

P 5

Rappels de thermodynamique

5.1 **Système thermodynamique**



— Système thermodynamique —

Un système, thermodynamique ou non, est une surface fermée qui délimite un milieu intérieur d'un milieu extérieur. Il en existe trois types :

- Système **ouvert** : Les échanges de matière et d'énergie sont possibles.
- Système **fermé** : L'échange d'énergie est possible uniquement.
- Système **isolé** : Aucun échange n'est possible avec le milieu extérieur.

5.2 **Équilibre thermodynamique et évolution quasi-statique**

5.2.1 **Équilibre thermodynamique**



— Équilibre thermodynamique —

Un système est à l'équilibre thermodynamique si l'évolution est stationnaire, et le système est au repos macroscopique.

Dans ce cas, les grandeurs moyennées telles que T , p , U sont définies, ce qui n'est pas le cas hors équilibre.

5.2.2 **Principe zéro**



— Principe zéro —

Si on prend un système isolé, celui-ci évolue vers un état d'équilibre.

Ce principe est celui de l'existence d'état d'équilibre. Dans ces états d'équilibre, les grandeurs thermodynamiques, grandeurs macroscopiques, sont parfaitement définies.

5.3 Grandeurs intensives et extensives



— Grandeurs intensives et extensives —

Une grandeur intensive est indépendante de la taille du système. Une grandeur extensive dépend de la taille du système. Elle peut être conservative ou non conservative.

Autrement dit, une grandeur est extensive si l'addition a un sens pour elle. Si ce n'est pas le cas, la grandeur est dite intensive.

5.4 Grandeur et fonction d'état



— Fonction d'état —

Une grandeur est dite d'état si elle caractérise un système. Elle est définie par l'expérience. Pour un gaz, on a par exemple : p , V , T .

Une fonction d'état est un lien entre les grandeurs d'état et sa variation entre 2 états ne dépend pas du chemin suivi.

5.5 Premier principe de la thermodynamique

5.5.1 Énergie totale d'un système



— Premier principe —

Le premier principe est un principe de conservation. Il existe une grandeur, appelé énergie totale, extensive et conservative, que l'on peut définir dans tout système fermé. On appelle énergie totale d'un système, toute l'énergie présente, peu importe sa forme.

$$\mathcal{E}_{\text{totale}} = E_p + E_c + U + E_{\text{nucl}} + E_{\text{autre}}$$

Dans le cadre du programme, on se limitera à :

$$\mathcal{E}_{\text{totale}} = E_c + U$$

Les autres énergies seront donc considérées comme constantes.

L'énergie est une fonction d'état. Elle ne dépend pas du chemin suivi, mais uniquement de l'état initial et de l'état final.

La variation de cette énergie est donnée par :

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{totale}} = W + Q$$

où W est le travail reçu par le système, et Q la quantité de chaleur (ou transfert thermique) reçue. On obtient alors :

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q$$

C'est le premier principe de la thermodynamique.

 — Remarque —

Dans le cas de la détente de Joule Gay-Lussac, on fait tendre W et Q vers 0, ce qui en fait une transformation à énergie interne constante.

Les unités :

U , E_c , W et Q s'expriment en Joules (J).

5.5.2 Travail en thermodynamique

 — Travail —

En thermodynamique, on appelle travail, le travail des forces extérieures non conservatives. En général, ce sont des forces pressantes. Considérons un système déformable. Notons p_{ext} la pression exercée par le milieu extérieur au voisinage de M . On obtient l'expression du travail :

$$\delta^3 W = -p_{\text{ext}(M)} d^3 V$$

ou plus simplement :

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV$$

On en déduit donc que, si le système se dilate ($dV > 0$), on a $\delta W < 0$: le milieu extérieur est résistant. Si le système se comprime ($dV < 0$), on a $\delta W > 0$: le milieu extérieur est moteur. Si $dV = 0$, alors $\delta W = 0$ et l'évolution est isochore.

Les unités :

La pression s'exprime en Pascals (Pa), le volume en m^3 et le travail en Joules (J).

