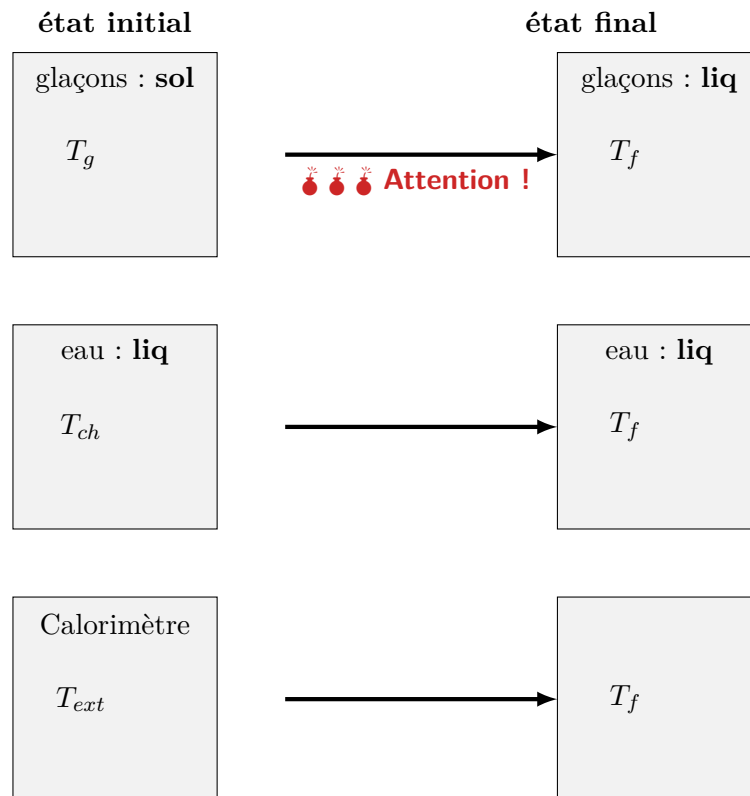
Il y a condensation jusqu'à ce que la pression en vapeur d'eau soit égale à P_{sat} . Finalement il y a alors

$$n'_v = P_{sat}(T_1 = 15^\circ\text{C})V/RT_1 = 28,4\text{mol d'eau sous forme de vapeur}$$

donc $38 - 28,4 = 9,6\text{mol}$ d'eau s'est condensée, soit une masse de 173g ce qui donne un volume $V_1 = 173\text{mL}$.

Mesure de l'enthalpie massique de transition de phase

1. $\Sigma = \{\text{calorimètre} + \text{eau liquide} + \text{glaçons}\}$. Le système ainsi défini n'échange ni transfert thermique (parois adiabatique du calorimètre) ni travail (dispositif électrique). Son enthalpie ne varie donc pas $\Delta H = 0$.



2. On découpe la transformation :

- | | |
|---|--------------------------------|
| (a) les glaçons se réchauffe jusqu'à T_{fus} | (a) $3m_g c_g (T_{fus} - T_g)$ |
| (b) les glaçons fondent à $T = T_{fus}$ | (b) $3m_g l_{fus}$ |
| (c) les glaçons fondue ($\sim$ liquide) se réchauffe jusqu'à T_f | (c) $3m_g c_l (T_f - T_{fus})$ |

Finalement :

$$\Delta H_g = 3m_g c_g (273,15 - T_g) + 3m_g h_{fus}(0^\circ\text{C}) + 3m_g c_l (T_f - T_{fus})$$

3. $\triangleright$ eau liquide : $\Delta H = m_e c_l (T_f - T_{ch})$

- $\triangleright$ calorimètre : $\Delta H = C (T_f - T_{ext})$

Le système étant isolé ($Q = 0$ et $W = 0$) on trouve alors

$$3m_g c_g (273,15 - T_g) + 3m_g h_{fus}(0^\circ\text{C}) + 3m_g c_l (T_f - T_{fus}) + C (T_f - T_{ext}) + m_e c_l (T_f - T_{ch}) = 0$$

4. On a alors :

$$h_{fus}(0^\circ\text{C}) = \frac{1}{3m_g} (m_e c_l (T_{ch} - T_f) - 3m_g c_g (273,15 - T_g) - 3m_g c_l (T_f - T_{fus}) - C (T_f - T_{ext}))$$



Condensation de l'eau et calorimétrie

Lycée Louis Thuillier - Physique-Chimie - PCSIB

Condensation de l'eau dans un piège

1. Par définition $H = \frac{P_v}{P_{sat}(T)}$, avec P_v la pression partielle en vapeur d'eau. Si $H > 1$, cela signifie que la pression partielle de l'eau est supérieure à la pression de vapeur saturante. Il y a alors condensation, l'eau vapeur se transforme en eau liquide. La pression partielle diminue alors jusqu'à ce que H soit de nouveau inférieure à 1.

2. On a $P_v = HP_{sat}(T)$. A T_0 on lit $P_{sat}(T_0) = 2300\text{Pa}$ donc $P_v = 920\text{Pa}$.
Via la loi des gaz parfaits on trouve $n_v = P_v V / RT_0 = 15\text{mol}$ d'eau, ce qui correspond à une masse d'eau $m_v = n_v M = 271\text{g}$

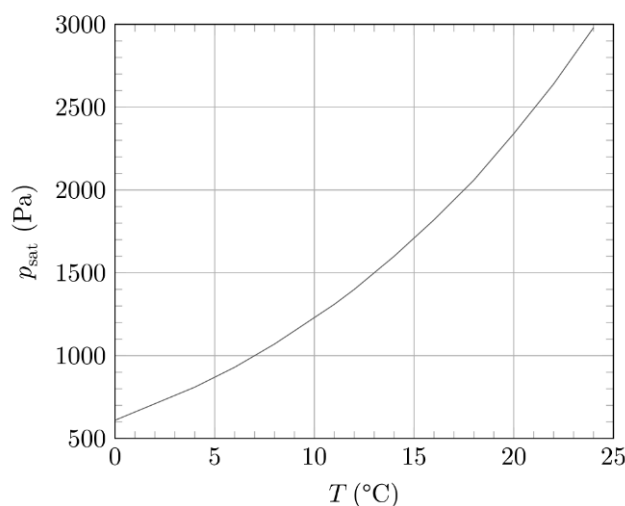
3. Lorsque la pièce est saturée en eau, $P_v = P_{sat}(T)$. On peut alors en déduire la quantité de matière d'eau sous forme de vapeur :

$$n_v = P_{sat}(T_0)V/RT_0 = 38\text{mol soit } m = 680\text{g}$$

Il faut donc faire évaporer $680 - 271 = 409\text{g}$ d'eau, soit 409mL .

Une fois la pièce saturée en eau, on coupe le chauffage et la température retombe à 15°C .

4.



5. Comme la température a diminué, la pression de vapeur saturante a diminué ($P_{sat}(T_1 = 15^\circ\text{C}) = 1700\text{Pa}$). Or la pression en vapeur d'eau est alors

$$P_v = n_v RT_1 / V = 2260\text{Pa} \text{ donc } P_v > P_{sat}(T) \Rightarrow \text{de l'eau se condense}$$

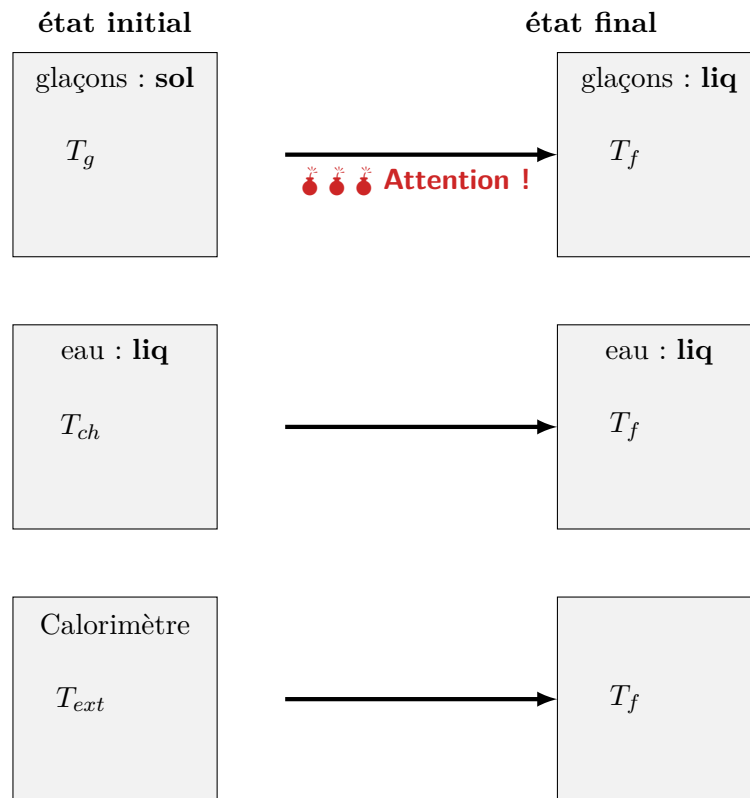
Il y a condensation jusqu'à ce que la pression en vapeur d'eau soit égale à P_{sat} . Finalement il y a alors

$$n'_v = P_{sat}(T_1 = 15^\circ\text{C})V/RT_1 = 28,4\text{mol d'eau sous forme de vapeur}$$

donc $38 - 28,4 = 9,6\text{mol}$ d'eau s'est condensée, soit une masse de 173g ce qui donne un volume $V_1 = 173\text{mL}$.

Mesure de l'enthalpie massique de transition de phase

1. $\Sigma = \{\text{calorimètre} + \text{eau liquide} + \text{glaçons}\}$. Le système ainsi défini n'échange ni transfert thermique (parois adiabatique du calorimètre) ni travail (dispositif électrique). Son enthalpie ne varie donc pas $\Delta H = 0$.



2. On découpe la transformation :

- | | |
|---|--------------------------------|
| (a) les glaçons se réchauffe jusqu'à T_{fus} | (a) $3m_g c_g (T_{fus} - T_g)$ |
| (b) les glaçons fondent à $T = T_{fus}$ | (b) $3m_g l_{fus}$ |
| (c) les glaçons fondue ($\sim$ liquide) se réchauffe jusqu'à T_f | (c) $3m_g c_l (T_f - T_{fus})$ |

Finalement :

$$\Delta H_g = 3m_g c_g (273,15 - T_g) + 3m_g h_{fus}(0^\circ\text{C}) + 3m_g c_l (T_f - T_{fus})$$

3. $\triangleright$ eau liquide : $\Delta H = m_e c_l (T_f - T_{ch})$
 $\triangleright$ calorimètre : $\Delta H = C (T_f - T_{ext})$

Le système étant isolé ($Q = 0$ et $W = 0$) on trouve alors

$$3m_g c_g (273,15 - T_g) + 3m_g h_{fus}(0^\circ\text{C}) + 3m_g c_l (T_f - T_{fus}) + C (T_f - T_{ext}) + m_e c_l (T_f - T_{ch}) = 0$$

4. On a alors :

$$h_{fus}(0^\circ\text{C}) = \frac{1}{3m_g} (m_e c_l (T_{ch} - T_f) - 3m_g c_g (273,15 - T_g) - 3m_g c_l (T_f - T_{fus}) - C (T_f - T_{ext}))$$



Cycle avec transition de phase

Lycée Louis Thuillier - Physique - PCSIB

On introduit dans un piston de volume V une masse $n = 3$ mole d'eau. Le système ne reçoit alors pour seul travail que celui des forces de pressions. Dans l'état initial A , l'eau est uniquement sous forme de vapeur à température $T_1 = 20^\circ\text{C}$ et à pression $P = P_{\text{sat}}(T_1)$.

Données : $R = 8,314\text{J/K/mol}$; $P_{\text{sat}}(T_1) = 2350\text{Pa}$; $P_{\text{sat}}(T_2) = 1,0\text{bar}$; $l_{\text{vap}}(T_2) = 2,26 \cdot 10^3\text{kJ/kg}$; $c_l = 4,2\text{kJ/K/kg}$; $\gamma = 1,3$; $M_{\text{eau}} = 18\text{g/mol}$;

Enthalpie de transition de phase à différentes températures

1. Placer (*pas forcément à l'échelle*) les deux isothermes T_1 et $T_2 = 100^\circ\text{C}$ sur le diagramme de Clapeyron en annexe.
2. Placer l'état A sur le diagramme de Clapeyron. Comment se nomme un tel système ?

On réalise les transformations suivantes :

- ▷ on comprime le système de façon isotherme jusqu'à un état de liquide saturant (*état B*).
 - ▷ on chauffe ensuite le système jusqu'à une température $T_2 = 100^\circ\text{C}$ tout en le laissant sous forme de liquide saturant (*état C*).
 - ▷ on évapore ensuite l'entièreté de l'eau liquide de façon isotherme à pression constante (*état D*).
 - ▷ on retourne à l'état A via une détente isobare jusqu'à un état (i), suivi d'une détente adiabatique réversible jusqu'à l'état A .
3. Placer les états B , C et D sur le diagramme de Clapeyron. Représenter les transformations $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ et $C \rightarrow D$.
 4. Estimer les variations d'enthalpie au cours des 4 transformations en fonction des données du problème et $l_{\text{vap}}(T_1)$.
 5. Que vaut la variation d'enthalpie du système sur un cycle ? Montrer alors :

$$l_{\text{vap}}(T_1) = l_{\text{vap}}(T_2) - \left(c_l - \frac{\gamma R}{M_{\text{eau}}(\gamma - 1)} \right) (T_1 - T_2)$$

Faire l'application numérique.

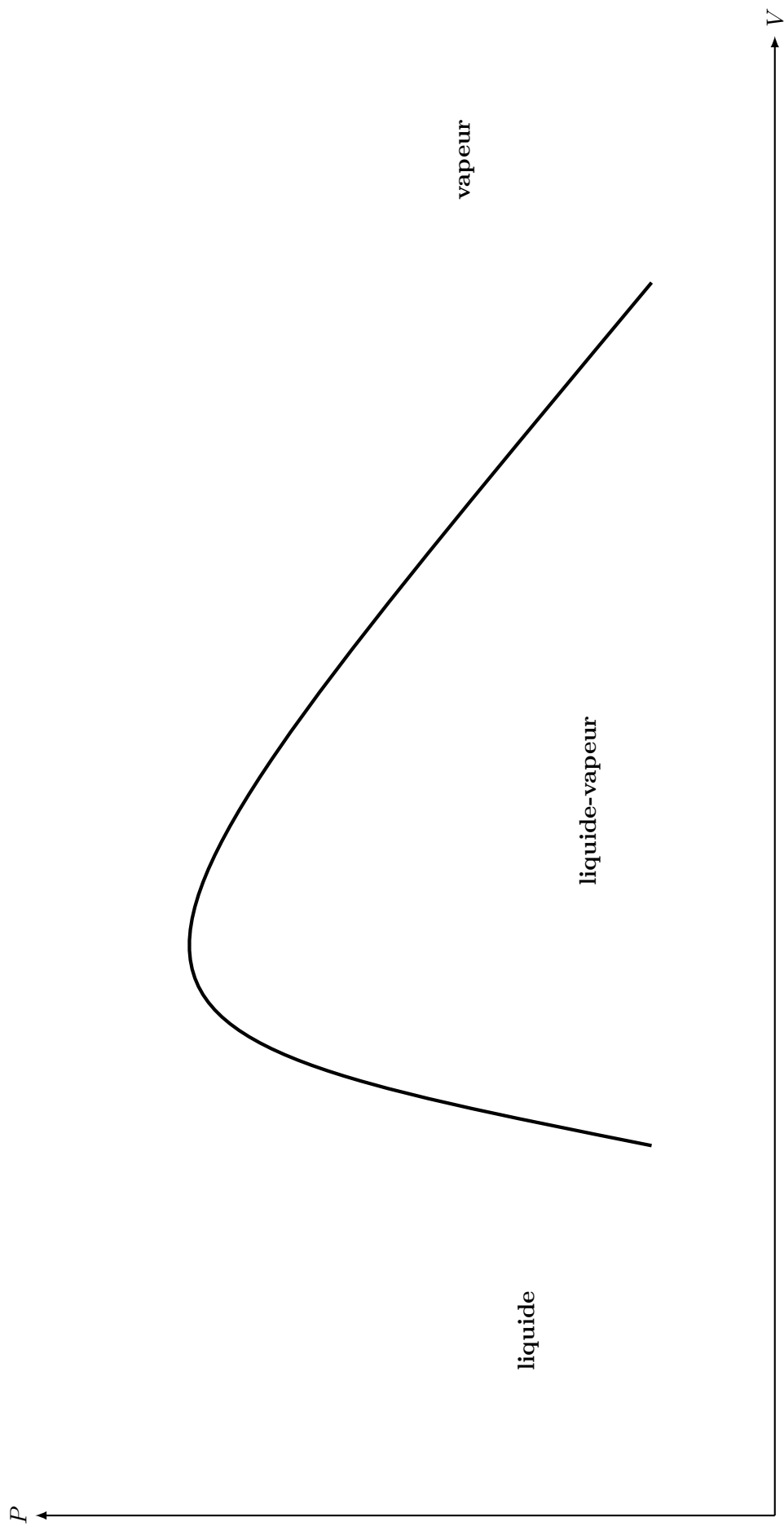
Travail et transferts thermiques reçus sur le cycle

6. Exprimer les transferts thermiques reçus lors des transformations $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ et $C \rightarrow D$ en fonction des températures T_1 et T_2 , n , R , γ et M_{eau} .
- 7.(a) Représenter la transformation $D \rightarrow A$ sur le diagramme de Clapeyron.
(b) Exprimer le transfert thermique reçu par le système lors de la transformation $D \rightarrow A$.

On admettra que les transferts thermiques échangés avec

- ▷ la source chaude : $Q_c = Q_{B \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow D} + Q_{D \rightarrow A}$
- ▷ la source froide : $Q_f = Q_{A \rightarrow B}$

8. Faire les applications numériques de Q_c et Q_f . Discuter leur signe et le sens des échanges thermiques réalisés.
9. Estimer le travail reçu par le système sur un cycle. Discuter son signe et faire l'application numérique.
10. En déduire le rendement η du cycle moteur : $\eta = -W/Q_c$.



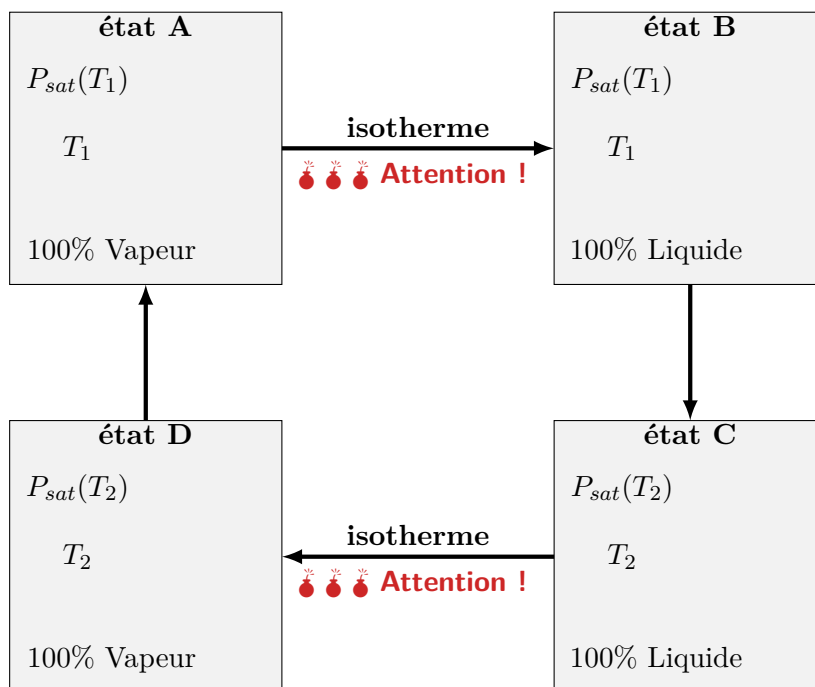


Cycle avec transition de phase

Lycée Louis Thuillier - Physique - PCSIB

Enthalpie de transition de phase à différentes températures

Avant toute chose, on prend le temps de bien représenté les états avec leurs variables thermodynamiques!!!



1. Cf graphe
2. Cf graphe
3. Cf graphe

4. ▷ Transformation $A \rightarrow B$: 3mol d'eau vapeur se condense à $T = T_1$:

$$\Delta_{AB}H = -ml_{vap}(T_1) = -nM_{eau}l_{vap}(T_1)$$

- ▷ Transformation $B \rightarrow C$: 3mol d'eau liquide se réchauffe de T_1 à T_2 :

$$\Delta_{BC}H = mc_l(T_2 - T_1) = nM_{eau}c_l(T_2 - T_1)$$

- ▷ Transformation $C \rightarrow D$: 3mol d'eau liquide s'évapore à $T = T_2$:

$$\Delta_{CD}H = ml_{vap}(T_2) = nM_{eau}l_{vap}(T_2)$$

- ▷ Transformation $D \rightarrow A$: 3mol d'eau vapeur se refroidit de T_2 à T_1 :

$$\Delta_{DA}H = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2)$$

5. La variation d'enthalpie sur un cycle est $\Delta H_{cycle} = H_A - H_A = 0$ puisque l'état initial et final sont les mêmes. On a donc :

$$-nM_{eau}l_{vap}(T_1) + nM_{eau}c_l(T_2 - T_1) + nM_{eau}l_{vap}(T_2) + \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = 0$$

Soit :

$$l_{vap}(T_1) = l_{vap}(T_2) - \left(c_l - \frac{\gamma R}{M_{eau}(\gamma - 1)} \right) (T_1 - T_2)$$

Travail et transferts thermiques reçus sur le cycle

6. On applique le **PP** pour ces 3 transformations. Chacune d'entre elle, il n'y a pas d'autre travail utile.

Donc :

$$\begin{aligned} \triangleright Q_{A \rightarrow B} &= \Delta_{AB}H = -nM_{eau}l_{vap}(T_1) \\ \triangleright Q_{B \rightarrow C} &= \Delta_{BC}H = nM_{eau}c_l(T_2 - T_1) \\ \triangleright Q_{C \rightarrow D} &= \Delta_{CD}H = nM_{eau}l_{vap}(T_2) \end{aligned}$$

- 7.(a) Cf graphe

- (b) On découpe le transfert thermique en deux : $Q_{D \rightarrow A} = Q_{D \rightarrow (i)} + \underbrace{Q_{(i) \rightarrow A}}_{=0}$.

PP sur $D \rightarrow (i)$ qui est isobare : $Q_{D \rightarrow (i)} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_{(i)} - T_2)$.