5.5.3 Transfert thermique

Le transfert thermique, également appelé quantité de chaleur, peut être positif, négatif ou nul ($\delta Q > 0$, $\delta Q < 0$, $\delta Q = 0$).

 — Propriété —

Pour ce dernier cas ($\delta Q = 0$), on dit que l'évolution est adiabatique.

 — Remarque —

Moyen mnémotechnique : On peut retenir que la réaction est endothermique si $\delta Q > 0$ à l'aide de ceci :
Le signe ">" ressemble à un "D" (de enDothermique).

5.5.4 Types de transformations

5.5.4.1 Transformation quelconque

Lors d'une transformation quelconque, il peut ne pas y avoir d'équilibres intermédiaires, et on ne pourra alors pas définir les variables d'état (U, p, T, \dots). On ne peut pas écrire d'équations pour décrire l'évolution du système, et on ne peut donc pas l'étudier. On a besoin d'hypothèses supplémentaires ...

5.5.4.2 Transformation quasi-statique



— Évolution quasi-statique —

Une transformation ou évolution est **quasi-statique** ou infiniment lente si elle amène le système de l'état initial à l'état final par une succession d'états d'équilibre interne très proches.

La constante de temps de l'évolution du système doit être supérieure aux constantes de temps de relaxation thermique, mécanique et chimique du système.

Les grandeurs moyennées ont dans ce cas un sens, et dépendent du temps.

Conséquence :

p et T peuvent être définies à chaque instant dans le système (mais elles peuvent différer des pression et température extérieures p_{ext} et T_{ext})

5.5.5 Transformation mécaniquement réversible

Une transformation est réversible s'il n'y a pas de phénomènes non conservatifs (frottements, ...), ce qui est quasiment impossible avec un système thermodynamique réel. De manière idéale, on doit supposer que l'évolution est quasi-statique, et que le système est à tout instant à l'équilibre avec l'extérieur. L'équilibre mécanique est en général le plus rapide à s'établir.

Conséquence :

p et T peuvent être définies à chaque instant dans le système ET la pression interne p est égale à la pression externe p_{ext} (Mais T peut être différente de T_{ext})

5.5.6 Transformation réversible

On suppose que la transformation est quasi-statique et que les deux équilibres mécanique et thermique sont atteints à chaque instant.

p et T sont définies et égales à P_{ext} et T_{ext} à tout instant.

5.5.7 Récapitulatif

En résumé :

Type de transformation	T	p
quelconque	T non définie	p non définie
quasi-statique	T définie : peut être $\neq T_{\text{ext}}$	p définie : peut être $\neq p_{\text{ext}}$
mécaniquement réversible	T définie : peut être $\neq T_{\text{ext}}$	p définie : à tout instant, $p = p_{\text{ext}}$ (équilibre mécanique à tout instant)
réversible (sous entendu mécanique et thermique)	T définie : à tout instant, $T = T_{\text{ext}}$ (équilibre thermique à tout instant)	p définie : à tout instant, $p = p_{\text{ext}}$ (équilibre mécanique à tout instant)

TABLE 5.1 – Types de transformations

5.6 Différents types de travaux

On considère dans toutes ces évolutions que $\Delta E_m = \Delta E_c = 0$.

Dans ce cas, le premier principe se réduit à :

$$\Delta U = W + Q$$

5.6.1 Évolution adiabatique

Pour qu'un système évolue de manière adiabatique, il faut soit que :

- le système soit calorifugé : il est donc isolé thermiquement.
- le système évolue rapidement. En effet, tout problème de transfert thermique est un problème de cinétique : si l'évolution est rapide, les transferts thermiques n'ont pas le temps de s'effectuer.

5.6.2 Évolution isochore

Une évolution isochore est caractérisée par un volume constant, donc par un travail nul ($d^3V = 0$ ou $dV = 0$). Dans le cas d'une évolution isochore, on a donc :

$$W = 0$$

et on obtient alors :

$$\Delta U = Q_V = Q$$

5.6.3 Évolution isoénergétique

Pour une évolution isoénergétique, $\Delta U = 0$, donc $\Delta \mathcal{E}_{\text{totale}} = 0 = W + Q$. On obtient alors :

$$W = -Q$$

5.6.4 Évolution monobare

Une évolution est monobare si la pression extérieure est constante. On la note p_2 car on sait que dans l'état final, l'équilibre mécanique est réalisé et que la pression du système est alors égale à la pression extérieure. On obtient alors l'expression du travail en fonction des volumes initial V_1 et final V_2 :

$$W = -p_2 (V_2 - V_1)$$

5.6.5 Évolution isobare

Une évolution isobare est une évolution monobare et quasi-statique.