$(i) \rightarrow A$ est adiabatique réversible $\Rightarrow$ LAPLACE! On prend le couple (T, V) : $PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P(T/P)^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}$

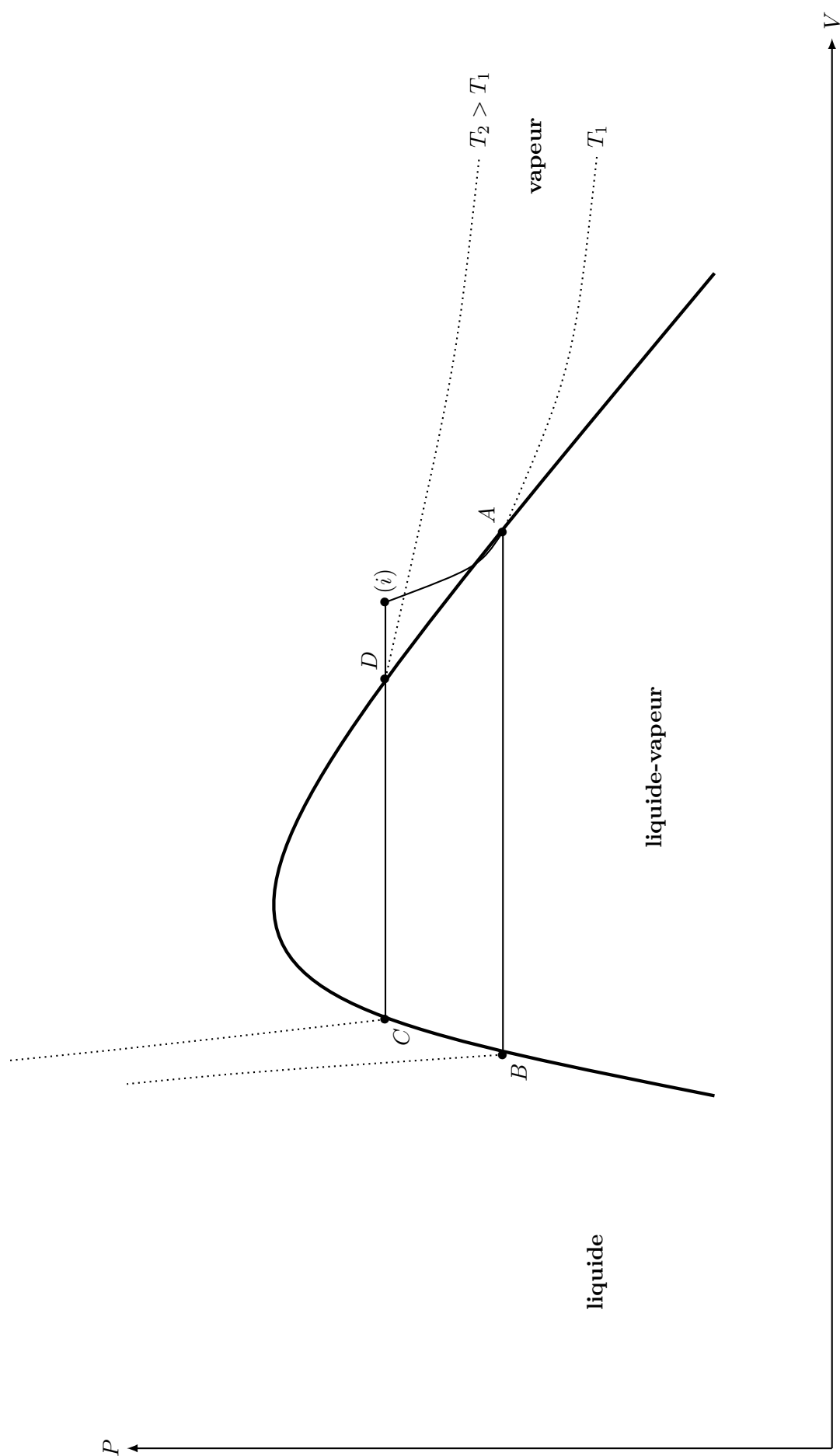
$$P_{sat}^{1-\gamma}(T_2) T_{(i)}^\gamma = P_{sat}(T_1)^{1-\gamma} T_1^\gamma \Rightarrow T_{(i)} = \left(\frac{P_{sat}(T_1)}{P_{sat}(T_2)} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} T_1$$

$$Q_{(i) \rightarrow A} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{P_{sat}(T_1)}{P_{sat}(T_2)} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} T_1 - T_2 \right)$$

On admettra que les transferts thermiques échangés avec

- $\triangleright$ la source chaude : $Q_c = Q_{B \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow D}$
- $\triangleright$ la source froide : $Q_f = Q_{A \rightarrow B} + Q_{D \rightarrow A}$

8. On trouve $Q_c = 53,2 \text{ kJ}$ et $Q_f = -9,62 \text{ kJ}$. On remarque alors que le système reçoit de l'énergie au contact de la source chaude et en cède à la source froide. C'est un moteur.
9. **PP** sur un cycle : $\Delta_{\text{cycle}} U = W + Q_c + Q_f = 0$ donc $W = -Q_c - Q_f = -43,6 \text{ kJ}$. On trouve un travail négatif, c'est bien un moteur.
10. Le rendement est $\eta = 81\%$.



Données :

- ▷ capacité thermique de la glace : $c_g = 2,06 \text{ kJ/K/kg}$
- ▷ coefficient adiabatique de l'eau vapeur $\gamma = 1,33$
- ▷ enthalpie massique de fusion de la glace à 0°C : $l_{fus}(0^\circ\text{C}) = 334 \text{ kJ/kg}$
- ▷ enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 1bar : $T_{vap} = 100^\circ\text{C}$ et $l_{vap}(100^\circ\text{C}) = 2260 \text{ kJ/kg}$

Exercice 1 - Calorimétrie et transition de phase :

Dans un calorimètre de capacité thermique $C = 230 \text{ J/K}$ à température ambiante $T_{ext} = 20^\circ\text{C}$, on place initialement une masse $m_e = 200 \text{ g}$ d'eau liquide à $T = 50^\circ$. On introduit alors une masse $m_g = 50 \text{ g}$ de glace à la température $T_g = -10^\circ\text{C}$. On constate à la fin que la glace a entièrement fondu et que la température finale est $T_f = 29,7^\circ\text{C}$.

1. En déduire la valeur d'enthalpie de fusion de la glace à $T = 0^\circ\text{C}$.
2. Faut-il fournir plus d'énergie pour faire fondre un kilogramme de glace ou pour augmenter la température de 1 litre d'eau de 100 degrés ?

Exercice 2 - Transition à pression constante :

On considère un système composé initialement d'un kilogramme d'eau solide à $T_A = -10^\circ\text{C}$ à laquelle on apporte un transfert thermique à pression atmosphérique constante. On maintient le transfert thermique jusqu'à un état final où l'eau est sous forme vapeur à $T_B = 110^\circ\text{C}$.

1. Représenter la transformation dans un diagramme (P, T) . On fera apparaître les différentes étapes de la transformation
2. Représenter la phase eau liquide $\rightarrow$ eau vapeur dans un diagramme de Clapeyron massique (P, v) .
3. Calculer le transfert thermique total $Q_{A \rightarrow B}$.
4. Tracer la courbe de température en fonction du transfert thermique apporté.
On précisera les abscisses et les ordonnées des points de rupture de pente.

Exercice 3 - Transition à température constante :

On considère un système constitué initialement d'un kilogramme d'eau vapeur à la pression $P_A = 0,4 \text{ bar}$ dans un compartiment au contact d'un thermostat à la température $T_0 = 100^\circ\text{C}$. On appuie très lentement jusqu'à atteindre un état à la pression $P_B = 10 \text{ bar}$.

On considérera l'eau liquide comme incompressible : le volume est fixe.

1. Placer les points P et T sur un diagramme (P, T) .
Observera-t-on au cours de l'expérience une transition de phase ? Si oui à quelle valeur de pression ?
2. Représenter la transformation dans un diagramme de Clapeyron (P, V) .
On précisera la composition du mélange pour les 3 étapes de l'expérience ainsi que l'abscisse des points
3. Calculer le travail massique pour les 3 étapes de l'expérience (on négligera le volume massique de l'eau devant celui de la vapeur).
4. Tracer la courbe de pression en fonction du travail apporté.

Exercice 4 - Compression de l'air humide :

Un récipient de volume $V_0 = 2 \text{ L}$ contient de l'air sec à la température $T_0 = 303 \text{ K}$ et sous la pression $P_0 = 1,013 \text{ bar}$. On introduit dans l'enceinte, à volume constant, une quantité de vapeur d'eau à la même température jusqu'à ce que la pression atteigne $P_1 = 1,040 \text{ bar}$. On effectue alors une compression isotherme qui amène le volume du mélange à $V_2 = 1 \text{ L}$. L'air et la vapeur d'eau sont assimilés à des gaz parfaits. On donne $P_{sat}(T = 303 \text{ K}) = 4132 \text{ Pa}$.

1. Quelles sont les pressions partielles de l'air et de l'eau dans l'état initial ? En déduire la quantité de matière d'eau dans le système.
2. Donner la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'état final. En la masse d'eau liquide dans l'état final.

$$P_{\text{eau}} = P_{\text{sat}}, P_{\text{air}} = 2,026 \text{ bar}, P_{\text{tot}} = 2,067 \text{ bar}, m_{\text{liq}} = 6,9 \text{ mg}$$

Exercice 5 - Stockage de l'hélium liquide :

L'hélium à très basse température possède de nombreuses utilités scientifiques (refroidissement de LASER, liquide frigorifique, ...) Il est donc nécessaire de savoir le stocker sous forme liquide. On considère de l'hélium, en équilibre liquide-vapeur, stocké dans un récipient de stockage fermé, dont on considèrera les parois comme quasiment calorifugées.

1. La relation de Clapeyron relie la pression de changement d'état à l'enthalpie de changement d'état :

$$\frac{dP_{\text{vap}}}{dT} = \frac{l_{\text{vap}}}{(v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}})T}$$

- (a) En comparant les volumes massiques de la phase vapeur et de la phase liquide, simplifier la relation de Clapeyron.
- (b) Exprimer la relation de Clapeyron à l'aide des grandeurs molaires.
- (c) Exprimer $P_{\text{vap}}(T)$ pour l'hélium. On donne $L_{\text{vap},m} = 88 \text{ J.mol}^{-1}$ indépendante de T , $P_{\text{vap}}(T_0) = P_0$ à $T_0 = 4.2 \text{ K}$

🔥🔥🔥 **Attention !** v_v et donc $V_{\text{vap},m}$ dépendent de la température!!

2. Les parois du récipient n'étant pas parfaitement calorifugées, des transferts thermiques depuis l'extérieur à la température T_a sont possibles. On les modélise par :

$$\delta Q = \frac{T_a - T}{R_{th}} dt$$

où R_{th} est la résistance thermique du récipient.

- (a) Décrire qualitativement les effets de ces transferts thermiques sur le système.
- (b) Exprimer la quantité dn_{vap} de vapeur d'hélium qui se vaporise durant un temps infinitésimal dt .
- (c) Que se passe-t-il si on ne fait rien ?

Pour se prémunir, le récipient de stockage est relié à une pompe qui extrait le surplus de vapeur et le relâche dans l'atmosphère. On admettra que la pression de la vapeur libérée est la même que celle du récipient mais que sa température est $T_a = 300 \text{ K}$.

On mesure en sortie de pompe un débit volumique $D_V = 30 \text{ L.s}^{-1}$: en une seconde, la pompe libère dans l'atmosphère un volume de 30L d'hélium vapeur à la température T_a .

- 3.(a) Exprimer la quantité d'hélium dn_{ppe} extrait par la pompe pendant dt .
- (b) En régime permanent dn_{vap} et dn_{ppe} sont égaux. En déduire une équation dont la température T à l'intérieur du récipient est solution.

Une résolution numérique permet de donner T en régime permanent : $T = 1.5 \text{ K}$.

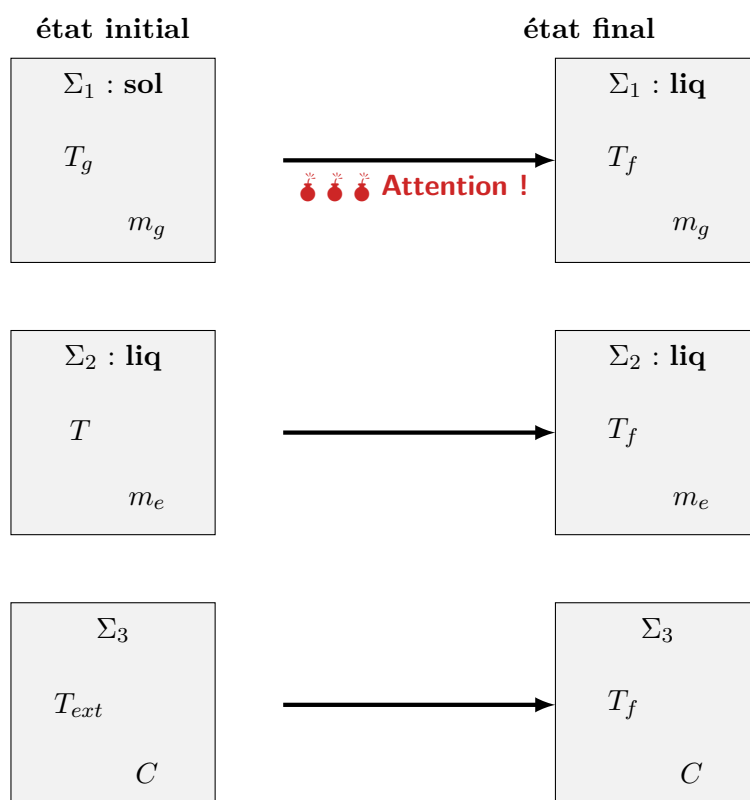
- (c) En déduire la pression à l'intérieur de l'enceinte.

Exercice 1 - Calorimétrie et transition de phase :

C'est la même situation que l'exemple du glaçon dans le verre d'eau du cours !! Il faut bien présenter et être propre ...

1. $\Sigma = \{ :$

- ▷ Σ_1 : eau initialement sous forme de glace qui fond, masse m_g
 - ▷ Σ_2 : eau initialement liquide m_e
 - ▷ Σ_3 : intérieur du calorimètre
- }



Premier Principe

- ▷ Variation de l'enthalpie :
extensivité $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

Σ_1 : ⚡ ⚡ ⚡ **Attention !** transition de phase, on coupe en 3 !!
 (a) $m_g c_g (T_{fus} - T_g)$
 (b) $m_g l_{fus}$

(a) la glace se réchauffe jusqu'à T_{fus}
 (c) $m_g c_l (T_f - T_{fus})$

(b) la glace fond à $T = T_{fus}$

(c) la glace fondue ($\sim$ liquide) se réchauffe jusqu'à T_f

$$\Sigma_2 : \Delta H_2 = m_e c_l (T_f - T)$$

$$\Sigma_3 : \Delta H_3 = C (T_f - T_{ext}).$$

- ▷ Travail utile et transfert thermique : $W' = 0$ et $Q = 0$ car dans un calorimètre (pas de résistance chauffante).

▷ **PP** :

$$m_g c_g (T_{fus} - T_g) + m_g l_{fus} + m_g c_l (T_f - T_{fus}) + m_e c_l (T_f - T) + C (T_f - T_{ext}) = 0$$

C'est un bon réflexe de compter les termes dans le PP : 3 pour Σ_1 , 1 pour Σ_2 et 1 pour Σ_3 : 5 termes !
On trouve :

$$l_{fus} = \frac{1}{m_g} (m_e c_l (T - T_f) - m_g c_l (T_f - T_{fus}) - m_g c_g (T_{fus} - T_g) - C (T_f - T_{ext}))$$

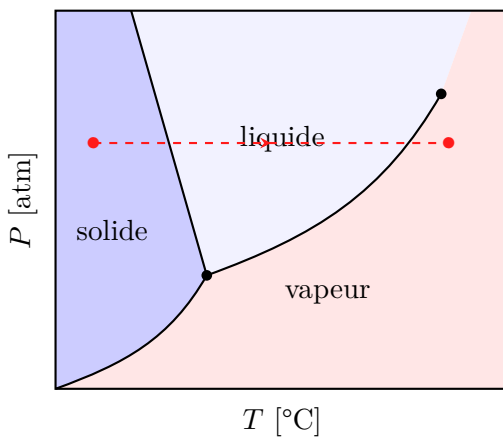
2. Pour répondre à cette question, on compare la variation d'enthalpie liée à ces deux transformations :

- ▷ faire fondre un kilogramme de glace : $\Delta H = m l_{fus}$, avec $m = 1\text{kg}$
▷ augmenter la température de 1 litre d'eau de 100 degrés : $\Delta H = m c_l \Delta T$, avec $\Delta T = 100\text{K}$

On trouve deux ordres de grandeurs similaires.

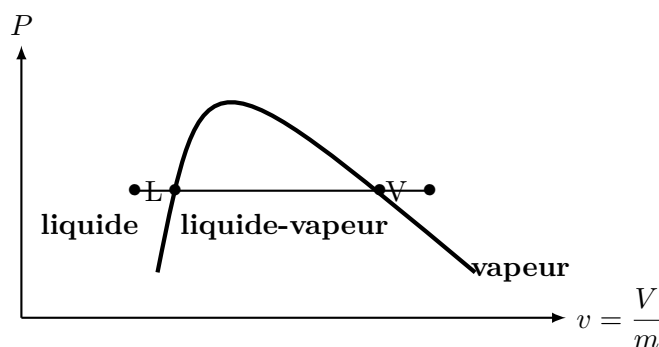
Exercice 2 - Transition à pression constante :

1.



- ▷ (i) dans la zone *solide*, la glace se réchauffe jusqu'à 0°C
▷ (ii) sur la courbe de transition *sol-liq*, la glace fond à $T_{fus} = 0^\circ\text{C}$
▷ (iii) dans la zone *liquide*, l'eau liquide se réchauffe jusqu'à 100°C
▷ (iv) sur la courbe de transition *liq-gaz*, l'eau s'évapore à $T_{eb} = 100^\circ\text{C}$
▷ (v) dans la zone *gaz*, l'eau vapeur se réchauffe jusqu'à 110°C

2. On est à pression constante : droite horizontale

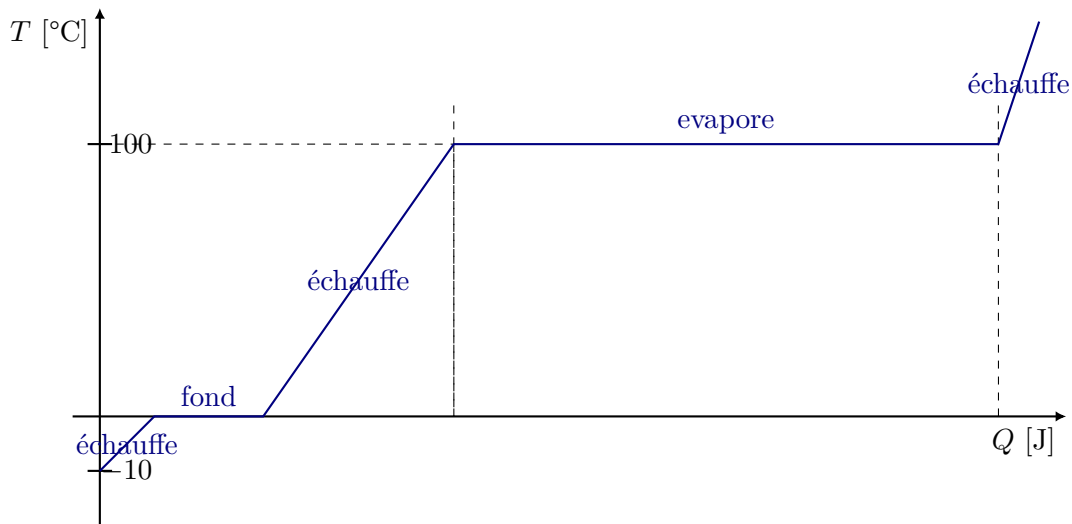


3. Pour chacune des étapes, on peut appliquer le **Premier Principe** pour trouver le transfert thermique. A chaque fois, il sera égale à la variation d'enthalpie.

- ▷ (i) $Q_i = \Delta H = m c_g (T_{fus} - T_A)$
▷ (ii) $Q_{ii} = \Delta H = m l_{fus} (T_{fus})$
▷ (iii) $Q_{iii} = \Delta H = m c_l (T_{eb} - T_{fus})$
▷ (iv) $Q_{iv} = \Delta H = m l_{vap} (T_{eb})$
▷ (v) $Q_v = \Delta H = \frac{m \gamma R}{M \gamma - 1} (T_B - T_{eb})$

Le transfert thermique total $Q_{A \rightarrow B}$ est la somme de chacun.

4.

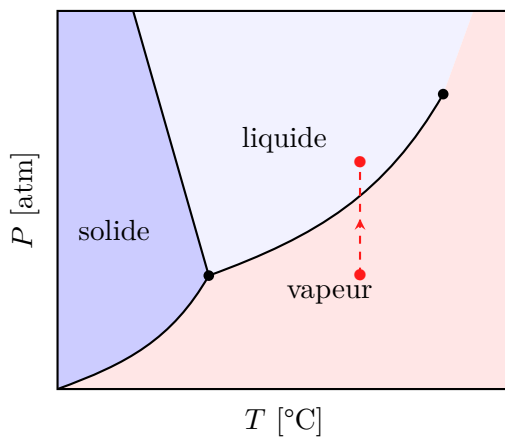


de pente, on a les abscisses : Q_i , $Q_i + Q_{ii}$, $Q_i + Q_{ii} + Q_{iii}$, ...

A chaque rupture

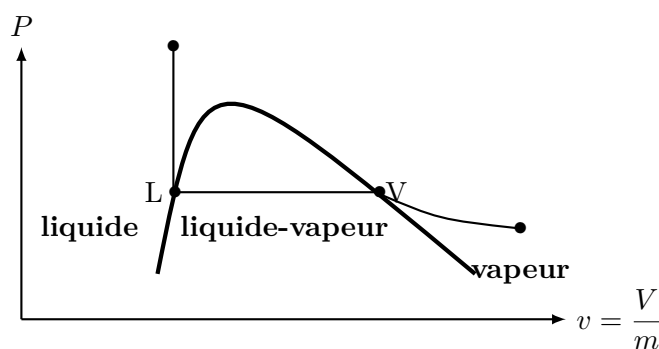
Exercice 3 - Transition à température constante :

1.