— Cas particulier —

L'évolution quasi-statique de n moles de gaz parfait (G.P.) est caractérisée par une pression intérieure qui est égale à tout moment à la pression extérieure. On a donc : $p(t) = p_{\text{ext}} = p_1 = p_2$. L'expression du travail est :

$$W = -p_1 (V_2 - V_1)$$

5.6.6 Évolution quasi-statique et isotherme

Une évolution quasi-statique et isotherme garde une température constante.

🔍 — Cas particulier —

Pour un gaz parfait qui vérifie l'équation d'état des gaz parfaits, on obtient :

$$W = - \int p dV = -n R T_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

Soit :

$$W = n R T_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

5.6.7 Évolution polytropique d'indice k

On dit d'une évolution qu'elle est **polytropique** d'indice k si elle est quasi-statique et que :

$$p(t) V^k(t) = p V^k = C^{te}$$

Dans ce cas, le travail peut se calculer ainsi :

$$W = - \int p dV = -C^{te} \int \frac{dV}{V^k} = -C^{te} \int_{V_1}^{V_2} V^{-k} dV$$

Soit :

$$W = -C^{te} \left(\frac{V_2^{1-k} - V_1^{1-k}}{1-k} \right) = - \left(\frac{C^{te} \times V_2^{1-k} - C^{te} \times V_1^{1-k}}{1-k} \right)$$

$$W = \left(\frac{p_2 V_2^k \times V_2^{1-k} - p_1 V_1^k \times V_1^{1-k}}{k-1} \right) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{k-1}$$

🔍 — Cas particulier —

Dans le cas d'un gaz parfait, on obtient :

$$W = \frac{n R (T_2 - T_1)}{k-1}$$

📌 — Remarque —

Dans le cas où la transformation est isentropique, k est égal à γ .


5.7 Enthalpie

🚦 — Enthalpie —

Soit H grandeur d'état appelée **enthalpie**. On la définit de la façon suivante :

$$H = U + pV$$

U est l'énergie interne, p la pression et V le volume.

 — Transformation monobare —

Cette fonction enthalpie est notamment utilisée dans une transformation monobare, c'est-à-dire à pression extérieure constante. On montre que dans le cas d'une transformation monobare (pression extérieure constante), on a :

$$Q_p = \Delta H$$

5.8 Gaz parfait

5.8.1 Définition


Sur les plans macroscopiques, on appelle gaz parfait, noté $G.P.$, tout gaz vérifiant simultanément :

- La loi de Boyle-Mariotte :

 — Loi de Boyle-Mariotte —


À température constante, le produit pV de la pression p par le volume V est considéré comme constant lorsque la pression est faible.

- La loi d'Avogadro :

 — Loi d'Avogadro —

Tous les gaz ont le même volume molaire dans les mêmes conditions de pression et de température.

- La loi de Charles :

 — Loi de Charles —


À pression constante, le volume est directement proportionnel à la température.

- La loi de Gay-Lussac :

 — Loi de Gay-Lussac —

À volume constant, la pression est proportionnelle à la température.

- La loi de Dalton :

 — Loi de Dalton —

La pression totale exercée par un mélange de gaz est égal à la somme des pressions que chaque gaz exercerait s'il était seul.

5.8.2 Équation d'état des gaz parfaits



— Équation d'état des gaz parfaits —

L'équation d'état des gaz parfaits est :

$$pV = nRT$$

Cette équation est due à Gay-Lussac.