- ▷ (i) dans la zone *vapeur*, la pression de l'eau vapeur augmente jusqu'à 1bar
- ▷ (ii) sur la courbe de transition *liq - gaz*, l'eau vapeur condense à $T = 100^\circ$ sous une pression de 1bar. Il y a transition de phase.
- ▷ (iii) dans la zone *liquide*, la pression augmente jusqu'à 10bar

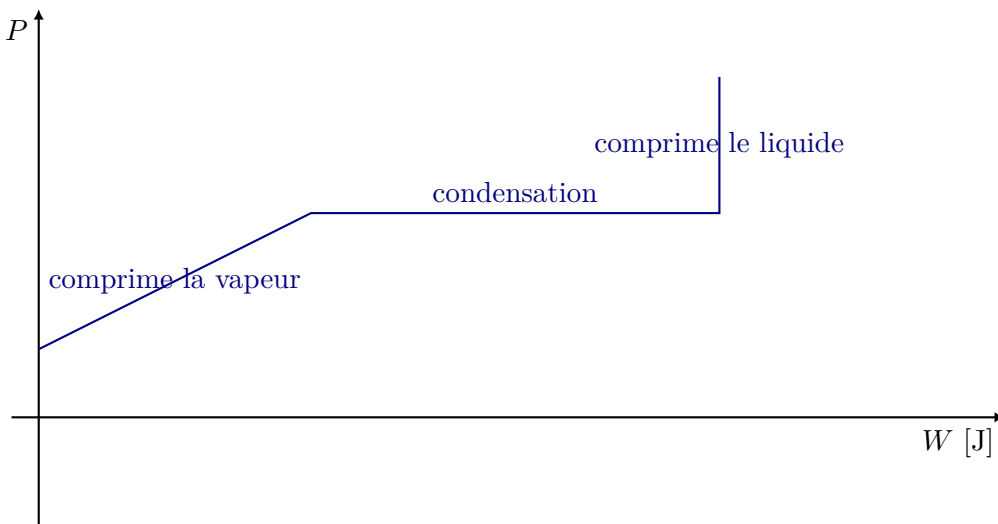
2. On parcourt une isotherme d'Andrew de la vapeur au liquide en diminuant le volume.



3. 🍷🍷🍷 Attention ! Subtilités à comprendre !!

- ▷ phase (i) : on comprime un gaz de façon isotherme de $V_i = mRT_0/MP_A = 4,3\text{m}^3$ (volume à $P = 0,4\text{bar}$) à $V_f = mRT_0/MP_0 = 1,7\text{m}^3$ (volume à $P = 1\text{bar}$)
compression isotherme $\Rightarrow$ on calcule W avec $W = \int \delta W = -nRT_0 \ln V_f/V_i$.
- ▷ phase (ii) : on comprime un gaz de façon isobare (puisque la pression est fixée à P_0 lors de la transition de phase) en balayant un volume $\Delta V = 1,7\text{m}^3 - 1\text{L} \simeq 1,7\text{m}^3$
compression isobare $\Rightarrow$ on calcule W avec $W = \int \delta W = -P_0 \Delta V$.
- ▷ phase (iii) : l'eau est incompressible donc son volume ne varie pas : transformation isochore $W = 0$.

4.



Exercice 4 - Compression de l'air humide :

- Comme, lorsqu'on ajoute l'eau initialement, on ne varie ni le volume ni la quantité d'air, la pression partielle de l'air est constante égale à P_0 . Donc la pression partielle de l'eau "complète" la pression totale $P_{eau} = 1,040 - 1,013 = 0,027\text{bar}$. Cela correspond à $n_0 = P_{eau}V_0/RT_0 = 2,15 \cdot 10^{-3}\text{mol}$.
- On a deux équilibres possibles : soit air + vapeur soit air + équilibre liquide-vapeur

Que de la vapeur

$$\Rightarrow n_{vap} = n_0 = 2,15 \cdot 10^{-3}\text{mol}$$

Par conséquent la pression partielle en vapeur eau est $P_{eau} = n_0RT_0/V_2 = 0,057\text{bar}$

Cette pression est supérieure à la pression de vapeur saturante à T_0 , $P_{sat}(T = 303\text{K}) = 4132\text{Pa}$. : c'est impossible.

Équilibre liquide-vapeur

$\Rightarrow$ la pression partielle de l'eau est $P_{eau} = P_{sat}(T = 303\text{K}) = 4132\text{Pa}$.

Par conséquent, la quantité de matière d'eau vapeur est donc :

$$n_{vap} = \frac{P_{sat}V_2}{RT_0} = 1,64 \cdot 10^{-3}\text{mol}$$

On en déduit que $n_{liq} = n_0 - n_{vap} = 0,51 \cdot 10^{-3}\text{mol}$ soit 9,2mg.

Exercice 5 - Stockage de l'hélium liquide :

- (a) Le volume massique représente le volume occupé par 1 kilogramme du constituant. on peut légitimement supposer que $v_{vap} \gg v_{liq}$ (1m^3 vs 1L en ordre de grandeur). On a alors :

$$\frac{dP_{vap}}{dT} = \frac{l_{vap}}{v_{vap}T}$$

💣💣💣 **Attention !** v_{vap} dépend de T , ce n'est pas une constante!!

- (b) Soit X une grandeur extensive, x sa grandeur massique et X_m sa grandeur molaire. On a :

$$X = nX_m = mx \quad \text{donc} \quad x = \frac{n}{m}X_m = MX_m$$

Dans la relation de Clapeyron, l_{vap} et v_{vap} peuvent s'écrire en grandeur molaire, respectivement $L_{vap,m}$ et $V_{vap,m}$. Les masses molaires se simplifient et on a :

$$\frac{dP_{vap}}{dT} = \frac{l_{vap}}{v_{vap}T} = \frac{L_{vap,m}}{V_{vap,m}T}$$

- (c) On peut facilement exprimer $V_{vap,m} = \frac{V}{n} = \frac{nRT/P}{n} = \frac{RT}{P}$.

On a alors, à $P = P_{vap}$, $V_{vap,m} = RT/P_{vap}$ et donc

$$\frac{dP_{vap}}{dT} = \frac{L_{vap,m}}{RT^2}P_{vap} \Rightarrow \text{séparation des variables} \quad \frac{dP_{vap}}{P_{vap}} = \frac{L_{vap,m}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

On intègre entre T_0 et T : $\int_{P_{vap}(T_0)}^{P_{vap}(T)} = \int_{T_0}^T \frac{L_{vap,m}}{R} \frac{dT}{T^2}$

$$\ln \frac{P_{sat}(T)}{P_0} = -\frac{L_{vap,m}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \Rightarrow P_{sat}(T) = P_0 \exp \left[-\frac{L_{vap,m}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

2. Les parois du récipient n'étant pas parfaitement calorifugés, des transferts thermiques depuis l'extérieur à la température T_a sont possibles. On les modélise par :

$$\delta Q = \frac{T_a - T}{R_{th}} dt$$

où R_{th} est la résistance thermique du récipient.

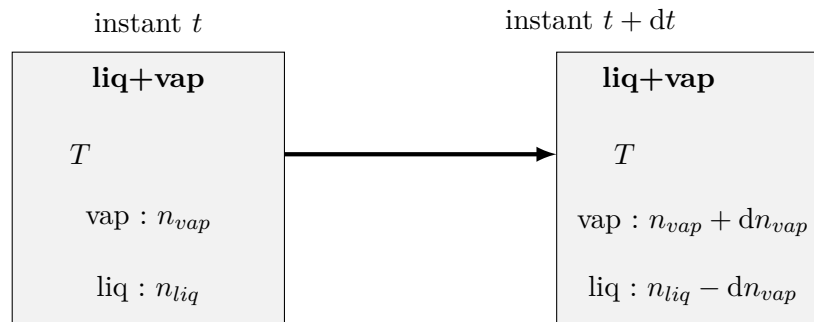
- (a) Le système étant plus froid que l'extérieur ($T < T_a$) reçoit de l'énergie. 🚫🚫🚫 **Attention ! Important à comprendre !!**

L'apport d'énergie à un système thermodynamique peut :

- ▷ faire varier sa température (ici T augmente)
- ▷ alimenter une transition de phase (ici une transition endothermique)

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, l'apport d'énergie va faire s'évaporer le liquide jusqu'à ce que l'entière du système soit sous forme vapeur puis la température augmentera.

- (b) On applique le **Premier Principe** entre deux états proches. Les deux états sont à la même température $T(t + dt) = T(t)$ mais une quantité dn_{vap} d'hélium liquide s'est transformé en hélium vapeur.



▷ **Variation d'enthalpie** : dn_{vap} mol s'évapore donc $dn_{vap} L_{vap,m}$

▷ Travail utile $W' = 0$

▷ **Transfert thermique** : $\delta Q = \frac{T_a - T}{R_{th}} dt$

▷ **PP** : $dn_{vap} L_{vap,m} = \frac{T_a - T}{R_{th}} dt$

$$\text{Donc } dn_{vap} = \frac{T_a - T}{R_{th} L_{vap,m}} dt$$

- (c) Si on ne fait rien, toujours plus d'hélium liquide va s'évaporer donc la pression dans le récipient va augmenter jusqu'à l'explosion du réservoir : il faut évacuer le "trop plein" d'hélium gazeux.

Pour se prémunir, le récipient de stockage est relié à une pompe qui extrait le surplus de vapeur et le relâche dans l'atmosphère. On admettra que la pression de la vapeur libérée est la même que celle du récipient mais que sa température est $T_a = 300K$.

On mesure en sortie de pompe un débit volumique $D_V = 30L.s^{-1}$: en une seconde, la pompe libère dans l'atmosphère un volume de 30L d'hélium vapeur à la température T_a .

- 3.(a) Pendant un instant dt la pompe extrait $dV = D_V dt$ litre d'hélium gazeux. Cet hélium est à la température T_a et à la pression interne du réservoir, *i.e.* $P_{sat}(T)$. Cela correspond à

$$dn_{ppe} = \frac{P_{sat}(T) dV}{RT_a} = \frac{P_{sat}(T) D_V}{RT_a} dt$$

- (b) On a alors l'égalité : $\frac{T_a - T}{R_{th} L_{vap,m}} dt = \frac{P_{sat}(T) D_V}{RT_a} dt$ soit, en utilisant l'expression de $P_{sat}(T)$:

$$\frac{T_a - T}{R_{th} L_{vap,m}} = \frac{D_V}{RT_a} P_0 \exp \left[-\frac{L_{vap,m}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

- (c) On peut utiliser l'expression de P_{sat} avec $T = 1.5K$.

Table des matières

1	Introduction à la notion de machine thermique	3
1.1	Définitions	3
1.2	Moteur et récepteur thermique	4
1.3	Performance d'une machine thermique : rendement et efficacité	4
2	Étude globale d'une machine thermique	5
2.1	Premier et Second Principe sur un cycle.	5
2.2	Théorèmes de Carnot	6
3	Etude de cycle	8
3.1	Le cycle de Carnot	8
3.2	Moteur à explosion : cycle de Beau de Rochas	12



Savoirs ♥

- ▷ ♥ **Vocabulaire des machines thermiques**
 - ▷ Machine thermique, machine thermique ditherme
 - ▷ source chaude, source froide, système mécanique
 - ▷ schéma global d'une machine thermique : représenter les sources et Q_f , Q_c , W
 - ▷ Système thermodynamique dans une machine thermique et notion de cycle thermodynamique
- ▷ ♥ **Moteur, pompe à chaleur et réfrigérateur**
 - ▷ Donner le sens des transferts thermiques et du travail
 - ▷ Donner le signe de Q_f , Q_c et W
 - ▷ Notion de rendement et d'efficacité, donner l'expression pour un moteur, pompe à chaleur et réfrigérateur
- ▷ ♥ Notion de cogénération
- ▷ ♥ Égalité de Clausius et théorèmes de Carnot
 - ▷ Énoncé
 - ▷ Signification et application du théorème de Carnot
 - ▷ Démonstration pour un moteur, pompe à chaleur et réfrigérateur

Savoir Faire

-  *Pour une machine thermique quelconque définir le rendement ou l'efficacité*
-  *Démontrer dans le cas d'une machine thermique ditherme l'inégalité de Clausius et les théorèmes de Carnot*
-  *Représenter par un schéma global et un cycle dans le diagramme de Clapeyron une machine thermique ditherme*
-  **Étudier le cycle une machine thermique ditherme**
 - ▷ Tracer le cycle dans un diagramme de Clapeyron
 - ▷ Étudier une à une les transformation thermodynamique pour obtenir W , Q_c et Q_f
 - ▷ Obtenir le rendement ou l'efficacité de la machine thermique et la comparer à la valeur théorique de Carnot

La thermodynamique a été avant tout étudiée et développée pour décrire le fonctionnement de machines, appelées machines thermiques. Aujourd'hui, ces machines thermiques font partis intégrantes du quotidien (moteur, clim, frigo, ...). Dans ce chapitre, nous allons, à partir des principes de la thermodynamique développés précédemment, donner les bases de l'étude des machines thermiques.

Objetif du chapitre :

- ▷ introduire le vocabulaire adapté aux machines thermiques
- ▷ utiliser ce qu'on a appris dans les chapitres précédents pour étudier le fonctionnement de machines thermiques

1 Introduction à la notion de machine thermique

1.1 Définitions

Définition. Machine thermique

Une machine thermique est un dispositif qui réalise des transformations cycliques d'un fluide, appelée agent thermique ou fluide caloporteur, mettant en œuvre des échanges thermiques et de travail avec l'extérieur.

*** **Attention !** Le système étudié est le fluide dans la machine, pas la machine en elle même!!

*Exemple 1 : Pour un moteur on étudie l'air dans les pistons.
Pour un frigo, on étudie le liquide de refroidissement.*

Définition. Cycle thermodynamique

Un cycle est un ensemble de transformations thermodynamiques entre différents états d'équilibres A, B, C, D qui se termine sur l'état initial.

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$$

Au cours des transformations du cycle le système est mis en contact successivement avec :

- ▷ des thermostat qui lui apporte du transfert thermiques Q_i
- ▷ des système mécaniques (compresseur, hélice, turbines, ...) qui apporte du travail W_i .

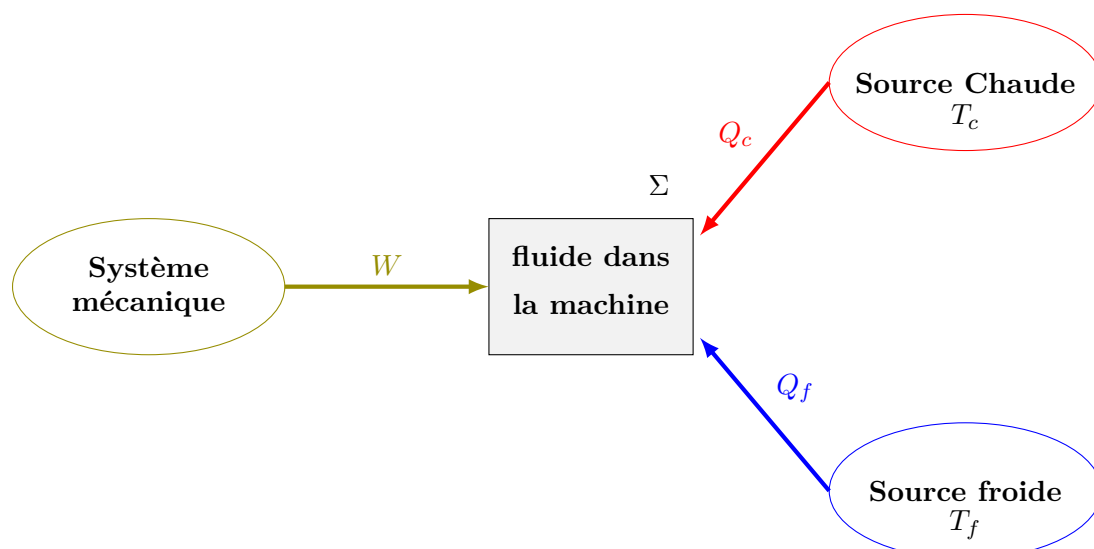
Définition. Machine ditherme

Une machine ditherme est une machine thermique qui, au cours de son cycle, est mise en contact de 2 thermostats :

- ▷ un sera la source chaude : transfert thermique Q_c et température T_c
- ▷ un sera la source froide : transfert thermique Q_f et température T_c .

Par la suite nous nous intéresserons uniquement aux machines dithermes.

Schéma d'un machine ditherme



🔥🔥🔥 **Attention !** Dans cette représentation W représente le travail reçu sur l'ensemble du cycle alors que Q_c et Q_f sont les transferts thermiques reçus lors de transformation bien précise du cycle.

Étude d'une machine thermique

L'étude d'une machine thermique se réalise à deux niveaux :

- ▷ on réalise un bilan sur un cycle complet : on utilise la représentation précédente.
On parlera d'étude globale.
- ▷ on décompose le cycle en transformation thermodynamique $A \rightarrow B$; $B \rightarrow C$; ... et on étudie chaque transformation : on utilise alors les outils et méthodes des chapitres précédents.
On parlera d'étude de cycle.

1.2 Moteur et récepteur thermique

Définition. Moteur thermique

Un moteur reçoit globalement un transfert thermique $Q_c + Q_f > 0$ et fournit un travail $W < 0$.

🔥🔥🔥 **Attention !** $Q_c + Q_f > 0$ mais $Q_c > 0$ et $Q_f < 0$ généralement !

Exemple 2 : Un moteur de voiture

- ▷ source chaude : le carburant chauffé réchauffe le gaz du moteur $Q_c > 0$
- ▷ source froide : l'air ambiant refroidit le moteur $Q_f < 0$
- ▷ sur l'ensemble d'un cycle le moteur fournit du travail à l'extérieur $W < 0$

Définition. Récepteur thermique

Un récepteur thermique reçoit globalement un travail $W > 0$ et un transfert thermique de la source froide $Q_f > 0$. Il rejette du transfert thermique à la source chaude Q_c .

Distinction entre pompe à chaleur et réfrigérateur

Cela dépend de l'objectif de la machine thermique :

- ▷ si on veut chauffer la source chaude : pompe à chaleur
Elle chauffe l'intérieur de la maison (source chaude) et refroidit le dehors (source froide)
- ▷ si on veut refroidir la source froide : réfrigérateur.
Il refroidit l'intérieur du frigo (source froide) et chauffe le dehors (source chaude).

1.3 Performance d'une machine thermique : rendement et efficacité

Pour chaque machine thermique, on identifie parmi les échanges d'énergie W , Q_c et Q_f :

- ▷ le but poursuivi
- ▷ le coût

On définit alors un coefficient de performance comme le rapport :

$$\frac{\text{but poursuivi}}{\text{coût}}$$

🔥🔥🔥 **Attention !** On fera en sorte que ce coefficient soit toujours positif!!

Définition. Rendement d'un moteur

Pour un moteur, on veut récupérer du travail mécanique $-W$ et on paye la source chaude (carburant). On définit le rendement comme :

$$\eta = \frac{-W}{Q_c}$$

🔥🔥🔥 **Attention !** Ce qu'on récupère dans un moteur c'est $-W$ le travail que fournit le moteur.

Définition. Efficacité d'une pompe à chaleur

Pour une pompe à chaleur, on veut transmettre de l'énergie à la source chaude $-Q_c$ et on paye le travail (souvent électrique) W . On définit l'efficacité comme :

$$e = \frac{-Q_c}{W}$$

Définition. Efficacité d'un réfrigérateur

Pour un réfrigérateur, on veut prendre de l'énergie à la source chaude $+Q_f$ et on paye le travail (souvent électrique) W . On définit l'efficacité comme :

$$e = \frac{+Q_f}{W}$$

► Puissance mécanique et puissance thermique

Pour relier un moteur au monde réel, on parle plutôt de puissance mécanique ou puissance thermique fournie.

Si un cycle est effectué sur une durée Δt , la puissance mécanique fournie par un moteur est :

$$\mathcal{P}_{meca} = \frac{-W}{\Delta t}$$

On peut définir de la même façon

▷ la puissance thermique fournie par un réfrigérateur : $\mathcal{P}_{th} = \frac{Q_f}{\Delta t}$

▷ la puissance thermique fournie par une pompe à chaleur : $\mathcal{P}_{th} = \frac{-Q_c}{\Delta t}$

2 Étude globale d'une machine thermique

Pour cette partie théorique, on se place d'un point de vu global : on en précise ni comment fonctionne la machine, ni comment se découpe son cycle. Les résultats obtenus très généraux pourront alors s'appliquer à toute machine thermiques.

2.1 Premier et Second Principe sur un cycle

On étudie le système thermodynamique constitué du fluide à l'intérieur de la machine thermique qui subit un ensemble de transformations thermodynamiques cycliques.

Cela peut être le gaz contenu dans les pistons d'un moteur, le fluide caloporteur d'un réfrigérateur,

▷ $\Sigma = \{\text{le fluide dans la machine thermique}\}$

▷ Premier Principe sur un cycle

▷ **Variation d'énergie interne** : dans transformation cyclique l'état initial et final sont les mêmes.
Donc :

$$\Delta_{cycle}U = \Delta_{AA}U = U_A - U_A = 0$$

▷ Premier Principe :

$$W + Q_c + Q_f = 0$$

▷ Second Principe sur un cycle

▷ Variation d'entropie $\Delta_{cycle}S = 0$.

▷ Entropie échangée :

$$\text{source chaude : ; } \frac{Q_c}{T_c} \quad ; \quad \text{source froide : ; } \frac{Q_f}{T_f}$$

▷ Entropie créée :

$$S_{cycle}^c + S_{cycle}^e = 0 \Rightarrow -S_{cycle}^c = S_{cycle}^e \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

Le cas $= 0$ est pour un cycle réversible.

Propriété. Inégalité de Clausius

Pour une machine thermique ditherme :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

On peut généraliser ce résultat à un nombre quiconque de thermostat.

Exemple 3 : Moteur monotherme.

On imagine un moteur monotherme qui fournirait un travail $W < 0$ et échangerait avec un thermostat T_0 un transfert thermique Q_0 . Montrons que ce moteur ne peut exister.

▷ $\Sigma = \{\text{le fluide dans la machine thermique}\}$

▷ **Premier Principe** : $W + Q_0 = 0$ donc $Q_0 = -W > 0$: le moteur monotherme prend de l'énergie au milieu extérieur pour fonctionner.

On peut imaginer un moteur de bateau qui refroidit l'eau sur lequel il flotte et se sert de l'énergie ainsi récupérée pour faire tourner une hélice et avancer. Malheureusement arrive le second principe ...

▷ **Second Principe** : $\frac{Q_0}{T_0} \leq 0$. On trouve une contradiction avec le Premier Principe : le moteur est impossible.

2.2 Théorèmes de Carnot

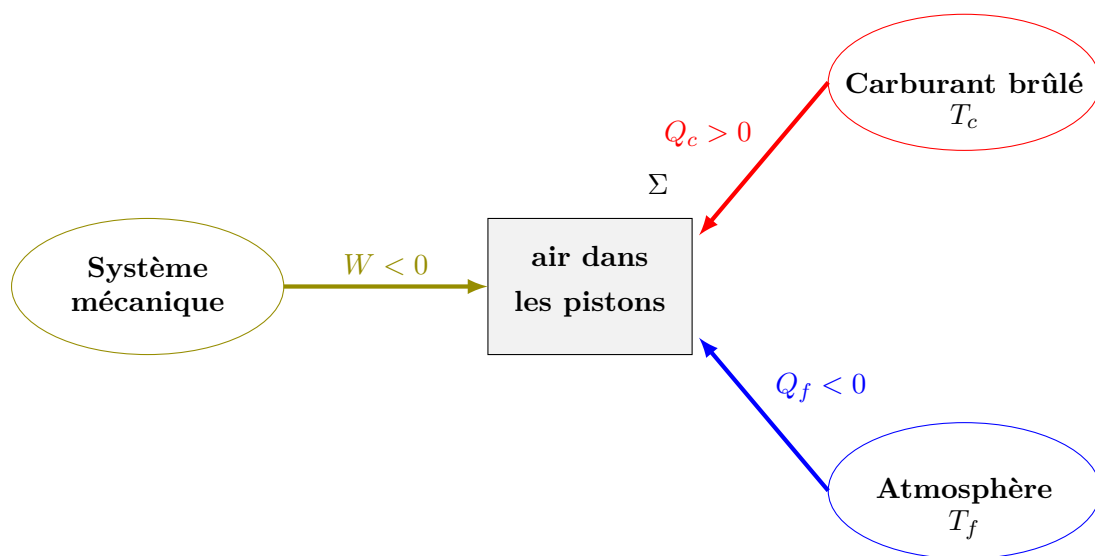
En utilisant les deux principes de la thermodynamique, on peut obtenir des résultats généraux sur le fonctionnement optimale des moteur et récepteur thermiques. En effet, le Second Principe fixe une limite au différents échanges thermiques que peut réaliser un moteur ditherme. Voyons les conséquences sur les performances.

► Rendement maximal d'un moteur

Prenons l'étude globale un moteur ditherme (*i.e.* un moteur de voiture).

Règle de base :

pour une étude globale, on fera **toujours** le schéma des échanges d'énergie de la machine thermique étudiée.



On s'intéresse au rendement η : $\eta = \frac{-W}{Q_c}$.

A l'aide du premier principe, on a : $-W = Q_c + Q_f$ soit :

$$\eta = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

A l'aide du second principe on a : $\frac{Q_f}{Q_c} + \frac{T_f}{T_c} \leq 0$ soit $\frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$

Finalement :

$$\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} = \eta_C$$

Le rendement η est toujours inférieur à un rendement maximale théorique appelée rendement de Carnot. Ce dernier est atteint en cas d'égalité dans le Second Principe : le cycle doit être réversible.

Optimiser un moteur :

on remarque que le rendement de Carnot tend vers 1 si le rapport T_f/T_c tend vers 0 : c'est pour cela qu'on essaiera au maximum d'utiliser une source chaude ayant la température la plus élevée possible.

► Théorèmes de Carnot

Théorème. Performance maximale d'une machine thermique ditherme

Le rendement ou l'efficacité d'une machine ditherme est nécessairement inférieur ou égal à celle d'un cycle réversible utilisant les mêmes sources.

Ce rendement/efficacité maximal est appelée **rendement/efficacité de Carnot** et ne dépend que de la température des sources.

▷ moteur $\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$

▷ réfrigérateur $e_C = \frac{T_f}{T_c - T_f}$

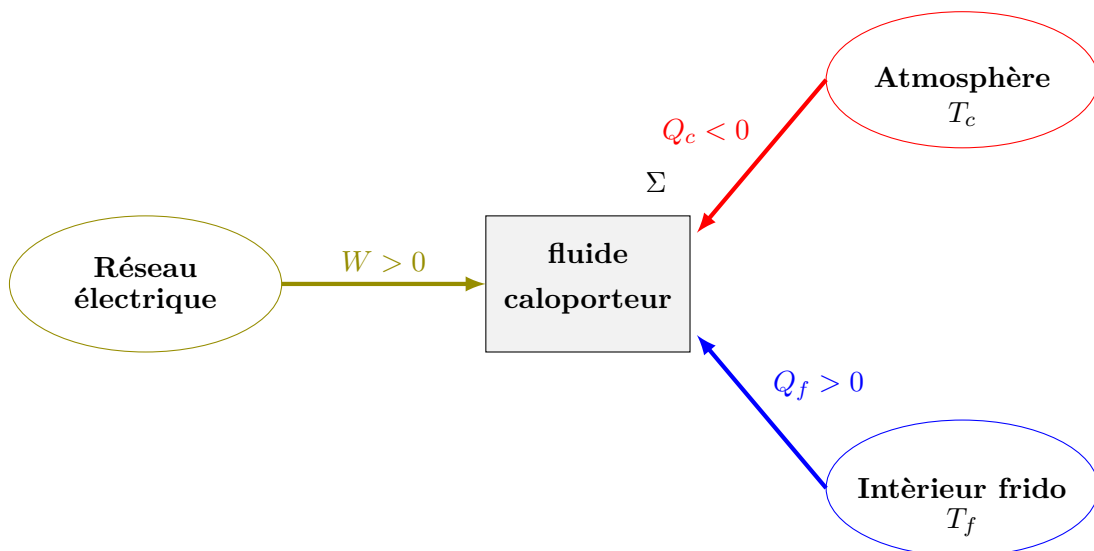
▷ pompe à chaleur $e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$

*** **Attention !** Ce théorème ne prend pas en compte la "machinerie" avec laquelle fonctionne la machine thermique : il fixe une valeur maximale théorique. le plus souvent le rendement sera inférieur pour des raisons techniques.

*** **Attention !** Ce théorème est à savoir redémontrer pour chaque machine thermique.

| **Exemple 4 : Démontrons le théorème de Carnot pour un réfrigérateur.**

▷ **Représentation de la machine** et signe des échanges d'énergie



▷ **Définition du rendement/efficacité :**

$$e = \frac{\text{ce qu'on récupère}}{\text{ce qu'on paie}} = \frac{\text{énergie prise à la source froide}}{\text{électricité}} = \frac{Q_f}{W}$$

*** **Attention !** le rendement/efficacité est positif!! On ajoute un moins si besoin

▷ **Premier et second principe sur un cycle**

PP : $W + Q_f + Q_c = 0$

▷ **SP (i.e. inégalité de Clausius)**

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

1. **Astuces obligatoire :**

- ▷ avec le **PP** on fait disparaître W
 - ▷ avec le **SP** on exprime Q_c/Q_f ou Q_f/Q_c suivant ce qu'on a dans le rendement/efficacité
2. *Astuce pratique* : si on a du mal avec les inégalité, on se place dans le cas réversible (donc égalité) et on trouve le rendement de Carnot.

$$\text{Efficacité : } e = \frac{Q_f}{W} = -\frac{Q_f}{Q_c + Q_f} = -\frac{1}{Q_c/Q_f + 1}.$$

$$\text{SP : } \frac{Q_c}{Q_f} < -\frac{T_c}{T_f} \text{ donc } e < -\frac{1}{-T_c/T_f + 1} = -\frac{T_f}{T_f - T_c} = \frac{T_f}{T_c - T_f}.$$

| **Application 1** : Démontrer le théorème de Carnot pour une pompe à chaleur.

3 Etude de cycle

3.1 Le cycle de Carnot

L'objectif est de s'entraîner à travailler sur des cycles thermodynamiques : il est important de mettre en place les méthodes qu'on utilisera sur l'étude de tous les cycles.

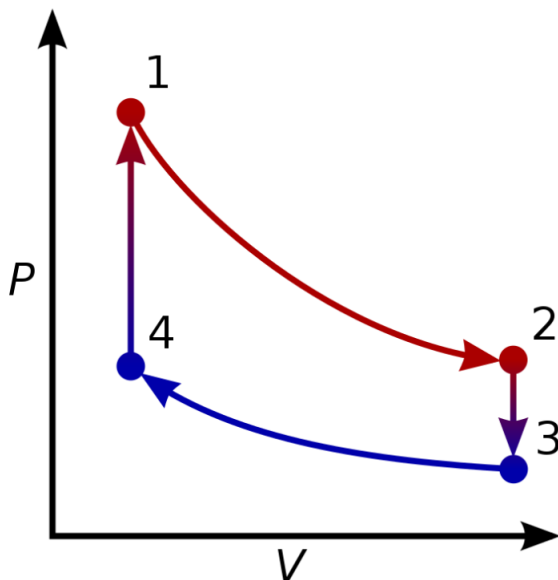
Définition. Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot un cycle théorique réversible qui permet de réaliser un moteur ditherme. C'est le seul cycle réversible possible.

► Construction du cycle

Nous allons construire pas à pas le cycle de Carnot. Le cycle de Carnot est un cycle **moteur réversible**.

Cycle moteur : rappel sur les diagramme de Clapeyron



Sur un diagramme de Clapeyron, un cycle est décrit par une courbe bouclant sur elle même. Le travail reçu par le système lors du cycle est égale à l'air décrit par le cycle :

- ▷ $W < 0$ si le cycle est parcouru dans le sens horaire
- ▷ $W > 0$ si le cycle est parcouru dans le sens direct

Astuce pratique : chaque transfert thermique se fait avec la source froide ou la source chaude. Il faut alors identifier avec quoi le système est en contact lors d'une transformation.

Propriété. Cycle moteur

Pour qu'un cycle soit moteur il doit être parcouru dans le sens horaire. Il y a donc

- ▷ détente au contact de la source chaude
- ▷ compression au contact de la source froide

Cycle réversible

Il n'est donc composer que de transformation réversible. Les principales sources d'irréversibilités sont :

- ▷ les frottements solides ou fluide : toute la machine thermique doit être sans frottement
- ▷ les déséquilibre thermique lors de transfert thermique avec un thermostat (*Exemple : la pierre dans un lac*)

Propriété. Transfert thermique réversible

Un transfert thermique est réversible si la transformation est :

- ▷ isotherme $T = \text{constante}$
- ▷ à température du thermostat

C'est une transformation appelée isotherme réversible.

L'équilibre thermique en cas de transfert thermique impose que

- ▷ des adiabatiques réversibles $\Rightarrow$ Lois de Laplace $PV^\gamma = \text{constante}$.

Sur un diagramme (P, V) : courbe décroissante à grande pente

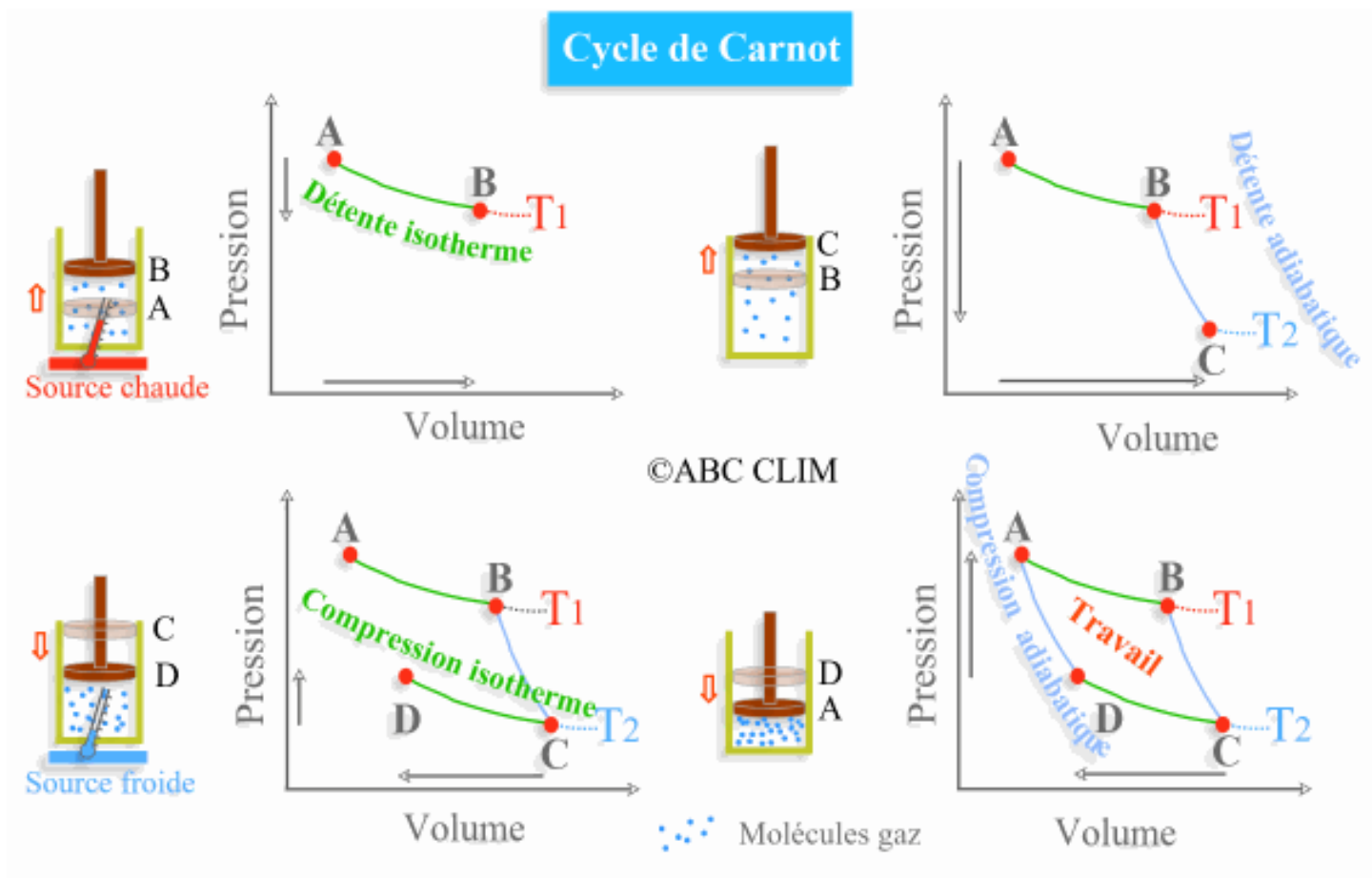
- ▷ des isothermes à la température du thermostat.

Sur un diagramme (P, V) : courbe décroissante de faible pente.

► Étude du cycle

Le cycle de Carnot est donc composé de

- ▷ deux isotherme réversible : une au contact de T_c , l'autre de T_f .
- ▷ deux adiabatique réversible

**Composition du cycle de Carnot**

1. AB : détente isotherme à T_{ch} , le système échange avec la source chaude une chaleur Q_{ch}
2. BC : détente adiabatique, le système passe d'une température T_{ch} à une température T_{fr} . Il n'y a pas d'échange de chaleur.
3. CD : compression isotherme à T_{fr} , le système échange de la chaleur avec la source froide Q_{fr}
4. DA : compression adiabatique, le système passe de la température T_{fr} à T_{ch} . Il n'y a pas d'échange de chaleur.

On appelle W le travail total reçu par le système lors de ce cycle. Ce travail est reçu tout au long du cycle.

Méthode en DS. Composition et étude d'un cycle

Pour étudier un cycle, on étudie individuellement les transformations qui le composent afin de trouver W , Q_c et Q_f .

Il faut identifier pour chacune des transformations si elle est :

- ▷ adiabatique
- ▷ au contact de la source froide
- ▷ au contact de la source chaude

La plupart des cycles sont composés (liste non-exhaustive) :

compression/détente isotherme réversible ; compression/détente adiabatique réversible ;
compression/détente monobare ; compression/détente isobare ; échauffement/refroidissement isochore

Objectif (*commun à 99% des exos de machines thermiques*) :

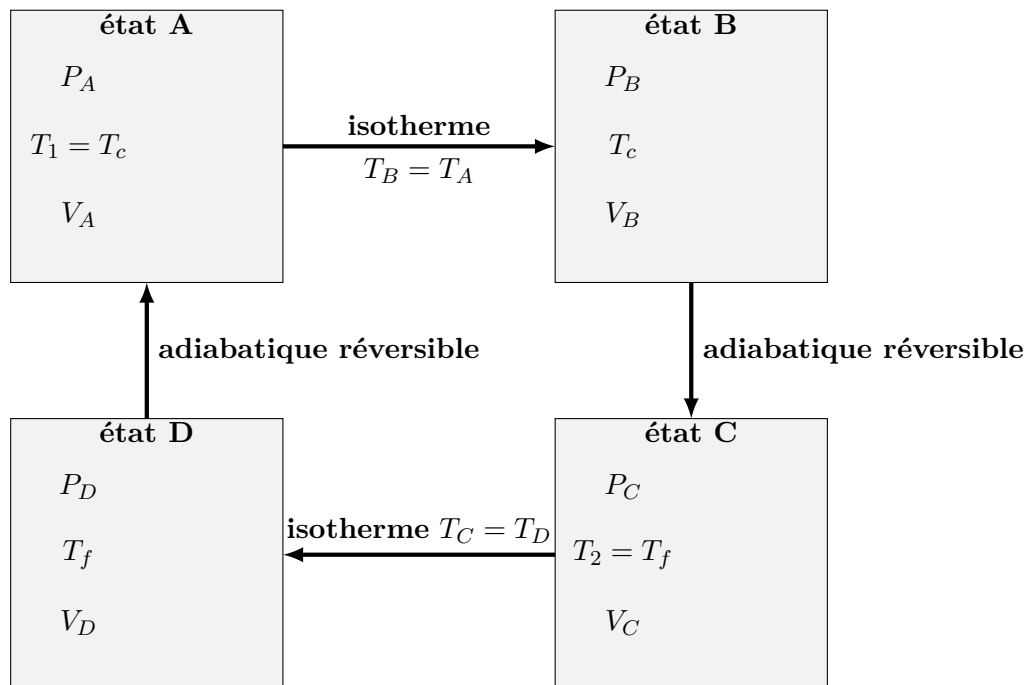
Trouver Q_c , Q_f et W afin d'obtenir le rendement.

Pour chaque transfert thermique, il faut

1. trouver les transformations où se transfert thermique se réalise. 🚫🚫🚫 **Attention !** il peut en avoir plusieurs!! *Astuce* : avec la source chaude $\Rightarrow$ transformation qui "montent" et "en haut" du diagramme (P, V).
2. estimer sa valeur $Q_c = \dots/Q_f = \dots$ avec le **Premier Principe**

🚫🚫🚫 **Attention !** à la présentation!! On pense à :

- ▷ **Système** : $\Sigma = \{\text{'air contenu dans le moteur, assimilé à un gaz parfait, contenant } n \text{ mole}\}$.
- ▷ **Représentation du cycle** : diagramme de Clapeyron + liste des états

**Transfert thermique avec la source chaude Q_c**

Il s'échange lors la transformation $A \rightarrow B$, au contact de la source chaude (la transfo $D \rightarrow A$ est adiabatique). On cherche un transfert thermique $\Rightarrow$ on applique le **Premier Principe**!!

▷ **Variation d'énergie interne**

La température du système ne varie pas donc son énergie interne ne varie pas : $\Delta_{AB}U = 0$

▷ **Calcul du travail des force de pression**

Transformation isotherme : on sait calculer rapidement et efficacement W !!

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{A \rightarrow B} \delta W = \int_{A \rightarrow B} -P_{ext} dV = - \int_{A \rightarrow B} P dV = - \int_{A \rightarrow B} nRT_c \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

▷ **Travail utile**

pas de dispositif particulier : $W' = 0$.

▷ **Transfert thermique et PP**

$$0 = Q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B} \Rightarrow Q_{A \rightarrow B} = nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Par conséquent $Q_c = nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}$. Comme $V_B > V_A$, $Q_c > 0$: le système reçoit bien de l'énergie de la source chaude.

Transfert thermique avec la source froide Q_f

On fait comme avant pour trouver : $Q_f = nRT_f \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$ car $V_D < V_C$, le système fournit de l'énergie à la source froide.



Attention ! En retravaillant le cours, on s'assure qu'on sait faire ça vite (**2 minutes chrono**) et bien !

Rendement et travail sur un cycle

Pour trouver le travail, deux options :

- ▷ calculer et sommer tous les travaux sur les différentes transformation (*bof bof*)
- ▷ appliquer le **PP** sur un cycle (*plus malin !*)

Premier Principe sur le cycle : $W = -Q_c - Q_f$.

Rendement : $\eta = -W/Q_c = (Q_c + Q_f)/Q_c = 1 + Q_f/Q_c$.

$$\eta = 1 + \frac{nRT_f \ln \frac{V_D}{V_C}}{nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

Dans la plupart des études de machine thermique, on préfère utiliser les températures. Il faut donc passer de V_A, V_B, V_C, V_D à T_c et T_f .

Méthode en DS. Etude d'un cycle

Pour étudier un cycle, **toutes les transformations** sont utiles : si on est bloqué, il faut se demander quelle transformation n'ai-je pas utiliser.

Ici, on n'a rien dit sur les transformations $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$. Adiabatique réversible $\Rightarrow$ **LOI DE LAPLACE**.

On choisit le couple (T, V) : $PV^\gamma = \text{cst} \Rightarrow \frac{T}{V} V^\gamma = \text{cst} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cst}$.

Transformation $B \rightarrow C$:

$$T_c V_B^{\gamma-1} = T_f V_C^{\gamma-1} \text{ donc } \frac{V_B}{V_C} = \left(\frac{T_f}{T_c} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Transformation $D \rightarrow A$:

$$T_f V_D^{\gamma-1} = T_c V_A^{\gamma-1} \text{ donc } \frac{V_A}{V_D} = \left(\frac{T_f}{T_c} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

On remarque alors que : $\frac{V_A}{V_D} = \left(\frac{T_f}{T_c}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{V_B}{V_C}$ donc $\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$.

$$\text{Finalement } \eta = 1 + \frac{nRT_f \ln \frac{V_A}{V_B}}{nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 + \frac{-T_f \ln \frac{V_B}{V_A}}{T_c \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Il convient d'analyser T_c et T_f :

▷ la source froide est l'air ambiant $T_f = T_0 \sim 20^\circ\text{C}$

▷ la source chaude est du carburant brûlé (pétrole, charbon, matériau fissile, ...)

Pour augmenter le rendement, il faut minimiser le rapport T_f/T_c donc augmenter T_c (T_f étant généralement fixée).