Les unités :

- p : la pression exprimée en pascals de symbole Pa ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$),
- V : le volume en m^3 ,
- n : la quantité de matière en moles de symbole mol ,
- T : la température en Kelvin de symbole K ,
- R : la constante des gaz parfait, qui vaut $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Cette équation est éloignée des résultats expérimentaux. On utilise parfois un autre modèle que celui du gaz parfait, celui de Van der Waals.



— Équation de Van der Waals —

L'équation correspondante est alors :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

Dans cette équation, on prend en compte le covolume (le volume des atomes), ce qui réduit le volume disponible, et on considère les interactions entre atomes, ce qui diminue la pression.

5.8.3 Lois de Joule

5.8.3.1 Première loi de Joule



— Première loi de Joule —

La première loi de Joule postule que l'énergie interne U d'un gaz parfait est une fonction qui dépend uniquement de la température : $U = f_1(T)$.

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{V,m} \Delta T = m c_V \Delta T$$

Avec C_v la capacité calorifique à volume constant ($C_{V,m}$ et c_V sont les capacités calorifiques respectivement molaires et massiques à volume constant).

On utilise donc U dans un système isochore.

5.8.3.2 Deuxième loi de Joule



— Deuxième loi de Joule —

De même, la deuxième loi de Joule postule que l'enthalpie interne H d'un gaz parfait est également une fonction qui dépend uniquement de la température : $H = f_2(T)$.

$$\Delta H = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T = m c_p \Delta T$$

Avec C_p la capacité calorifique à pression constante. ($C_{p,m}$ et c_p sont les capacités calorifiques molaires et massiques à pression constante).

On utilise donc H dans une transformation monobare.

5.8.4 Rapport ou coefficient γ



— Rapport ou coefficient γ —

On définit la grandeur $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V} > 1$

5.8.5 Relation de Mayer

La relation de Mayer s'écrit :



— Relation de Mayer —

$$C_p - C_V = n R$$

donc

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

ou encore

$$c_p - c_V = \frac{n}{m} R = \frac{R}{M} = r$$

On en déduit les expressions des capacités calorifiques pour un gaz parfait :

	capacité calorifique	capacité calorifique molaire	capacité calorifique massique
à volume constant	$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$	$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$	$c_V = \frac{R}{M(\gamma - 1)}$
à pression constante	$C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$	$C_{p,m} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$	$c_p = \frac{R\gamma}{M(\gamma - 1)}$

TABLE 5.2 – Capacité calorifique d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait monoatomique, noté $G.P.M.$, on a $\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$

Pour un gaz parfait diatomique, noté $G.P.D.$, on a $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$

5.9 Phases condensées

☺ — Phases condensées —

Pour les phases condensées (solides ou liquides), on peut faire l'hypothèse que $U(T)$ et $H(T)$ sont équivalentes.

On obtient alors :

$$C_p = C_V = C$$

Et :

$$\Delta U = \Delta H = C \Delta T = m c \Delta T = n C_m \Delta T$$

5.10 Principe de la calorimétrie

L'objectif de la calorimétrie est de déterminer Q .

Dans le cas d'une évolution isochore :

$$\Delta U = Q = Q_V$$

Dans le cas d'une évolution isobare :

$$\Delta H = Q = Q_p$$

5.11 Deuxième principe de la thermodynamique

5.11.1 Entropie

🚦 — Entropie —

Pour tout système fermé, on peut définir une fonction d'état, notée S , appelée entropie, qui est une grandeur extensive, mais non conservative. Cette grandeur peut être créée ou non, mais jamais détruite.

🔧 — Deuxième principe —

Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie totale incluant l'entropie du système ainsi que celle du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a création d'entropie.

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} = S_{\text{création}} \geq 0$$

Le deuxième principe est un principe d'évolution.

🍃 — Bilan entropique —

Le bilan entropique se traduit par :

$$\begin{cases} \Delta S = \Delta S_{\text{système}} = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} = \int dS \\ S_{\text{échangée}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \\ S_{\text{créée}} \geq 0 \end{cases}$$

Les unités :

S , $S_{\text{échangée}}$ et $S_{\text{créée}}$ s'expriment en $J.K^{-1}$

**— Remarques —**

- Dans le cas d'une transformation réversible, l'entropie créée $S_{\text{créée}} = S_{\text{création}}$ est nulle.
- Comme $\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{univers}} = S_{\text{création}}$, on a :

$$S_{\text{échangée}} = -\Delta S_{\text{extérieur}}$$

5.11.2**Transformation quasi-statique****— Rappel —**

Une transformation (ou évolution) est quasi-statique ou infiniment lente si elle amène le système de l'état initial à l'état final par une succession d'états d'équilibre très proches.

5.11.3**Réversibilité d'une évolution****— Transformations renversables et réversibles —**

Une transformation ou évolution est renversable si une modification infinitésimale des conditions permet à un système qui a évolué sous l'influence de ce phénomène de retrouver son état immédiatement antérieur. Cette transformation ou évolution devient réversible si, en plus de la condition nécessaire précédente, il en est de même du milieu extérieur.

**— Évolution réversible —**

Ceci peut se traduire de la façon suivante :

Une évolution est réversible si on peut retourner la ligne du temps, si le passage de $E_i \rightarrow E_f$ et de $E_f \rightarrow E_i$ est possible.

Cela signifie que l'entropie créée lors de cette transformation est nulle : $S_{\text{créée}} = 0$. Le bilan entropique se traduit alors par :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \int \frac{\delta Q}{T}$$

Partout où il y a phénomène de transport, il y a irréversibilité. Il y a quatre phénomènes qui entraînent de l'irréversibilité :

- Existence d'un gradient de température : c'est la loi de Fourier .
- Existence d'un gradient de concentration : c'est la loi de Fick (HP TSI).
- Existence d'un gradient de potentiel : $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$
- Existence d'un gradient de vitesse dans l'écoulement du système : existence d'une viscosité.

5.12 Troisième principe

Le troisième principe de la thermodynamique a été formulé par Nernst en 1906 et s'énonce de la façon suivante :

— Troisième principe —

L'entropie d'un corps pur en équilibre thermodynamique tend vers zéro lorsque la température tend vers zéro.

Les unités :

La température T est bien entendu exprimée en K (Kelvin).

5.13 Entropie d'un corps pur

5.13.1 Variation de l'entropie pour un Gaz Parfait (G.P.)

Pour un gaz parfait, la variation d'entropie ΔS vaut :

$$\Delta S = n C_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

ou encore :

$$\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{p_f}{p_i}$$

5.13.2 Variation de l'entropie pour une phase condensée

Pour une phase condensée, on a :

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i} = n C_m \ln \frac{T_f}{T_i} = m c \ln \frac{T_f}{T_i}$$

5.13.3 Transformation isentropique

— Transformation isentropique —

Une transformation est isentropique si elle est réversible et adiabatique.


Dans ce cas, $T = T_{\text{ext}}$, $Q = 0$ et $S_{\text{créée}} = 0$. Ceci conduit à

$$\Delta S = 0$$

— loi de Laplace —

Pour une transformation isentropique, c'est-à-dire réversible et adiabatique, la pression p et le volume V du système sont liés à tout instant par la relation suivante :

$$pV^\gamma = C^{\text{te}}$$

 — Rappel —

γ est défini par :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{c_p}{c_V}$$


 — Autres expressions de la loi de Laplace —

La loi de Laplace peut s'exprimer également en fonction de la température à l'aide de l'équation des gaz parfaits :

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = C^{te'}$$

ou bien :

$$T V^{\gamma-1} = C^{te''}$$

 — Remarque —


Dans le cadre d'une évolution isentropique, la pente de cette évolution dans un diagramme de Watt est γ fois celle d'une isotherme (ceci est démontré page 150).

5.14 Machines Thermiques

 — Évolution cyclique —


On dit d'un système qu'il subit une évolution cyclique si, périodiquement, le système passe par un même état thermodynamique. Le bilan de toute fonction d'état, est donc, sur un cycle, nul.

Il y a alors plusieurs énoncés du deuxième principe :

 — Énoncé de Thomson ou Kelvin —

Une machine ne peut pas effectuer un travail si elle n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur.

Autrement dit, dans un système cyclique, il est impossible de convertir totalement en travail de la chaleur extraite d'une seule source à température constante.