On peut également remarquer que le travail fourni sur un cycle est :

$$W_{\text{fourni}} = -W = Q_c + Q_f = nR(T_c - T_f) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

▷ plus l'écart de température $T_c - T_f$ est grand, plus W_{fourni} est important

▷ plus le rapport V_B/V_A est grand, plus W_{fourni} est important

Sens inverse

Noter que ce cycle peut être parcouru dans le sens contraire. A ce moment là, tous les signes sont inversés et :

▷ $W > 0$: le système reçoit un travail mécanique

▷ $Q_{fr} < 0$: le système prend de la chaleur à la source froide

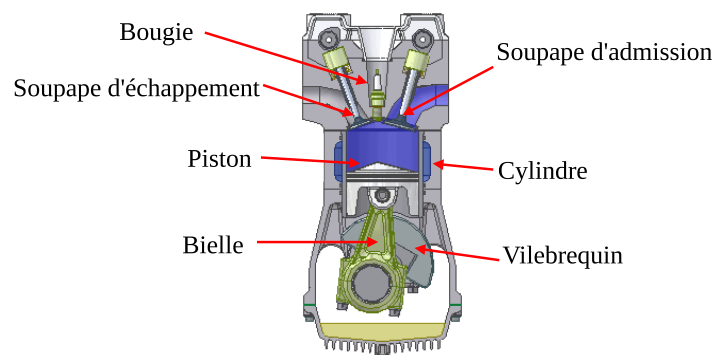
▷ $Q_{ch} < 0$: le système fournit de la chaleur à la source chaude

Finalement notre moteur inversé prend de la chaleur à l'air froid et, à l'aide d'un travail mécanique, réchauffe la source chaude : c'est une pompe à chaleur.

Le défaut du cycle de Carnot est qu'il doit être parcouru de manière quasi-statique, c'est-à-dire très lente, pour fonctionner : on imagine bien que ce n'est pas du tout pratique pour un moteur de voiture.

3.2 Moteur à explosion : cycle de Beau de Rochas

On parle de moteur à explosion car la combustion se produit grâce à une étincelle à l'intérieur du moteur qui met le feu au carburant. Il s'agit d'un moteur à **combustion interne**. On distingue les moteurs à deux temps (scooters, outils de jardinage) et à quatre temps (voitures, tondeuses).



▷ Un cylindre dans lequel un gaz, qui constituera notre système thermodynamique, est enfermé par un piston.

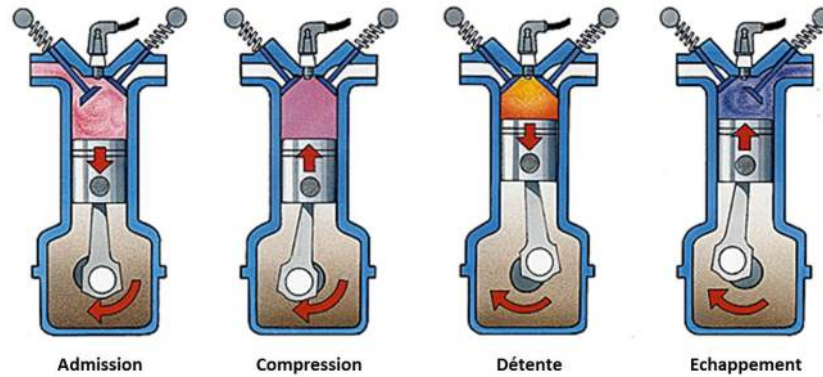
▷ Le piston mobile est lié à un système Bielle/Manivelle ou Bielle/Vilebrequin qui permet de transformer le mouvement de translation du piston en rotation de l'arbre moteur.

▷ Une bougie qui assure l'explosion du mélange au bon moment.

▷ Deux soupapes d'admission et de refoulement

► Cycle réel

Dans le cas des moteurs à quatre temps, un cycle est composé de **deux** aller-retours du piston. Le piston oscille entre deux positions : le point mort bas (volume maximum) et le point mort haut (volume minimum).



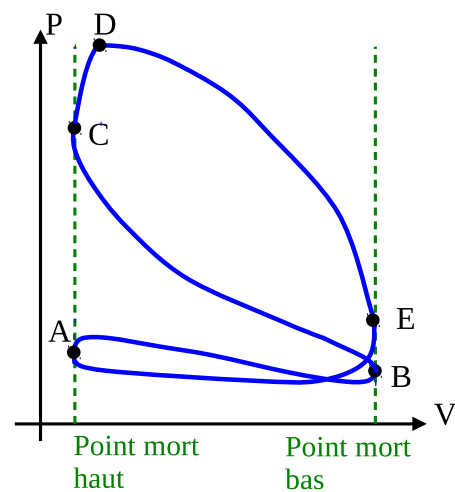
AB : Le piston se déplace vers le bas, soupape d'admission ouverte. Le mélange {air+essence} entre dans le cylindre. C'est le premier temps : *phase d'admission*.

BC : La soupape se ferme. Le piston retourne vers le haut en comprimant le mélange {air+essence}. C'est le deuxième temps : *phase de compression*.

CD : La bougie déclenche l'explosion : augmentation brutale de la pression à cause d'une augmentation brutale du nombre de moles de gaz alors que le piston n'a pas le temps de se déplacer ($V \simeq cste$)

DE : Le piston redescend. C'est le troisième temps : *phase de détente*.

EA : La soupape d'échappement s'ouvre et le piston se déplace vers le haut. Les gazs brûlés sortent du cylindre. C'est le quatrième temps : *phase d'échappement*.



On va donc remplacer le cycle réel par un cycle approché afin d'étudier son rendement théorique : c'est le cycle de Beau de Rochas.

► Modélisation – Cycle de Beau de Rochas

- Il est intéressant de noter que le développement de ce moteur s'est fait dans le sens théorie → pratique
- ▷ En 1862, le physicien français Alphonse Beau de Rochas propose le cycle modèle que l'on va construire dans la suite de ce paragraphe.
- ▷ En 1876, l'ingénieur Allemand, Nikolaus Otto, réalise effectivement un tel moteur.

Système thermodynamique : le gaz dans le piston du moteur, considéré comme un gaz parfait diatomique (essentiellement du diazote N_2).

Description du cycle :

- ▷ **AB** : l'admission est modélisée par une isobarre
- ▷ **BC** : compression adiabatique, supposée réversible.
- ▷ **CD** : explosion du carburant. Comme elle est très rapide, on la suppose isochore, le volume n'a pas le temps de varier.
C'est la phase où on introduit le transfert thermique Q_c .

▷ **DE** : détente adiabatique réversible

▷ **EB** : ouverture de la soupape. Le système voit sa pression varier brutalement, sans que son volume n'ait le temps de varier : refroidissement rapide isochore.

▷ **BA** : les gaz s'échappent : isobarre

On appelle α , le taux de compression volumétrique, le rapport entre les volumes minimaux et maximaux : $\alpha = \frac{V_B}{V_C}$ et $\beta = V_B - V_C$ la cylindrée du moteur.

On considère le mélange air-essence comme un gaz parfait de coefficient adiabatique γ .

Exemple 5 :

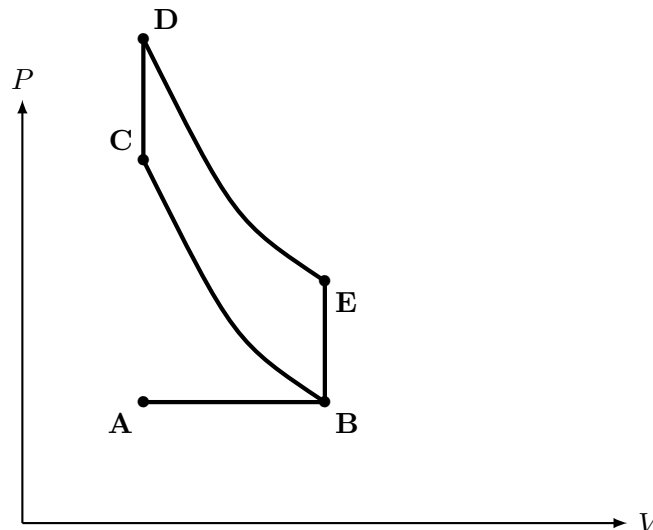
1. Représenter le cycle dans un diagramme de Clapeyron (P, V).
2. Exprimer les transferts thermiques $Q_{C \rightarrow D}$ et $Q_{E \rightarrow B}$ en fonction des températures mises en jeu ($T_C, T_D, \dots$)
3. Etablir un lien entre α , γ et les températures mises en jeu.
4. En déduire le rendement du cycle en fonction de γ et α . Comment optimiser le moteur ?

On considère une admission d'air à la pression atmosphérique P_0 et température ambiante $T_0 = 27^\circ \text{C}$. On vient de décrire le cycle d'un cylindre. On considère un moteur à quatre cylindres effectuant chacun mille tours par minute. Chaque cylindre a pour cylindrée $\beta = 0.3 \text{L}$ et comme taux de compression $\alpha = 9$.

5. Calculer T_B et T_C sachant que la combustion dégage un transfert thermique molaire $Q_m = 20 \text{kJ/mol}$.
6. Calculer le rendement de Carnot associé à ce cycle. Commenter.
7. Calculer la quantité d'air dans le moteur et la puissance mécanique obtenue.

CORRECTION

1.



2. **Premier Principe** sur $C \rightarrow D$:

- ▷ variation d'énergie interne $\Delta_{CD}U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_D - T_C)$
- ▷ travail des forces de pression : isochore donc $W_{C \rightarrow D}^P = 0$
- ▷ pas de travail utile : $W_{C \rightarrow D}' = 0$

On a alors $Q_{C \rightarrow D} = \Delta_{CD}U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_D - T_C)$.

Par analogie on trouve : $Q_{E \rightarrow B} = \Delta_{EB}U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_E)$.

3. Transformation $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow E$: adiabatique réversible $\Rightarrow$ Laplace avec (T, V) (où α porte sur les volumes).

$$\triangleright T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1} T_B \text{ soit } T_C = \alpha^{\gamma-1} T_B$$

$$\triangleright T_D V_D^{\gamma-1} = T_E V_E^{\gamma-1} \Rightarrow T_D = \left(\frac{V_E}{V_D}\right)^{\gamma-1} T_E = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1} T_E \text{ soit } T_D = \alpha^{\gamma-1} T_E$$

4. Le cycle décrit par le système est $B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow B$. On remarque alors que $Q_{B \rightarrow C} = 0$ et $Q_{D \rightarrow E} = 0$. Donc :

$\triangleright Q_c = Q_{C \rightarrow D}$ car le système se réchauffe au contact du thermostat chaud

$\triangleright Q_f = Q_{E \rightarrow B}$ car le système se refroidit au contact du thermostat froid

🔥🔥🔥 **Attention !** Une fois qu'on a Q_c et Q_f , pas besoin de chercher W à l'aide des transfo : on applique le **PP** sur le cycle

$$W + Q_c + Q_f = 0 \Rightarrow W = -Q_c - Q_f$$

$$\text{On a alors le rendement } \eta = \frac{-W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{\frac{nR}{\gamma-1} (T_B - T_E)}{\frac{nR}{\gamma-1} (T_D - T_C)}$$

$$\eta = 1 + \frac{(T_B - T_E)}{(\alpha^{\gamma-1} T_E - \alpha^{\gamma-1} T_B)} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{1}{\alpha^{\gamma-1}}$$

Pour optimiser le moteur il faut alors augmenter le coefficient α : le volume doit alors varier du plus petit volume possible (V_C) au plus gros possible (V_B).

5. $\triangleright$ On obtient V_B avec α et β : $\beta = V_B - V_B/\alpha$ soit $V_B = \frac{\alpha\beta}{\alpha-1} = 0,34\text{L}$. A la fin de l'admission l'air est toujours à température ambiante et pression ambiante $T_B = T_0$ et $P_B = P_0$.

$\triangleright$ En C on trouve : $T_C = \alpha^{\gamma-1} T_B = 705\text{K}$, soit 432°C .

$\triangleright$ En D , on a par le **PP** : $T_C = T_B + \frac{\gamma-1}{nR} Q_{C \rightarrow B}$ soit

$$T_D = T_C + \frac{\gamma-1}{R} Q_m = 1,410^3\text{K}$$

tant qu'on y est $T_E = T_D/\alpha^{\gamma-1} = 579\text{K}$

6. On trouve $\eta = 1 - 1/9^{0,4} = 58\%$ A comparer au rendement de Carnot : $\eta_C = 1 - T_f/T_c = 1 - T_B/T_D = 79\%$. Pas si pire ...

7. $n = P_B V_B / RT_B = 1,410^{-2}\text{mol}$ pour un cylindre soit $5,610^{-2}\text{mol}$ dans tout le moteur. La puissance mécanique est :

$$\mathcal{P}_{meca} = \frac{-W}{\Delta t}$$

$\triangleright$ avec $-W = Q_c + Q_f = \frac{nR}{\gamma-1} (T_B + T_D - T_E - T_C) = 113\text{J}$.

$\triangleright \Delta t = 60/1000 = 6,010^{-2}$

On trouve alors $\mathcal{P}_{meca} = 1,9\text{kW}$.



Modélisation d'un moteur thermique

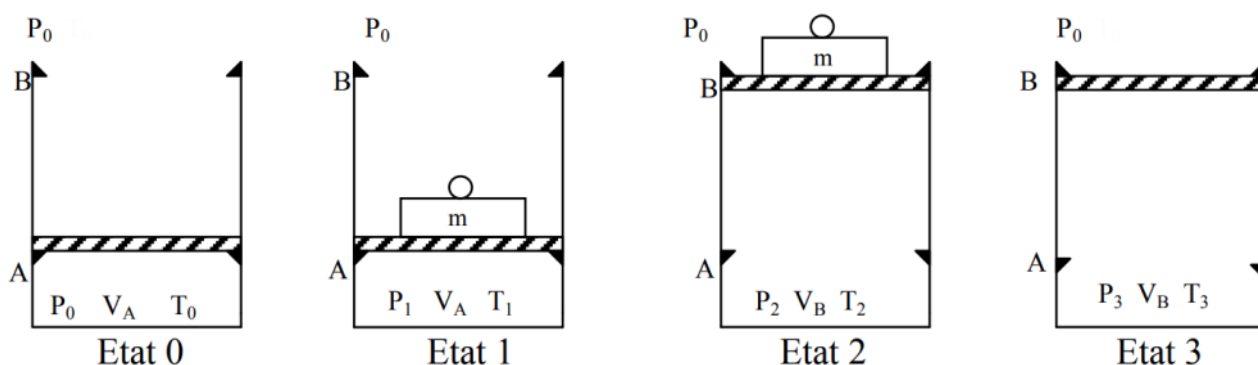
Lycée Louis Thuillier - Physique-Chimie - PCSIB

Un moteur pas top top (*Petites Mines, 2009*)

Le but de la thermodynamique est de créer des machines thermiques : on étudie ici le moteur le plus simple possible.

Données : $V_B = 1\text{L}$, $V_A = 330\text{mL}$, $T_0 = 300\text{K}$, $P_0 = 1\text{bar}$, $m = 10\text{kg}$, $S = 100\text{cm}^2$, $g = 10\text{m.s}^{-2}$, $R = 8.314\text{K.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On imagine un cylindre aux parois diathermes fermé par un piston de section S . Le piston, de masse négligeable, peut glisser sans frottement entre deux cales A et B . Dans l'état initial, le piston est en A , le cylindre renferme un volume V_A d'air assimilé à un gaz parfait, de coefficient adiabatique γ , à la température extérieure T_0 , à la pression P_0 : état 0 (P_0, V_A, T_0).



- ▷ On place une masse m sur le piston et on chauffe lentement le gaz jusqu'à ce que le piston décolle juste de la cale A : état 1 (P_1, V_A, T_1).
 - ▷ On maintient le chauffage jusqu'à ce que le piston arrive en B : état 2 (P_2, V_B, T_2).
 - ▷ On arrête alors le chauffage. On ôte m et on laisse refroidir l'ensemble jusqu'à ce que le piston décolle juste de B : état 3 (P_3, V_B, T_3).
 - ▷ On laisse refroidir ensuite l'ensemble jusqu'à T_0 , le piston redescends en A et le système retrouve l'état 0.
1. Exprimer la quantité de matière n de gaz dans le cylindre en fonction de P_0 , V_A et T_0 .
 2. Rappeler l'expression de C_V pour un gaz parfait di-atomique et en déduire une expression de γ .
 3. Donner la nature des transformations composant le cycle.
 4. Tracer l'allure du cycle dans un diagramme de Clapeyron.
 5. Exprimer la pression P_1 et la température T_1 en fonction de P_0 , T_0 , V_B , m , g et S . Faire l'application numérique.
 6. Exprimer le transfert thermique $Q_{0 \rightarrow 1}$ par le gaz au cours de cette transformation en fonction de n , T_1 , T_0 et γ . Faire l'application numérique.
 7. Exprimer la température T_2 en fonction de T_1 , V_A et V_B . Faire l'application numérique.
 8. Exprimer le transfert thermique $Q_{1 \rightarrow 2}$ reçu par le gaz au cours de cette transformation en fonction de n , T_1 , T_2 et γ . Faire l'application numérique.

9. Pour les deux transformations $0 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 2$, estimer l'entropie créée $S_{0 \rightarrow 1}^c$ et $S_{1 \rightarrow 2}^c$. Discuter alors la réversibilité des deux transformations.
Le cycle est-il alors réversible ? Justifier.
10. Exprimer le travail total W_{cycle} reçu par le gaz au cours du cycle en fonction de m , g , V_A , V_B et S . Faire l'application numérique et commenter.
11. Retrouver à l'aide du diagramme de Clapeyron le résultat précédent.
12. Estimer l'entropie totale S_{cycle}^c au cours du cycle. (*tout comme le travail W_{cycle} c'est la somme des entropies créées à chaque transformation*). Faire l'application numérique.
13. Exprimer η en fonction de W_{cycle} et des transferts thermiques $Q_{0 \rightarrow 1}$ et $Q_{1 \rightarrow 2}$.
Faire l'application numérique.



Modélisation d'un moteur thermique

Lycée Louis Thuillier - Physique-Chimie - PCSIB

Un moteur pas top top (*Petites Mines, 2009*)

Pour tout le devoir on étudie le système $\Gamma = \{\text{air dans le piston}\}$

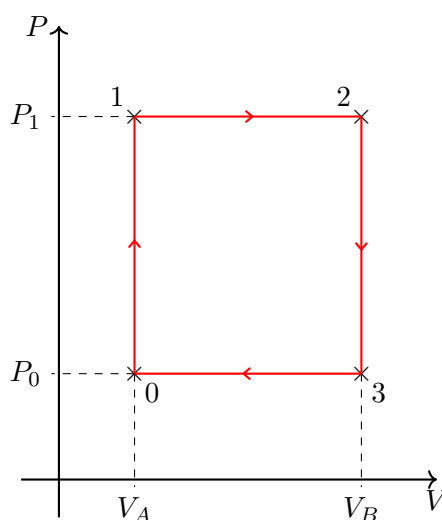
1. Dans l'état 0, l'équilibre des gaz parfaits : $n = \frac{P_0 V_A}{RT_0} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$.

2. Pour un gaz parfait $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ et pour un gaz parfait diatomique $C_V = \frac{5}{2}nR$. Donc :

$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{5}{2} \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{2}{5} \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

3. Les transformations $0 \rightarrow 1$ et $2 \rightarrow 3$ sont isochores. Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 0$ sont isobares.

4. On obtient un cycle "carré" :



5. Dans l'état 1, l'équilibre mécanique donne $P_1 = P_0 + mg/S$. Les gaz parfaits

$$T_1 = \frac{P_1 V_A}{nR} = \frac{(P_0 + mg/S) T_0}{P_0}$$

AN : $P_1 = 1,1 \text{ bar}$ et $T_1 = 330 \text{ K}$

6. **Premier Principe sur $0 \rightarrow 1$**

▷ variation d'énergie interne : $\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_0)$

▷ travail des forces de pression : $W = 0$ car isochoire

▷ travail utile : $W' = 0$ (pas de dispositif électrique)

▷ transfert thermique, **PP** : $Q_{0 \rightarrow 1} = \Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_0)$.

AN $Q_{0 \rightarrow 1} = 7,4 \text{ J}$

7. Dans l'état 2, l'équilibre mécanique donne $P_2 = P_0 + mg/S$. Les gaz parfaits

$$T_2 = \frac{P_2 V_B}{nR} = \frac{(P_0 + mg/S) V_B}{P_0 V_A} T_0 = \frac{V_B}{V_A} T_1$$

AN : $P_1 = 1,1 \text{ bar}$ et $T_1 = 1,0 \cdot 10^3 \text{ K}$

8. **Premier Principe** sur $1 \rightarrow 2$, isobare $\Rightarrow$ **Enthalpie**

- ▷ variation d'enthalpie : $\Delta H = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$
- ▷ travail utile : $W' = 0$ (pas de dispositif électrique)
- ▷ transfert thermique, **PP** : $Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$.

AN $Q_{0 \rightarrow 1} = 231 \text{ J}$

9. Pour chacune des transformation, la température du thermostat est celle de la température dans l'état final (*c'est l'équilibre thermique*).

- ▷ Transformation $0 \rightarrow 1$: couple (T, V) (*car V constant*)

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_0} \quad \text{et} \quad S^e = \frac{Q_{0 \rightarrow 1}}{T_1} = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

Donc, avec le **Second Principe** : $S^c = \Delta S - S^e = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right)$

- ▷ Transformation $1 \rightarrow 2$: couple (T, P) (*car P constant*)

$$\Delta S = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_0} \quad \text{et} \quad S^e = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_2} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Donc, avec le **Second Principe** : $S^c = \Delta S - S^e = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right)$

On trouve deux entropies créées positives : chaque transformation est irréversible. Le cycle ne pourra pas être parcouru dans l'autre sens car cela entraînerait de réaliser les transformations $1 \rightarrow 0$ et $2 \rightarrow 1$ qui sont impossibles.

10. On décompose W_{cycle} comme la somme des différents travaux :

$$W_{cycle} = W_{0 \rightarrow 1} + W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 0}$$

Comme $0 \rightarrow 1$ et $2 \rightarrow 3$ sont isochores :

$$W_{cycle} = - \left(P_0 + \frac{mg}{S} \right) (V_B - V_A) + P_0 (V_B - V_A) = - \frac{mg}{S} (V_B - V_A)$$

AN $W_{cycle} = -3,2 \text{ J} < 0$: le cycle est moteur et c'est pas beaucoup !

11. On peut calculer W_{cycle} via la diagramme de Clapeyron : c'est l'air sous la courbe, compté négativement car le cycle est moteur.

$$W_{cycle} = - \frac{mg}{S} (V_B - V_A)$$

On retrouve le même résultat.