 — Énoncé de Clausius —

Il ne peut pas y avoir de transformation dont le seul effet serait de transporter de la chaleur d'une source froide vers une source chaude.

Autrement dit, dans un système cyclique, il est impossible de transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude sans un apport extérieur.

5.15 Diagrammes de Watt et de Clapeyron

Toute évolution est décrite à partir de quatre modèles dans ce diagramme :

- isobare,
- isochore,
- isotherme,
- isentropique.

Dans un diagramme de Watt (p, V), un cycle est dit moteur s'il décrit une évolution dans le sens horaire.

Dans ce diagramme, $\oint p dV$ est égale à l'aire du cycle. Il en découle que $|W|$ est l'aire du cycle dans ce diagramme.

Pour un tel cycle :

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

Pour un cycle moteur, comme $W < 0$, il en découle que $Q > 0$.

Dans un diagramme de Clapeyron (p, v), un cycle est dit moteur s'il décrit également une évolution dans le sens horaire.

Dans ce diagramme, $\oint p dv$ est égale à l'aire du cycle. Il en découle que $|w| = \frac{|W|}{m}$ est l'aire du cycle dans ce diagramme.

Pour un cycle :

$$\Delta u_{\text{cycle}} = w + q = 0$$

avec $w < 0$ et $q > 0$ pour un cycle moteur.

5.15.1 Sources thermiques

Il existe deux types de sources thermiques :

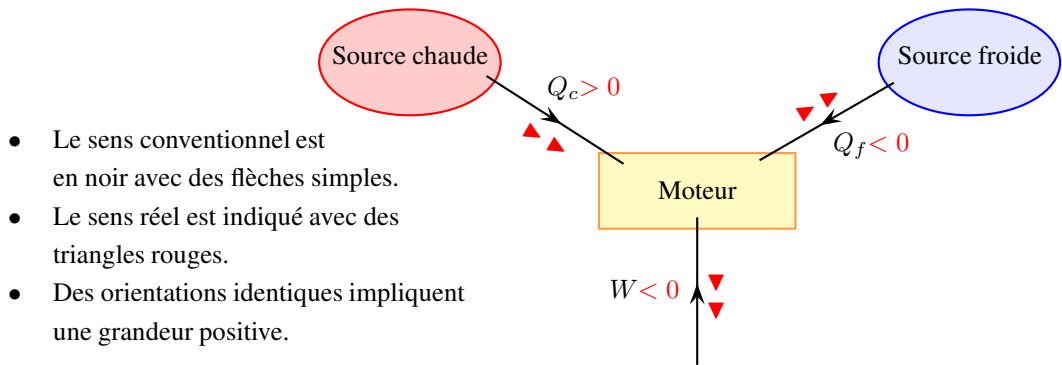
- les thermostats ou sources idéales : leur température est une constante (océan, lac, ...),
- les pseudo-sources ou sources réelles : leur température peut évoluer sous l'influence de la machine thermique (cuve, ...).

5.15.2 Moteurs et machines réceptrices

Soit Q_f le transfert thermique de la source froide vers le système, en contact avec un thermostat de température T_f et Q_c le transfert thermique de la source chaude vers le système en contact avec un thermostat de température T_c .

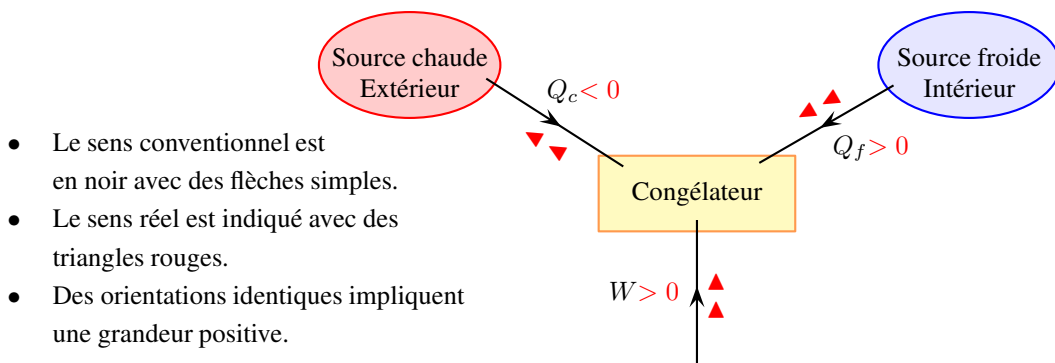
- Le moteur ditherme est caractérisé par :
 - $Q_f < 0$
 - $Q_c > 0$
 - $W < 0$

On peut représenter son schéma de principe comme suit :

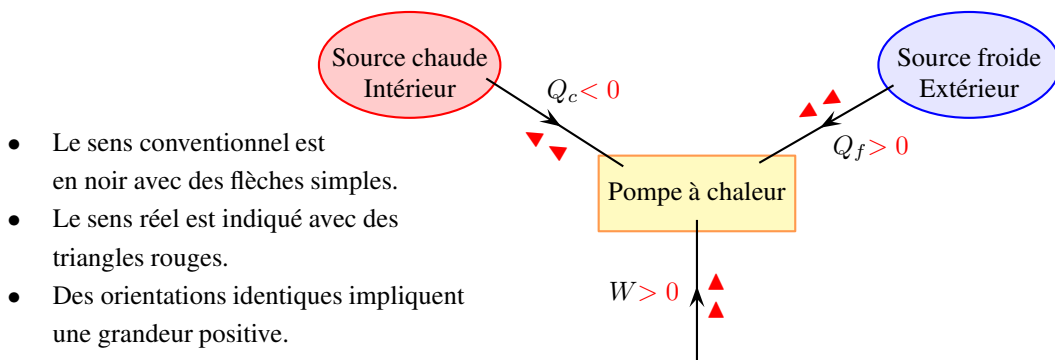


- La machine frigorifique et la pompe à chaleur sont caractérisées par :
 - $Q_f > 0$
 - $Q_c < 0$
 - $W > 0$

Pour la machine frigorifique, on a :



et pour la pompe à chaleur, on peut écrire :





Attention aux conventions : Si par exemple, la source chaude est constituée d'eau, de masse m , de capacité calorifique massique c_e dont la température est égale à T_e et variant de $T_{e,I}$ à $T_{e,F}$, on a alors la relation suivante :

$$Q_c = - \int_{T_{e,I}}^{T_{e,F}} m c_e dT_e$$

car Q_c est la chaleur reçue par le système de la part de la source chaude. C'est donc la chaleur cédée par l'eau chaude, soit l'opposé de la chaleur reçue par celle-ci !

Dans cette étude, sachant que le système est en contact avec deux thermostats, on a les formules suivantes :
Premier principe :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_f + Q_c = 0$$

Deuxième principe :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{\text{création}} = 0$$

Comme l'entropie créée $S_{\text{création}}$ est positive ou nulle, on en déduit l'inégalité de Clausius :

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

5.15.3 Coefficient d'efficacité



— Rendement ou efficacité —

On appelle rendement ou coefficient d'efficacité, notée η , le rapport de l'énergie utile de la machine thermique, compte tenu de sa vocation, sur l'énergie dépensée, en valeur absolue.

$$\eta = \frac{\text{Énergie utile}}{\text{Énergie dépensée}}$$

Les unités :

Le rendement η est bien sûr sans unité

5.15.3.1 Cycle moteur

Le fonctionnement moteur est caractérisé par :

- $W < 0$: du travail est fourni à l'extérieur,
- $Q_c > 0$: on prend de la chaleur à la source chaude,
- $Q_f < 0$: on donne de la chaleur à la source froide,
- $\eta = -\frac{W}{Q_c}$.

5.15.3.2 Cycle frigorifique

Dans une machine frigorifique, un fluide caloporteur (CFC , NH_3 , ...) circule. Sous l'action du compresseur, le fluide caloporteur passe de sa phase gazeuse à sa phase liquide. Ce faisant, il restitue de l'énergie à la source chaude. Sous l'action du détendeur, le fluide caloporteur passe de sa phase liquide à sa phase gazeuse. Ce faisant, il absorbe de l'énergie au contact de la source froide.