12. Par analogie avec les transformations $0 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 2$ on trouve :

$$\begin{aligned} \triangleright 2 \rightarrow 3 : S^c &= \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \frac{T_3}{T_2} - \frac{T_3 - T_2}{T_3} \right) \\ \triangleright 2 \rightarrow 3 : S^e &= \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \left(\ln \frac{T_0}{T_3} - \frac{T_0 - T_3}{T_0} \right) \end{aligned}$$

$$13. \quad \eta = - \frac{W_{cycle}}{Q_{0 \rightarrow 1} + Q_{1 \rightarrow 2}}$$

$$\eta = \frac{mg/S (V_B - V_A)}{\frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) + \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_3 - T_2)}$$

AN $\eta = 1,34\%$, pas un super rendement ...

Etude globale**Exercice 1 - Combinaison de deux machines thermiques :**

On souhaite maintenir l'intérieur d'une maison à $T_i = 18^\circ\text{C}$ en hiver, alors que la température extérieure est de $T_e = 5^\circ\text{C}$. On estime les pertes thermiques de la maison à 160MJ par heure.

1. Un kilogramme de bois brûlé libère 18MJ d'énergie. Combien de kilo de bois faut-il brûler par heure pour maintenir la température de la maison constante ?

On dispose d'une pompe à chaleur d'efficacité $e = \alpha e_C$, avec e_C l'efficacité de Carnot et $\alpha = 0.9$. On souhaite l'utiliser pour alimenter l'intérieur de l'habitation en se servant comme source froide de l'air extérieur. Pour alimenter la pompe à chaleur on utilise un moteur de rendement $\eta = \beta \eta_C$, avec η_C le rendement de Carnot et $\beta = 0.8$. Le moteur fonctionne à l'aide d'une source chaude (bois brûlé $T_c = 300\text{K}$) et utilise l'air intérieur de la maison comme source froide.

2. Donner et démontrer les expressions de e_C et η_C . A quelle condition $\alpha = 1$ et $\beta = 1$.
3. Faire un schéma global des échanges thermiques entre l'air extérieure, l'intérieur de la maison, le bois brûlé, le moteur et la pompe à chaleur.
4. Montre que le transfert thermique reçu par la maison est :

$$Q_m = (e\eta + 1 - \eta) Q_{\text{bois}}$$

avec Q_{bois} l'énergie libérée par la combustion du bois dans le moteur.

5. Calculer la nouvelle masse de bois qu'il faut brûler pour maintenir la température dans la maison. Conclure.

Exercice 2 - Perte de performance d'un congélateur (*) :

Un congélateur neuf a un coefficient de performance $e = 3$. Un appareil dans lequel on a laissé s'accumuler une couche de glace a une efficacité réduite. On suppose que l'effet de la couche de glace est d'augmenter l'entropie créée pour un même transfert thermique pris à la source froide. L'intérieur du congélateur est à -18°C et la pièce dans laquelle il se trouve à 25°C .

1. Calculer numériquement le coefficient e_C , l'efficacité d'une machine réversible fonctionnant avec les mêmes sources.
2. Exprimer l'efficacité e du réfrigérateur neuf (donc sans glace) en faisant intervenir les températures des deux sources ainsi que le rapport $\sigma = \frac{S^c}{Q_{fr}}$, où S^c est l'entropie créée sur un cycle.
3. Montrer alors que $\frac{1}{e} = \frac{1}{e_C} + \sigma T_c$. Commenter l'expression.
4. La couche de givre augmente σ à une nouvelle valeur $\sigma' = x\sigma$. Exprimer la nouvelle efficacité e' en fonction de e , e_C et x .

Tracer numériquement cette expression pour $x \in [1, 3]$ et discuter son évolution.

Etude de cycle

Exercice 3 - Turbine à gaz :

On considère une turbine à gaz dont le fonctionnement est schématisé sur le dessin ci-dessous. Le gaz qui décrit le cycle est l'air considéré comme un gaz parfait. On ne tient pas compte de l'écoulement du gaz.

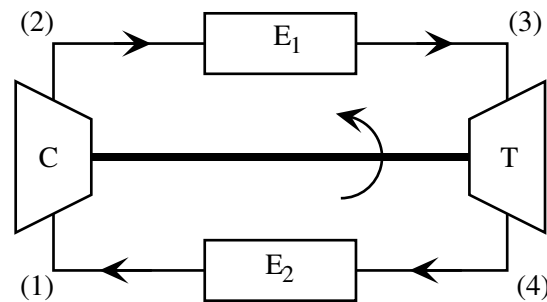


Fig. 1 – Turbine

Partant de l'état 1 ($P_1 = 1$ bar, $T_1 = 300$ K), le gaz passe dans un turbocompresseur dans lequel il subit une compression adiabatique (État 2 : $P_2 = 6,5$ bar, T_2).

Ensuite il passe dans une chambre de combustion (E_1), où il est mélangé avec une petite quantité de carburant dont on néglige la masse. Le carburant s'enflamme et fait monter la température du gaz. Le gaz subit une transformation isobare et passe à l'état 3 ($P_3, T_3 = 1300$ K).

Le gaz subit ensuite une détente adiabatique dans une turbine (T) pour arriver à l'état 4 (P_4, T_4).

Enfin, il se refroidit de manière isobare en retournant à l'état 1.

On supposera par la suite le cycle comme étant réversible.

On donne pour l'air : $\gamma = 1,4$; masse molaire $M = 29$ g.mol⁻¹; constante des gaz parfaits $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹. On raisonnera sur une masse de 1 kg de gaz.

- Déterminer l'expression de T_2 et de T_4 en fonction de T_1 , P_1 , P_2 et T_3 . Effectuer les applications numériques.
- Représenter le cycle dans un diagramme de Clapeyron (P, V) sans respecter l'échelle. S'agit-il d'un cycle moteur ou récepteur ?
- Déterminer les expressions des capacités thermiques à volume constant (C_v) et à pression constante (C_p) de 1 kg de gaz.
- Déterminer les expressions des transferts thermiques reçus par le gaz entre les états 2 et 3 (Q_{23}) et entre les états 4 et 1 (Q_{41}). Applications numériques.
- Déterminer l'expression du travail total reçu par le gaz W sur le cycle. Application numérique.
- La turbine entraîne le turbocompresseur par l'intermédiaire d'un arbre. Déterminer le travail nécessaire à l'entraînement du compresseur et la part que cela représente dans le travail total fourni par la turbine.
- Déterminer l'expression du rendement $\eta = \frac{|W|}{|Q_{23}|}$ en fonction des températures. Application numérique.

Exercice 4 - Réfrigérateur à ammoniac (*transition de phase*) :

Pour optimiser l'efficacité d'une machine frigorifique, il faut s'approcher du cycle de Carnot théorique constitué de deux isothermes T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$) et de deux adiabatiques réversibles

- ▷ une détente du point A au point B de P_1 à P_2
- ▷ une compression du point C au point D de P_2 à P_1

On souhaite ici entretenir une chambre froide à la température avec une source chaude (air ambiant). Pour ce faire on choisit $T_1 = 40^\circ$ et $T_2 = -20^\circ$.

De plus, pour des échanges d'énergie importants, on utilise des changements d'état. On suppose donc que l'ammoniac qui joue le rôle de fluide caloporteur décrit l'intégralité du palier de changement d'état *liquide* → *vapeur* à T_1

1. Placer dans un diagramme de Clapeyron (P, v) la courbe de saturation et tracer le cycle de Carnot théorique $ABCD$ décrit par le fluide. On donne le taux de vapeur en B et C : $x_B = 0.19$ et $x_C = 0.86$.
2. Rappeler et calculer l'efficacité maximale de Carnot.

Dans la pratique, on n'utilise pas de détente adiabatique réversible : elles ont un mauvais rendement dans un mélange liquide vapeur et sont complexes et très chers. On préfère l'utilisation d'un détendeur calorifugé simple pour la transformations $A \rightarrow B$: c'est un simple tuyaux qui se rétrécie.

3. Quel détente vu précédemment permet de modéliser ce genre de système où le fluide s'écoule. Quelle est alors la grandeur conservé au cours de l'écoulement.
4. Exprimer le nouveau titre en vapeur x'_B .
On donne l'enthalpie massique du liquide et de la vapeur d'ammoniac
 $\triangleright$ à $T = T_1$: $h_l(T_1) = 373 \text{kJ.kg}^{-1}$ et $h_v(T_1) = 1472 \text{kJ.kg}^{-1}$
 $\triangleright$ à $T = T_2$: $h_l(T_2) = 89.7 \text{kJ.kg}^{-1}$ et $h_v(T_2) = 1419 \text{kJ.kg}^{-1}$
5. Placer alors le point B' sur le schéma précédent.
6. Pour la transformation $B' \rightarrow C'$, on préfère décrire l'intégralité du palier d'évaporation à T_2 jusqu'au point C' . Puis on comprime la vapeur de façon adiabatique et réversible jusqu'à l'état D' de pression P_1 .
7. Placer le point C' sur le diagramme de Clapeyron.
8. Calculer la température atteinte au point D' et décrire les problèmes que cela peut poser.
9. Dessiner alors le cycle réel sur le diagramme de Clapeyron.

Exercice 5 - Cycle triangulaire :

On considère le cycle parcouru de manière quasistatique par un gaz parfait diatomique :

- $\triangleright A \rightarrow B$: isochore à $V = 2V_0$ de $2P_0$ à P_0
 - $\triangleright B \rightarrow C$: isobare de $2V_0$ à V_0
 - $\triangleright C \rightarrow A$: segment de droite oblique de C à A
1. Représenter le cycle sur un diagramme de Clapeyron. Le cycle est-il moteur ou récepteur ?
 2. Exprimer le travail reçu sur le cycle.
 3. Au cours de quel étape le système reçoit le transfert thermique de la source chaude ?
 4. Montrer que son rendement η est :

$$\eta = \frac{\gamma - 1}{3(\gamma + 1)}$$

Exercice 6 - Cycle de Brayton Joule (*) :

Exercice ouvert, il faudra prendre des initiatives en se rappelant de ce qu'on a fait pour les autres études de cycle.

Un cycle de Brayton-Joule est formé de deux isentropiques et de deux isobares alternées. Le cycle est décrit dans le sens moteur par un gaz parfait. Pour ce gaz parfait, γ est supposé constant. On pose $\alpha = P_2/P_1$. Montrer que le rendement du cycle est :

$$\eta = 1 - \alpha^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Problème :**Exercice 7 - Mise en service d'un complexe piscine-patinoire (*) :**

On donne $l_f = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$; $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$; $c_{glace} = 2,10 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

On étudie un complexe piscine-patinoire dont le chauffage de la première et le refroidissement de la seconde sont assurés par une pompe à chaleur, au fonctionnement réversible, utilisant la piscine comme source chaude et la patinoire comme source froide. Lorsqu'elles sont en fonctionnement, la piscine est à $T_1 = 300 \text{ K}$ et la patinoire à $T_2 = 263 \text{ K}$.

Elles ont des masses respectives d'eau $m_1 = 2.10^6 \text{ kg}$ et $m_2 = 2,5.10^5 \text{ kg}$. On part d'un état initial où les deux masses d'eau sont à $T_i = 280 \text{ K}$. On note T_0 température de l'équilibre eau-glace à pression atmosphérique.

1. Calculer numériquement les capacités thermiques C_1 de l'eau de la piscine, C_2 de l'eau de la patinoire lorsqu'elle est liquide et C'_2 de l'eau de la patinoire lorsqu'elle est gelée.
2. Représenter la pompe sur un schéma global. On fera apparaître δQ_{pi} et δQ_{pa} , les transferts thermiques en provenance de la piscine et de la patinoire. On précisera leur signe.

On considère l'état initial où les deux masses d'eau sont liquides à la température $T_i = 280$. On appelle T_{pi} la température de la piscine au cours du temps et T_{pa} celle de la patinoire.

3. On s'intéresse à la première phase de la mise en service : l'eau de la patinoire reste liquide et se refroidit.
 - (a) Appliquer le premier principe pour chacun des deux systèmes entre deux états infiniment proche. En déduire une expression des transferts thermiques δQ_{pa} et δQ_{pi} en fonction de dT_{pi} , dT_{pa} , C_1 et C_2 .
 - (b) A l'aide de l'inégalité de Clausius, montrer que :

$$C_1 \frac{dT_{pi}}{T_{pi}} + C_2 \frac{dT_{pa}}{T_{pa}} = 0$$

- (c) En intégrant l'expression précédente, donner la température T_3 de la piscine avant que gèle l'eau de la patinoire.
- (d) Discuter la valeur de T_3 par rapport à T_i et T_1 . Conclure sur ce qui demande le plus d'énergie pour mettre en fonctionnement la patinoire.
- (e) Calculer le travail W_3 consommé par la pompe à chaleur pendant cette première phase.

On s'intéresse désormais à la deuxième phase au cours de laquelle l'eau de la patinoire gèle progressivement.

- 4.(a) Appliquer le premier principe pour chacun des deux systèmes entre deux états infiniment proche. En déduire une expression des transferts thermiques δQ_{pa} et δQ_{pi} en fonction de dT_{pi} , C_1 , l_{fus} , m_2 et dx la fraction de l'eau de la patinoire qui gèle.
- (b) Par intégration de l'inégalité de Clausius, montrer que :

$$C_1 \ln \frac{T_4}{T_3} = m_2 \frac{l_{fus}}{T_0}$$

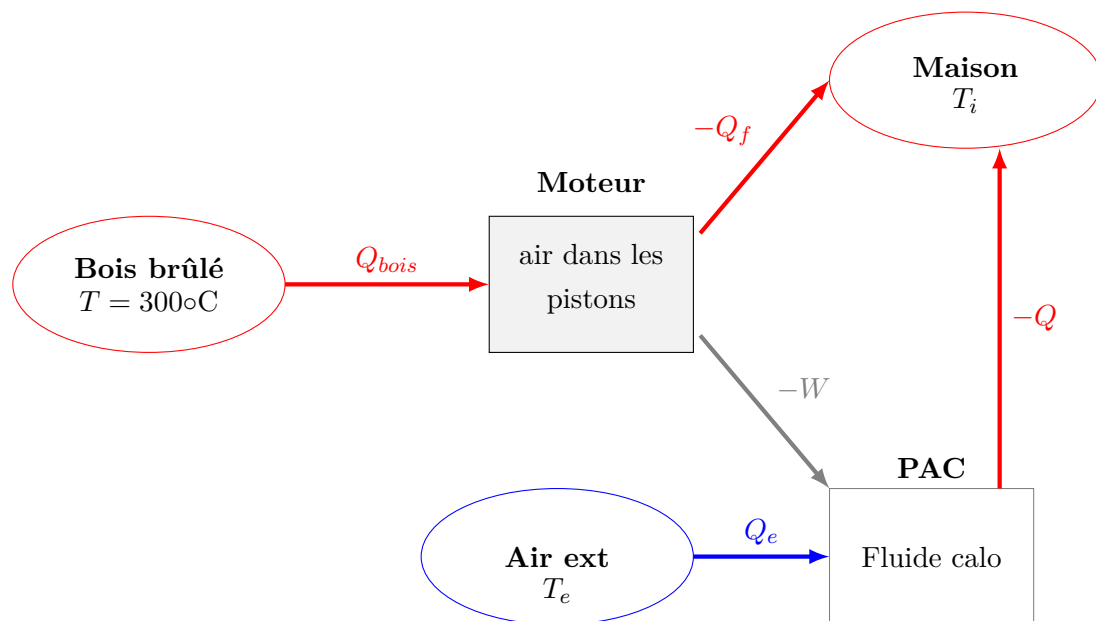
avec T_4 la température de l'eau de la piscine à la fin de cette phase.

- (c) A l'aide d'une application numérique, comparer T_3 et T_4 et comparer cette phase à la phase précédente de chauffage.
 - (d) Calculer le travail W_4 consommé par la pompe à chaleur. Comparer à W_3 .
5. Dans la dernière phase, on refroidit la glace de la piscine jusqu'à T_2 . Par symétrie entre avec la question 2, donner T_5 , la température de l'eau de la piscine à la fin de cette phase, et W_5 , le travail reçu par la pompe.
 6. A l'aide d'un transfert thermique "classique" Q_6 , on finit de monter l'eau de la piscine à la température T_1 . Calculer Q_6 et faire l'application numérique.
 7. Calculer le cout énergétique total dépensé lors de ces différentes phases. Le comparer la variation totale d'enthalpie de la piscine entre T_i et T_1 . Commenter.

Etude globale

Exercice 1 - Combinaison de deux machines thermiques :

1. Le bois doit produire 160 MJ en 1 heure, il faut donc brûler $160/18 = 8.9\text{kg}$ de bois en une heure.
2. Cf cours pour les démos. Pour avoir $\eta = \eta_C$ ou $e = e_C$, il faut avoir un cycle réversible.
3. 🎉🎉🎉 **Attention !** On représente ici le sens positif des échanges d'énergie!



4. Le transfert thermique reçu par la maison est $Q_m = -Q_f - Q$ avec :
 - ▷ $-Q_f$: transfert thermique fourni par le moteur à sa source froide.
 - PP** : $-Q_f = W + Q_{bois} = -\eta Q_{bois} + Q_{bois}$ avec $\eta = -W/Q_{bois}$.
 - ▷ $-Q$: transfert thermique fourni par la PAC à sa source chaude.
 - $-Q = -eW$ 🎉🎉🎉 **Attention !** W , travail reçu par le moteur, donc le travail reçu par la PAC est $-W$ (qui est bien positif).
 - Comme $-W = \eta Q_{bois}$ on a $-Q = e\eta Q_{bois}$

Finalement : $Q_m = Q_{bois} (1 - \eta + e\eta)$.

5. Il faut toujours $Q_m = 160\text{kJ}$ mais en évaluant η et e on trouve : $1 - \eta + e\eta \simeq 8,5$ donc $Q_{bois} = Q_m/8,5 \simeq 18,8\text{kJ}$. Il faut alors $18,8/18 \simeq 1,1\text{kg}$ de bois, soit 8 fois moins.

Exercice 2 - Perte de performance d'un congélateur :

1. Cf cours !! $e_C = T_f/(T_c - T_f)$.
2. 🎉🎉🎉 **Attention !** Etude globale (on ne détaille pas le cycle) $\Rightarrow$ on fait comme pour les démos des théorèmes de Carnot!!

On applique sur un cycle le **Premier Principe** et le **Second Principe**

- ▷ **PP** : $0 = W + Q_c + Q_f$
- ▷ **SP** : $-S^c = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$

Finalement $e = Q_f/W = -\frac{Q_f}{Q_f + Q_c} = -\frac{1}{1 + Q_c/Q_f}$.

Avec le **SP**, $Q_c/Q_f = -T_c \frac{S^c}{Q_f} - \frac{T_c}{T_f}$

$$e = -\frac{1}{1 - T_c \frac{S^c}{Q_f} - \frac{T_c}{T_f}} = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1 + T_c \frac{S^c}{Q_f}}$$

3. On a alors : $\frac{1}{e} = \underbrace{\frac{T_c}{T_f} - 1}_{=1/e_C} + \underbrace{T_c \frac{S^c}{Q_f}}_{\sigma} = \frac{1}{e_C} + \sigma T_c$

On trouve alors une efficacité inférieure à celle de Carnot (comme $1/e > 1/e_C$) : l'apparition de glace se traduit par un terme de création d'entropie qui réduit l'efficacité. A chaque tour de cycle, le terme σT_c va "s'ajouter" (tout comme la glace s'accumule) réduisant à chaque fois l'efficacité du congélateur.

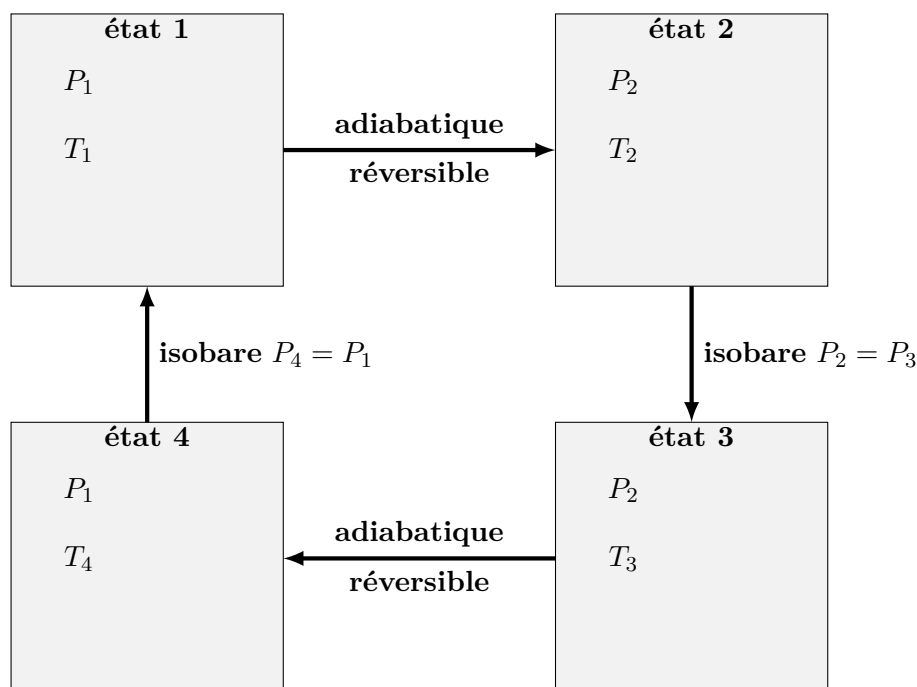
4. On a alors

$$\frac{1}{e'} = \frac{1}{e_C} + \sigma' T_c = \frac{1}{e_C} + \sigma T_c + \underbrace{(\sigma' - \sigma)}_{(x-1)\sigma} T_c = \frac{1}{e} + (x-1)\sigma T_c$$

Soit $e' = \frac{e}{1 + (x-1)\sigma T_c e}$. En traçant la fonction, on remarque alors que, dès que x augmente ($\sim$ dès que du givre s'accumule sur le congélateur), l'efficacité diminue rapidement. Il faut **dégivrer** les congélateur !

Etude de cycle

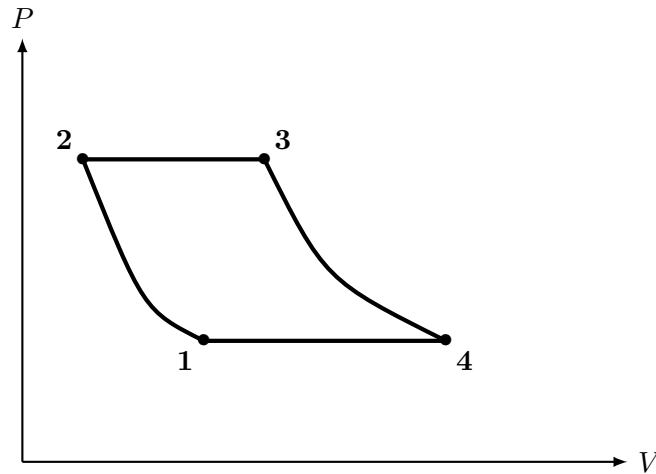
Exercice 3 - Turbine à gaz :



1. Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont adiabatiques réversibles $\Rightarrow$ LAPLACE!!

$$T_2 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} T_1 = 512\text{K} \quad \text{et} \quad T_4 = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} T_3 = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} T_3 = 762\text{K}$$

2. Le cycle tourne dans le sens horaire : $W < 0$, le cycle est moteur.



3. $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} = \frac{mR}{M(\gamma - 1)} = 7,2 \cdot 10^{-1} \text{ J/K}$ et $C_P = \gamma C_V = 1,0 \text{ J/K}$

4. $\triangleright$ on cherche $Q \Rightarrow$ **Premier Principe!!**

$\triangleright$ la transformation est isobare $\Rightarrow$ **Premier Principe** avec **ENTHALPIE!!**

$\triangleright$ Transformation $2 \rightarrow 3$: $\Delta H = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_3 - T_2)$; $W' = 0$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_3 - T_2) = 791 \text{ kJ}$$

$\triangleright$ Transformation $4 \rightarrow 1$: $\Delta H = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_4)$; $W' = 0$

$$Q_{4 \rightarrow 1} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_4) = -433 \text{ kJ}$$

5.

Méthode en DS. Trouver le travail sur un cycle

$\triangleright$ si on a trouvé les différents $Q \Rightarrow$ **PP** sur un cycle $-W = Q_c + Q_f$.

$\triangleright$ (on calcule les différents travaux W_i et on les somme)

Premier Principe sur le cycle : $W = -\underbrace{Q_{1 \rightarrow 2}}_0 = 0 - Q_{2 \rightarrow 3} - \underbrace{Q_{3 \rightarrow 4}}_0 = 0 - Q_{4 \rightarrow 1}$.

AN : $W = -328 \text{ kJ}$ (< 0 , cycle moteur ... OK)

6. 🚫🚫🚫 **Attention ! Important pour l'année prochaine !**

L'écoulement d'un fluide à travers un dispositif mécanique (turbine, turbocompresseur, ...) est modélisé par une détente de Joule-Thompson. Lors d'une telle détente, le travail des forces de pression permet l'écoulement du fluide. Le **Premier Principe** s'écrit alors avec l'enthalpie :

$$\text{pour un écoulement : } \Delta H = W' + Q$$

Le travail utile W' est alors le travail fourni par le système mécanique

$\triangleright$ transformation $1 \rightarrow 2$: turbocompresseur.

PP : $W'_{turbocomp} = \Delta_{12}H - 0$ (adiabatique) donc $W'_{turbocomp} = \frac{\gamma mR}{M(\gamma - 1)} (T_2 - T_1) = 213 \text{ kJ} > 0$: le turbocompresseur donne de l'énergie (positive) au système (fluide qui s'écoule).

$\triangleright$ transformation $3 \rightarrow 4$: turbine.

PP : $W'_{turbine} = \Delta_{34}H - 0$ (adiabatique) donc $W'_{turbine} = \frac{\gamma mR}{M(\gamma - 1)} (T_4 - T_3) = -540 \text{ kJ} < 0$: le fluide qui s'écoule fournit de l'énergie (positive) à la turbine.

Pour faire tourner le turbocompresseur, il faut fournir 213kJ. Deux choix alors :

- ▷ on branche le turbocompresseur à EDF/une source d'énergie externe (compliqué dans un avion)
- ▷ on alimente le turbocompresseur avec une partie de l'énergie générée par la turbine

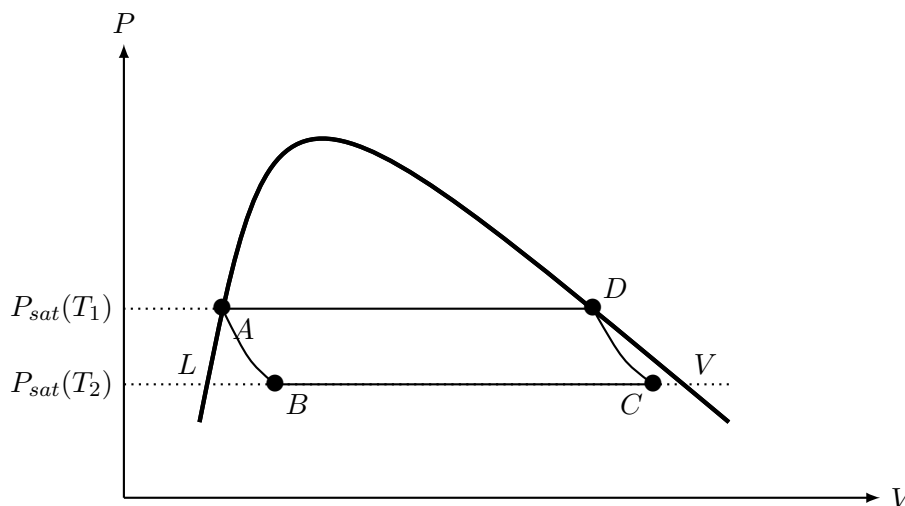
Dans le deuxième cas, $213/540 \simeq 39\%$ de l'énergie générée par la turbine sert à alimenter le turbocompresseur. Finalement, on ne récupère "que" $540 - 213 = 327\text{kJ}$ (*tiens tiens on retrouve $-W$ du cycle*)!.

$$7. \text{ Rendement : } \eta = \frac{-W}{W_{2 \rightarrow 3}} = \frac{Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}.$$

AN $\eta = 41\%$. Beaucoup? Pas beaucoup? A comparer avec le rendement de Carnot associé $\eta_C = 1 - 300/1300 = 77\%$. Presque deux fois moins.

Exercice 4 - Réfrigérateur à ammoniac (*transition de phase*) :

1. 🔴🔴🔴 **Attention !** Plusieurs points à vérifier pour tester si on a bien compris les diagrammes (P, V) pour les transitions de phases
 - ▷ Les transformations $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$ sont des isothermes **en présence de transition de phase !**
Donc la pression est fixée à $P = P_{\text{sat}}(T)$
 - ▷ Les points A et D sont sur les courbes de rosée/ébullition, pression $P_{\text{sat}}(T_1)$
 - ▷ Les points B et C se placent à l'aide de leur titre en vapeur : $LB = x_B LV$ et $LC = x_C LV$.



2. Cf cours !

Dans la pratique, on n'utilise pas de détente adiabatique réversible : elles ont un mauvais rendement dans un mélange liquide vapeur et sont complexes et très chers. On préfère l'utilisation d'un détendeur calorifugé simple pour la transformations $A \rightarrow B$: c'est un simple tuyaux qui se rétrécit.

3. C'est la détente de Joule Thompson (cf TD Premier Principe) : l'enthalpie se conserve (le travail des forces de pression assure l'écoulement).
4. On ne sait pas quoi faire $\Rightarrow$ on applique le **Premier Principe** !

- ▷ **Variation d'enthalpie** 🔴🔴🔴 **Attention !** Méthode importante !

On peut calculer la variation d'enthalpie en utilisant les tables des enthalpies massiques : $m_x h_x(T)$ donne l'enthalpie d'une masse m_x du constituant x à la température T .

- ▷ état A : 0% de vapeur et 100% de liquide à T_1

$$H(A) = 0 \times h_v(T_1) + m_0 \times h_l(T_1)$$

- ▷ état B : x'_B de vapeur et $1 - x'_B$ de liquide à T_2

$$H(B) = m_0 x'_B \times h_v(T_2) + m_0 (1 - x'_B) \times h_l(T_2)$$

Finalement $\Delta_{AB}H = H(B) - H(A) = m_0 x'_B \times h_v(T_2) + m_0 (1 - x'_B) \times h_l(T_2) - m_0 h_l(T_1)$.

▷ Pas de travail utile $W' = 0$ et pas de transfert thermique (calorifugée) $Q = 0$.

$$\text{PP : } m_0 x'_B \times h_v(T_2) + m_0(1 - x'_B) \times h_l(T_2) - m_0 h_l(T_1) = 0 \text{ donc } x'_B = \frac{h_l(T_1) - h_l(T_2)}{h_v(T_2) - h_l(T_2)}$$

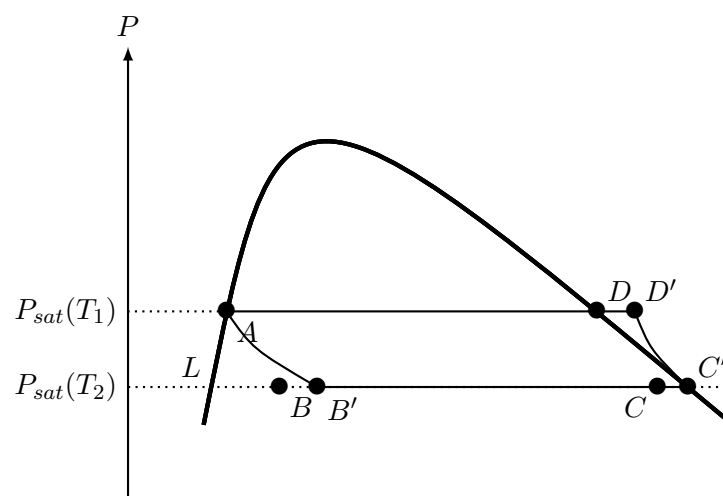
$$\text{AN : } x'_B = 21\%.$$

5. On se rend compte que $x_B < x'_B$: le point B' sera sur le même palier ($P = P_{\text{sat}}(T_2)$) mais un peu à droite de B .
6. Transformation $C' \rightarrow D'$: adiabatique réversible pour un GP $\Rightarrow$ LAPLACE!!

$$T_{D'} = \left(\frac{P_{C'}}{P_{D'}} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} T_{C'} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} T_2$$

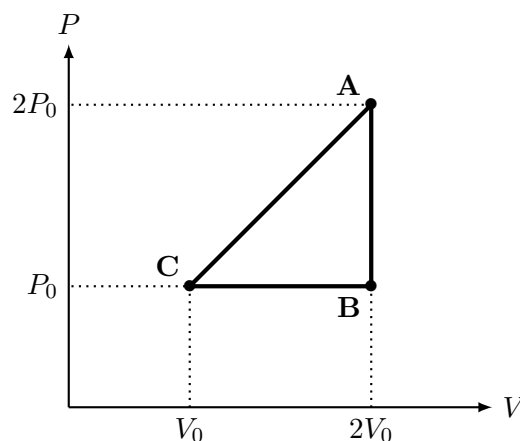
On trouve une température plus élevée que précédemment (même pression qu'en D mais volume plus grand) : dans un frigo, cela risque d'être problématique d'avoir des températures élevées au sein de la machinerie.

7.



Exercice 5 - Cycle triangulaire :

1. On tourne dans le sens horaire : $W < 0$, le cycle est moteur.



2. Le travail reçu sur le cycle est l'air dans le cycle : $W = -P_0 V_0 / 2$.
3. En notant $T_0 = P_0 V_0 / nR$ la température en C , on a $T_B = 2T_0$ et $T_A = 4T_0$. Le système est donc en contact avec la source chaude lors de $C \rightarrow A$. (c'est également la transformation où le travail est négatif).
4. Le rendement est alors : $\eta = -W / Q_{C \rightarrow A}$. Il faut donc trouver $Q_{C \rightarrow A}$!

Premier Principe sur $C \rightarrow A$

$$\triangleright \text{Variation d'énergie interne : } \Delta_{CA} U = \frac{nR}{\gamma-1} (T_A - T_C) = \frac{nR}{\gamma-1} (4T_0 - T_0) = \frac{3P_0 V_0}{\gamma-1}.$$

- ▷ Travail des forces de pression : $W_{C \rightarrow A} = -\text{aire sous la transformation} = -P_0 V_0/2 - P_0 V_0 = -3P_0 V_0/2$
- ▷ Pas de travail utile
- ▷ **PP** : $Q_{C \rightarrow A} = \Delta_{CA} U - W_{C \rightarrow A}$ soit

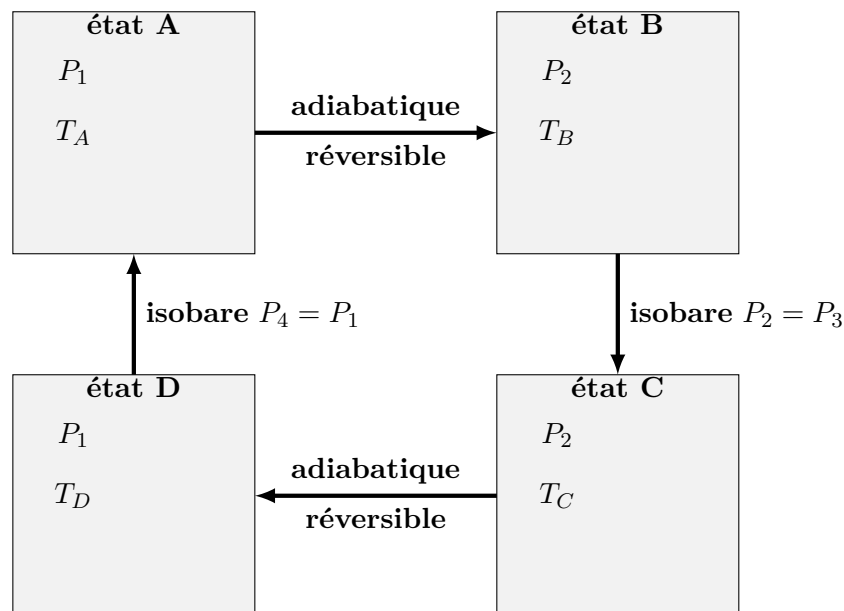
$$Q_{C \rightarrow A} = \frac{3P_0 V_0}{\gamma - 1} + \frac{3}{2} P_0 V_0 = \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)} 3P_0 V_0$$

On a alors $\eta = \frac{P_0 V_0/2}{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)} 3P_0 V_0} = \frac{\gamma - 1}{3(\gamma + 1)}$

Exercice 6 - Cycle de Brayton Joule (*) :

Faire preuve d'initiative c'est faire preuve de méthode : on fait ce qu'on sait faire et on le fait comme d'habitude. A savoir ...

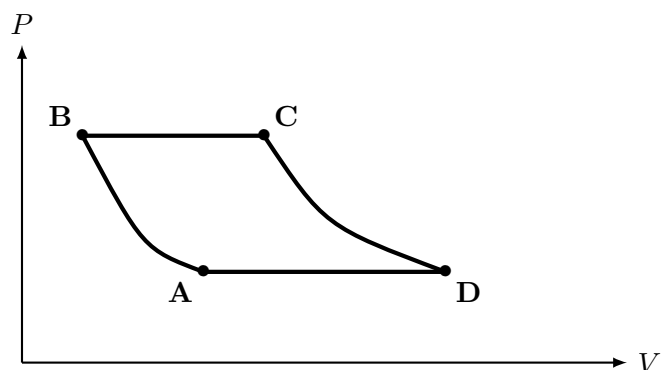
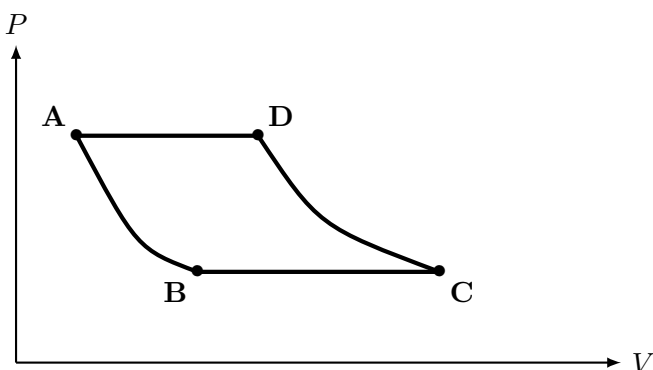
- ▷ **On représente le cycle** : diagramme (P, V) et les différents états
- ▷ **Définition du rendement** $\eta = -W/Q_c = 1 + Q_f/Q_c$
- ▷ **Trouver Q_c et Q_f** : identifier les transformations où elles se font, calculer les différents transferts thermiques avec le **PP**
- ▷ **Utiliser toutes les transformations du cycle** : toutes les transformations sont utiles, il faut toutes les étudier (notamment pour relier des grandeurs thermodynamiques)



Pour que le cycle soit moteur, il doit tourner dans le sens horaire !

NON

OUI



- ▷ $A \rightarrow B$: adiabatique réversible
- ▷ $B \rightarrow C$: source chaude, transformation vers la zone en haut à droite du diagramme (P, V)
- ▷ $C \rightarrow D$: adiabatique réversible
- ▷ $D \rightarrow A$: source froide, transformation vers la zone en bas à gauche du diagramme (P, V)

On cherche :

- ▷ $Q_c = Q_{B \rightarrow C} \dots$ **PP**+enthalpie $Q_c = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_C - T_B)$.
- ▷ $Q_f = Q_{D \rightarrow A} \dots$ **PP**+enthalpie $Q_f = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_A - T_D)$.

Donc $\eta = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B}$. Il faut faire le lien entre les T , on regarde les transfos restantes ! $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$ adiabatique réversible $\Rightarrow$ LAPLACE P, T

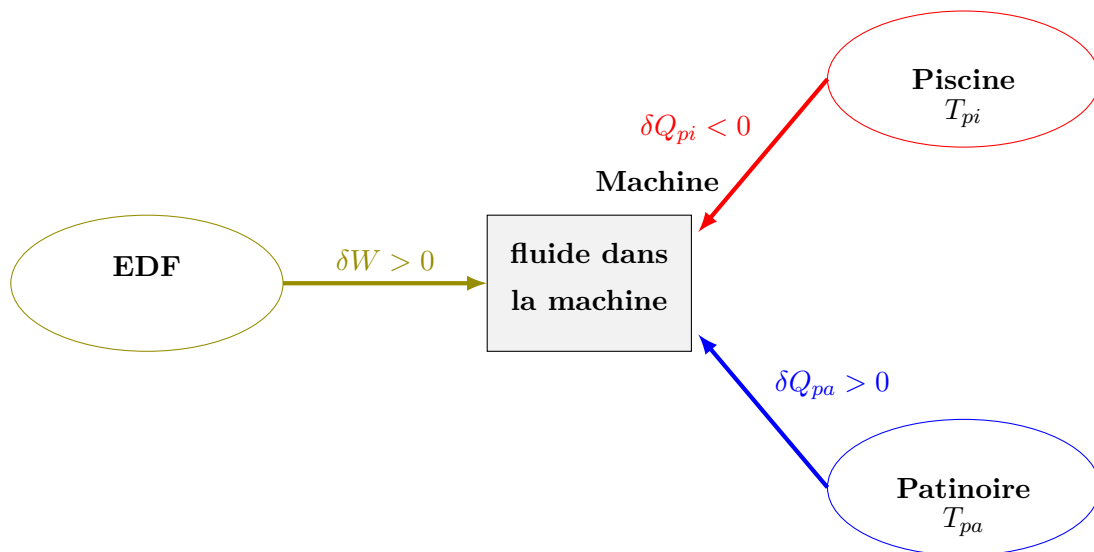
$$T_A = (P_2/P_1)^{(\gamma-1)/\gamma} T_B \quad \text{et} \quad T_D = (P_2/P_1)^{(\gamma-1)/\gamma} T_C$$

On fait apparaître $\alpha = P_2/P_1$, on travail l'expression de η et on trouve bien $\eta = 1 - \alpha^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

Problème :

Exercice 7 - Mise en service d'un complexe piscine-patinoire (*) :

1. On prend les masses et on fait attention à utiliser les bonnes valeur de capacité thermique massique (🔥🔥🔥 **Attention !** la phase liquide ou solide). $C_1 = c_{eau} m_1 = 8,36 \cdot 10^9 \text{ J.K}^{-1}$
 $C_2 = c_{eau} m_2 = 1,05 \cdot 10^9 \text{ J.K}^{-1}$
 $C'_2 = c_{glace} m_2 = 5,2 \cdot 10^8 \text{ J.K}^{-1}$
2. On veut chauffer la piscine : on lui donne de l'énergie, $\delta Q_{pi} < 0$. On veut refroidir la patinoire : on lui prend de l'énergie, $\delta Q_{pa} > 0$.



On considère l'état initial où les deux masses d'eau sont liquides à la température $T_i = 280$. On appelle T_{pi} la température de la piscine au cours du temps et T_{pa} celle de la patinoire.

3. On s'intéresse à la première phase de la mise en service : l'eau de la patinoire reste liquide et se refroidit. (a)

Méthode en DS. Premier Principe entre deux états proche

C'est comme appliquer le **PP** entre (T, P, V) et $(T + dT, P + dP, V + dV)$. On a alors

- ▷ $\Delta U \rightarrow dU = C_V dT$; $\Delta H \rightarrow dH = C_P dT$ ou $\Delta H \rightarrow dH = l_{...} dm$;
- ▷ $W \rightarrow \delta W = -P dV$
- ▷ $Q \rightarrow \delta Q$

Pour chacun des deux système on trouve :

$$C_1 dT_{pi} = -\delta Q_{pi} \quad \text{et} \quad C_2 dT_{pa} = -\delta Q_{pa}$$

☹☹☹ **Attention !** Signe – devant le transfert thermique car δQ_{pi} et δQ_{pa} représentent les transferts **reçus** par la machine ! La on regarde ceux reçu par la patinoire.

☹☹☹ **Attention !** Ici pas de changement de phase : c'est la température qui varie !

(b) Inégalité de Clausius $\iff$ **Second Principe** sur un cycle.

$$\frac{\delta Q_{pi}}{T_{pi}} + \frac{\delta Q_{pa}}{T_{pa}} \leq 0 \text{ réversible donc égalité et avec les expressions précédentes } C_1 \frac{dT_{pi}}{T_{pi}} + C_2 \frac{dT_{pa}}{T_{pa}} = 0$$

(c) C'est un équation différentielles "pas classiques" $\Rightarrow$ séparation des variables et on intègre !

Pour la piscine : $T_{pi} : T_i \rightarrow T_3$ et pour la patinoire $T_{pa} : T_i \rightarrow T_{fus}$

$$C_1 \frac{dT_{pi}}{T_{pi}} = -C_2 \frac{dT_{pa}}{T_{pa}} \Rightarrow \int_{T_i}^{T_3} C_1 \frac{dT_{pi}}{T_{pi}} = - \int_{T_i}^{T_{fus}} C_2 \frac{dT_{pa}}{T_{pa}}$$

$$\text{On a } C_1 \ln \frac{T_3}{T_i} = -C_2 \ln \frac{T_{fus}}{T_i} \text{ soit } T_3 = T_i \left[\frac{T_i}{T_{fus}} \right]^{C_2/C_1} = 280,9 \text{ K}$$

(d) $T_3 \simeq T_i$: la température de la piscine n'a pas beaucoup bougé ! C'est faire gelé la patinoire qui demande beaucoup d'énergie !

(e) On applique le **PP** à la machine sur l'ensemble des cycles : $W = -Q_{pi} - Q_{pa}$ avec :

$\triangleright -Q_{pi}$: transfert thermique **reçu** par la piscine $\Rightarrow$ variation d'énergie de la piscine (par **PP**)

$$Q_{pi} = C_1 (T_3 - T_i)$$

$\triangleright -Q_{pa}$: transfert thermique **reçu** par la patinoire $\Rightarrow$ variation d'énergie de la patinoire (par **PP**)

$$Q_{pa} = C_2 (T_{fus} - T_i)$$

$$\text{Donc } W_3 = C_1 (T_3 - T_i) + C_2 (T_{fus} - T_i)$$

On s'intéresse désormais à la deuxième phase au cours de laquelle l'eau de la patinoire gèle progressivement.

4. ☹☹☹ **Attention !** désormais l'eau de la piscine gèle : elle se transforme en glace mais sa température ne varie plus $T_{pa} = T_{fus}$! On refait tout comme avant mais avec :

$$dH = C_P dT \rightarrow dH = dm l_{fus} = m_2 dx l_{fus}$$

(a) On trouve : $C_1 dT_{pi} = -\delta Q_{pi}$ et $m_2 dx l_{fus} = -\delta Q_{pa}$

(b) Inégalité de Clausius

$$C_1 \frac{dT_{pi}}{T_{pi}} + \frac{m_2 dx l_{fus}}{T_{fus}} = 0$$

On intègre $x = 0$ à $x = 1$ et on trouve :

$$C_1 \ln \frac{T_4}{T_3} = m_2 \frac{l_{fus}}{T_0}$$

(c) $T_4 = T_3 \exp \left[\frac{m_2 l_f}{C_1 T_0} \right] = 291,4 \text{ K}$. Il y a cette fois un effet important sur la température de la piscine.

(d) De la même façon on en déduit que $W_4 = C_1 (T_4 - T_3) - m_2 l_f = 4030 \text{ MJ}$.

5. On a exactement la même chose qu'à la question 3 mais en changeant la capacité thermique de la patinoire. On trouve :

$$\triangleright T_5 = T_4 \left[\frac{T_0}{T_2} \right]^{C'_2/C_1} = 292,1 \text{ K}.$$

$$\triangleright W_5 = C_1 (T_5 - T_4) + C'_2 (T_2 - T_0) = 652 \text{ MJ}$$

$$6. Q_6 = \Delta H = C_1 (T_1 - T_5) = 66000 \text{ MJ}$$

7. En comparant les différentes phases, on se rend compte que la variation d'enthalpie totale de la piscine est principalement due à la phase où la patinoire gèle : les transitions de phases mettent en jeu des grandes quantités d'énergie.

Table des matières

1	Modèle du gaz parfait microscopique	1
1.1	Modèle microscopique	2
1.2	Description d'une molécule de gaz	2
2	Modèle de la pression sur une paroi	3
2.1	Modélisation du choc d'une particule	3
2.2	Nombre de particule tapant la paroi et pression cinétique.	4
3	Température cinétique et loi des gaz parfaits	4
3.1	Notion de température cinétique	4
3.2	Equation d'état des gaz parfaits	5
4	Applications	6
4.1	Fuite d'une bouteille de gaz	6
4.2	Équilibrage des pressions	7

Dans ce cours chapitre, nous allons nous essayer de construire une description microscopique d'un gaz parfait. L'objectif sera, à l'aide d'un modèle le plus simple possible, de retrouver l'équation des gaz parfaits. On fera une distinction entre :

Grandeur macroscopiques

- ~ approche thermodynamique
- ▷ température T
- ▷ pression P
- ▷ volume V

Grandeur microscopiques

- ~ approche cinétique
- ▷ température cinétique T^*
- ▷ pression cinétique P^*
- ▷ volume cinétique V^*

Objectif :

- ▷ construire un modèle microscopique pour le gaz parfait
- ▷ définir les grandeurs thermodynamique au niveau microscopique
- ▷ retrouver la loi des gaz parfaits microscopique : $P^*V^* = nRT^*$.

1 Modèle du gaz parfait microscopique

► Modèle macroscopique

D'un point de vue de la thermodynamique macroscopique, un gaz parfait est décrit à l'échelle macroscopique, *i.e.* les particules qui le composent sont "invisibles/n,'existent pas". Un gaz parfait est alors un gaz **à basse pression** qui vérifie l'équation des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

où P est la pression, V le volume du gaz, n la quantité de matière, T la température et $R = 8,314\text{J/mol}$ la constante des gaz parfaits.

1.1 Modèle microscopique

Définition. Gaz parfait à l'échelle microscopique

Un gaz parfait est une assemblée de particules :

- ▷ de taille négligeable
- ▷ sans interactions entre elles

Avec cette définition, le volume microscopique V^* est le volume accessible aux différentes particules. Il est assimilable au volume du récipient V de la thermodynamique : $V = V^*$.

Remarque : Si les particules avaient une taille, le volume accessible aux particules serait :
 $V^* = V - NV_{\text{particule}} = V - N\frac{4}{3}\pi r^3$ avec r le rayon d'une particule sphérique.
 Sans l'hypothèse de taille négligeable, on aurait pas $V^* = V$.

Essayons de tirer des liens entre grandeurs microscopiques et macroscopiques.

▷ **nombre de particules N ↔ nombre de moles n**

Le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}$ rend compte du nombre de particule N dans une mole :

$$N = n\mathcal{N}_A, \text{ avec } \mathcal{N}_1 = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

▷ **masse d'une molécule m^* et masse molaire M**

La masse molaire d'un élément représente la masse d'une mole, soit de $\mathcal{N}_A$ particules. La masse m^* d'une particule est alors :

$$m^* = M/\mathcal{N}_A$$

Ordre de grandeur : $m_{O_2}^* = 32/6 \cdot 10^{23} \simeq 5 \cdot 10^{-23} \text{ g}$.

▷ **densité particulaire n^* ↔ masse volumique ρ**

Définition. Densité particulaire

La densité particulaire n^* rend compte du nombre de particule par unité de volume. Le nombre N de particules dans un volume V est :

$$N = n^*V$$

La masse volumique ρ est le rapport de la masse du gaz m sur le volume occupé. On peut décrire m comme $m = Nm^*$ avec N le nombre de particules et m^* la masse d'une particule. On a alors :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m^*N}{V} = m^*n^*$$

1.2 Description d'une molécule de gaz

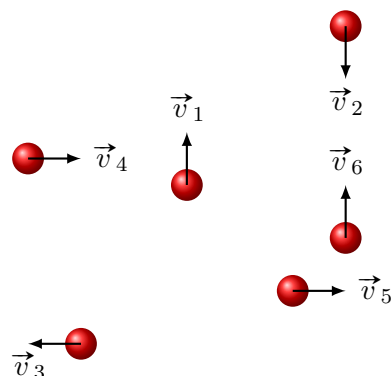
On modélise un gaz parfait comme une assemblée de :

▷ N particules de masse m^*

▷ ayant un **mouvement isotrope** : elle se déplace aléatoirement suivant une des 6 directions de l'espace ($\pm \vec{e}_x, \pm \vec{e}_y, \pm \vec{e}_z$).

Autrement dit $\frac{1}{6}$ des particules se déplace suivant $+\vec{e}_x$.

▷ avec une vitesse constante u , appelée vitesse quadratique moyenne (voir encadré ci-dessous)



► Vitesse quadratique moyenne

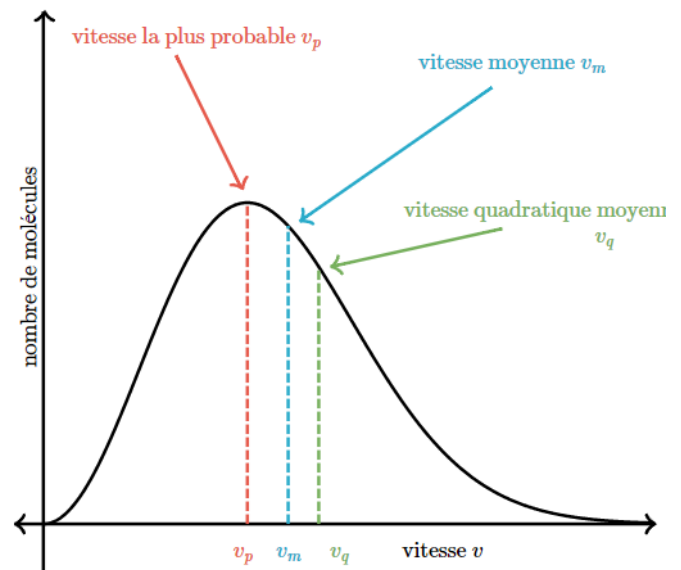
En réalité la vitesse d'une particule n'est pas constante et il est faux de considérer que toutes les particules se déplacent à la même vitesse. Il existe une distribution de vitesse $p(v)$, représentant le pourcentage de particules ayant une vitesse v . On suppose que la probabilité d'observer une vitesse v est :

- ▷ stationnaire : elle n'évolue pas au cours du temps
- ▷ homogène : indépendante de l'endroit où on observe les particules
- ▷ isotrope : indépendante de la direction dans laquelle se déplace la particule

On peut alors définir trois vitesses "typiques", en moyennant sur toutes les particules i :

- ▷ la vitesse la plus probable
- ▷ la vitesse moyenne $\langle v \rangle : \langle v \rangle = \frac{1}{N} \sum_i v_i$
- ▷ la vitesse quadratique moyenne $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i v_i^2}$

Par la suite, on admettra que ces trois vitesses sont similaires.



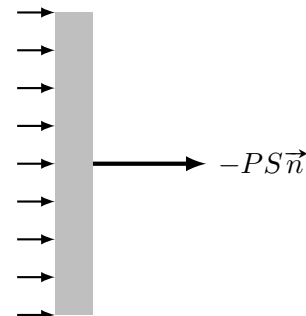
2 Modèle de la pression sur une paroi

Rappel :

la pression P d'un gaz est donné par la force $\vec{F}_P$ qu'il exerce sur une surface S :

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

Cherchons la force qu'exerce les particules sur la paroi.



Origine microscopique

On considère un gaz parfait, composé de N particules, dans un récipient cubique de volume V . Comme il n'y a pas d'interaction entre la paroi et les particules, la force exercé par le gaz sur cette dernière est du **aux chocs** des particules sur la paroi.

2.1 Modélisation du choc d'une particule

On considère une particule, noté i , qui rebondit contre la paroi :

Avant le choc : instant t

Après le choc : instant $t + dt$



La modification du mouvement de la particule i est du à une force de la paroi sur la molécule $d\vec{F}_{p \rightarrow i}$. Avec le **PFD**, on a :

$$m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_{p \rightarrow i}$$

On cherche ici la force de la particule sur la paroi : $\vec{F}_{i \rightarrow p} = -\vec{F}_{p \rightarrow i}$.

Une fois n'est pas coutume, on cherche, avec le PFD, non plus la variation de la vitesse mais la force. La variation de vitesse de la particule est :

$$d\vec{v}_i = \vec{v}_i(t + dt) - \vec{v}_i(t) = -2u\vec{e}_x$$

La force qu'exerce alors une particule sur la paroi est alors : $\vec{F}_{i \rightarrow p} = +\frac{2m^*u}{dt}\vec{e}_x$.

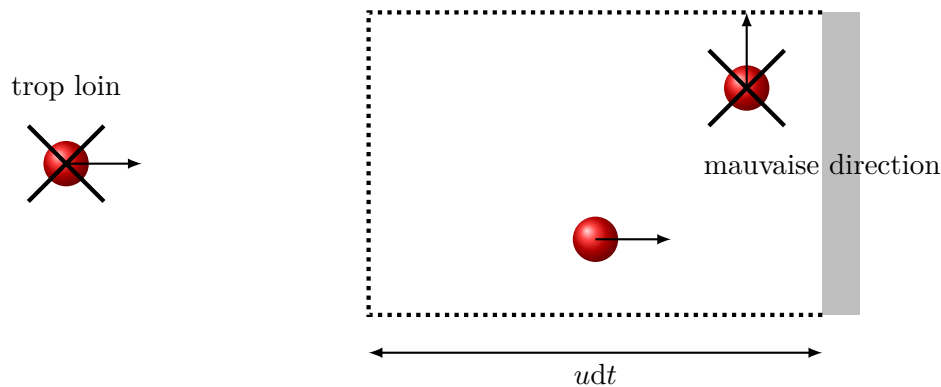
2.2 Nombre de particule tapant la paroi et pression cinétique

► Force sur la paroi

Pour obtenir la force totale des particules sur la paroi, il faut estimer le nombre dN de particules qui rebondissent sur la paroi entre les instants t et $t + dt$.

Les particules qui vont toucher la paroi entre ces deux instants sont :

- ▷ les particules ayant une vitesse suivant $+\vec{e}_x$, soit 1/6 des particules
- ▷ les particules situées à une distance inférieure à udt de la paroi



Elles sont donc comprises dans un cylindre de base S et de hauteur udt . Il y en a donc : $dN = \frac{1}{6} \times n^* \times udt$.

La force totale est alors $\vec{F}_{\rightarrow p} = dN \times \vec{F}_{i \rightarrow p} = \frac{2m^*n^*u^2S}{6}\vec{e}_x$ soit :

$$\vec{F}_{\rightarrow p} = \frac{1}{3}m^*n^*u^2S\vec{e}_x$$

► Pression cinétique

Cette force est de la même forme que la force de pression macroscopique : $PS\vec{e}_x$. On identifie alors la pression dite cinétique car elle est due au mouvement des particules qui composent le gaz :

$$P^* = \frac{1}{3}n^*m^*u^2$$

3 Température cinétique et loi des gaz parfaits

3.1 Notion de température cinétique

Pour décrire une gaz en thermodynamique, on a besoin des trois variables thermodynamique :

- ▷ volume $\sim$ espace occupé

- ▷ pression $\sim$ force par unité de surface exercée sur la paroi
- ▷ température $\sim$ énergie interne

On a pu voir que pour un gaz parfait, l'énergie interne U ne dépend que de la température : $U \propto T$. Comme les molécules n'ont pas d'interactions entre elle, il n'y a aucune force donc pas d'énergie potentielle. L'énergie d'une particule est donc du à son énergie cinétique. L'énergie interne est alors la somme des énergies cinétiques de chaque particule.

$$E_{c,i} = \frac{1}{2}m^*u^2 \quad \text{et} \quad U = \sum_i^N \frac{1}{2}m^*u^2 = \frac{N}{2}m^*u^2$$

Par analogie avec la température macroscopique, on définit la température microscopique, ou température cinétique, comme étant proportionnelle à l'énergie interne microscopique du gaz.

Définition. Température cinétique

L'énergie interne d'un gaz parfait est due au mouvement des particules qui le constituent : c'est l'agitation thermique. La température cinétique du gaz est définie à partir de l'énergie cinétique d'une particule :

$$\frac{1}{2}m^*u^2 = \frac{3}{2}k_B T^*$$

avec $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann.

 **Attention !** le terme agitation thermique peut prêter à confusion : les particules **ne bougent pas** sous l'effet de l'agitation thermique ou de la température. C'est la température T^* qui **rend compte** de l'agitation des particules.

La vitesse quadratique moyenne d'une particule d'un gaz parfait à la température T^* est alors :

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T^*}{m^*}}.$$

3.2 Equation d'état des gaz parfaits

En utilisant l'expression de la température cinétique et de la vitesse quadratique moyenne u , on trouve :

$$P^* = \frac{1}{3}n^*m^*u^2 = \frac{1}{3}n^*m^*\frac{3k_B T^*}{m^*} = n^*k_B T^*$$

Or comme nous l'avons vu $n^* = \frac{N}{V} = \frac{n\mathcal{N}_A}{V}$. Finalement on trouve :

$$P^* = \frac{n\mathcal{N}_A}{V}k_B T^* \quad \text{soit} \quad P^*V = n\mathcal{N}_A k_B T^*$$

On remarque alors que $R = \mathcal{N}_A k_B$ (si on fait l'application numérique on trouve bien la bonne valeur). On retrouve bien la loi des gaz parfaits.

Conclusion

Notre modèle fonctionne, dans ce sens qu'il permet de retrouver l'équation d'état des gaz parfaits. On peut alors assimiler température cinétique microscopique et température macroscopique ainsi que pression microscopique et pression macroscopique.

Cette étude, en plus d'être amusante intellectuellement, permet de donner plus de sens aux grandeurs macroscopiques T et P de la thermodynamique qui, lorsque nous les avons défini, avait eun côté un peu "magique".

- ▷ pression P : rend compte des chocs des particules composant le gaz sur ses parois
- ▷ température T : rend compte de l'agitation des particules qui composent le gaz

4 Applications

💡💡💡 **Attention !** Le point "technique" important de ce chapitre est la partie 2 où on apprend à **faire de bilan** (ici bilan de quantité de mouvement tapant une paroi). C'est à mettre en parallèle de l'exercice sur le modèle de Drude, où on avait fait des bilan de charges traversant une surface.

4.1 Fuite d'une bouteille de gaz

Exemple 1 : On considère une bouteille de gaz de $V_0 = 1L$ indéformable contenant initialement une mole d'un gaz parfait monoatomique, type Hélium, à la température $T_0 = 20^\circ C$. On perce un trou de surface $S = 2cm^2$ dans la paroi verticale de la bouteille et on observe le gaz s'échapper.

On suppose qu'il n'y a pas d'échange thermique entre l'intérieur de la bouteille et l'extérieur (assimilé à du vide), si bien que la température de la bouteille est constante.

Données : $M(He) = 4g/mol$; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$

1. Décrire qualitativement l'évolution des variables suivantes : vitesse moyenne des particules dans la bouteille u ; nombre de particule dans la bouteille N ; densité particulaire n^* ; pression P .
2. Justifier que pendant un instant t et $t + dt$, le nombre de particules qui s'échappent de la bouteille est $dN_s = \frac{1}{6} n^* u S dt$.
3. En déduire que $N(t)$, nombre de particules dans la bouteille, est solution de l'équation différentielle :

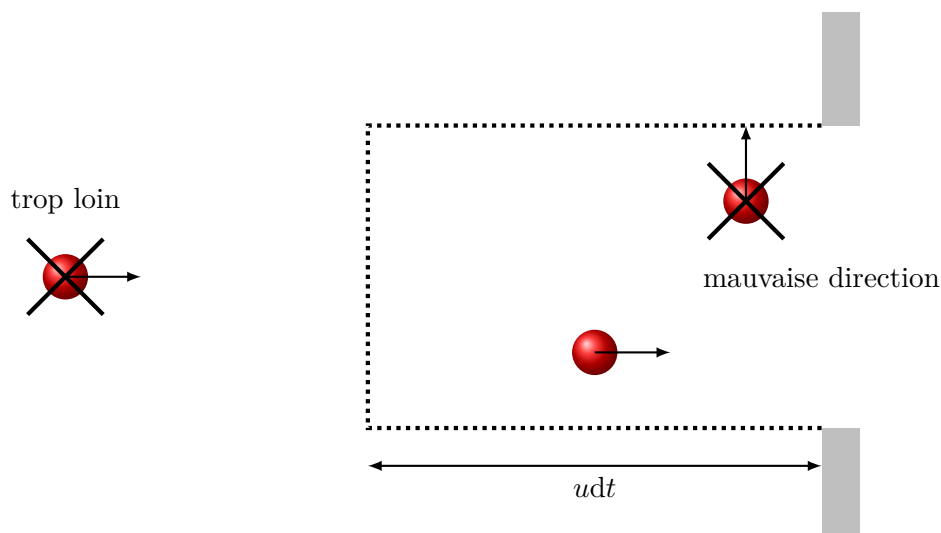
$$\frac{dN}{dt} = -\frac{Su}{6V_0} N$$

En déduire $N(t)$.

4. Au bout de combien de temps la masse de gaz dans la bouteille aura diminué de moitié ?

CORRECTION

1. $\triangleright$ vitesse moyenne u : elle ne dépend que de la température $T \Rightarrow$ constante
 $\triangleright$ nombre de particules N : diminue à cause de la fuite
 $\triangleright$ densité particulaire n^* : le volume est fixe $\Rightarrow$ diminue
 $\triangleright$ pression P : proportionnelle à $u^2 n^*$ $\Rightarrow$ diminue comme n^* diminue
2. Pour faire **proprement un bilan**, on fait **proprement** un schéma de la surface que les particules doivent traverser



On compte alors : $dN_s = \frac{1}{6} \times n^* \times u S dt$.

3. Bilan de nombre de particule : $dN(t + dt) = dN(t) - dN_s$ donc :

$$dN(t + dt) - dN(t) = -dN_s \Rightarrow \frac{dN(t + dt) - dN(t)}{dt} = -\frac{1}{6}uSn^* = -\frac{1}{6}uS\frac{N}{V_0}$$

On trouve bien $\frac{dN}{dt} = -\frac{Su}{6V_0}N$.

On résout pour avoir $N(t) = N_A e^{-t/\tau}$ avec $\tau = 6V_0/Su$.

4.2 Équilibrage des pressions

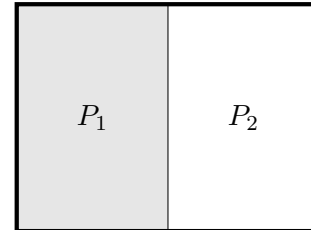
Application 1 : On considère deux récipient fermés de même volume V_0 contenant le même gaz parfait à la même température T_0 .

Il existe initialement un déséquilibre de pression

▷ récipient de gauche : pression P_1

▷ récipient de droite : pression $P_2 = 2P_1$

A $t = 0$, on perce un trou carré de côté a dans la paroi séparant les deux compartiments.



1. Justifier que le nombre de particule N_2 dans le compartiment de droite est initialement le double de celui de gauche : $N_2(0) = 2N_1(0)$.

2. Montrer que :

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = \frac{a^2}{V_0} \sqrt{\frac{RT_0}{12N_A m^*}} (N_2 - N_1) \\ \frac{dN_2}{dt} = \frac{a^2}{V_0} \sqrt{\frac{RT_0}{12N_A m^*}} (N_1 - N_2) \end{cases}$$

3. En déduire une équation différentielle sur la variable $\Delta N = N_2 - N_1$. Donner le temps caractéristique τ du système.

4. Au bout de combien de temps les pressions s'équilibre-t-elle entre les deux compartiments ? Discuter l'influence de la taille a du trou, de la température T ainsi que du volume V des compartiments.