La machine frigorifique fonctionne donc à l'aide des transitions de phases, qui réclament des transferts thermiques.

Le fonctionnement en machine frigorifique est caractérisé par :

- $W > 0$: on doit consommer du travail, généralement de l'énergie électrique,
- $Q_c < 0$: on restitue de l'énergie à la source chaude,
- $Q_f > 0$: on récupère de l'énergie depuis la source froide,
- $\eta = \frac{Q_f}{W}$.

5.15.3.3 Cycle de pompe à chaleur

Le fonctionnement en pompe à chaleur est caractérisé par :

- $W > 0$,
- $Q_c < 0$,
- $Q_f > 0$,
- $\eta = -\frac{Q_c}{W}$.

5.15.3.4 Les différents cycles

cycle	moteur	frigorifique	pompe à chaleur
W	< 0	> 0	> 0
Q_c	> 0	< 0	< 0
Q_f	< 0	> 0	> 0
η	$-\frac{W}{Q_c}$	$\frac{Q_f}{W}$	$-\frac{Q_c}{W}$

TABLE 5.3 – Rendement et efficacités des différentes machines

5.15.4 Cycle de Carnot

5.15.4.1 Dans le diagramme de Watt (p, V)

La pente de la tangente à la courbe représentative d'une adiabatique réversible (donc isentropique) est plus grande que celle représentant une isotherme.

Le rapport des deux pentes est γ .

Les isothermes du gaz parfait sont des hyperboles, l'isotherme T_c étant située au-dessus de l'isotherme T_f . Les deux isothermes sont reliées par deux adiabatiques, de pentes plus importantes, d'où l'allure du cycle :

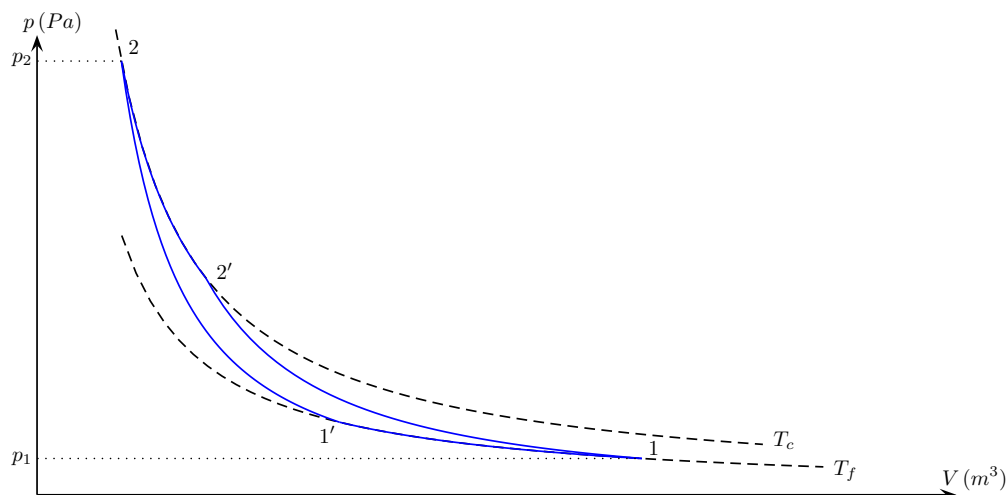


FIGURE 5.1 – Cycle de Carnot : diagramme de Watt

Pour que le cycle fournisse de l'énergie (un travail), le cycle doit être parcouru dans le sens horaire. L'aire du cycle représente alors le travail fourni par le moteur.

Le rendement de ce moteur correspond au rapport du travail fourni sur un cycle par le moteur à la chaleur qu'il absorbe depuis la source chaude pour pouvoir fonctionner :

$$\eta = -\frac{W}{Q_c} = \frac{W_{\text{fourni}}}{Q_c}$$

Le premier principe permet d'écrire :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = Q_c + Q_f + W$$

Le second principe permet d'écrire, si le cycle est réversible :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$$

On en déduit :

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

Ce rendement est indépendant de la nature du fluide, puisque seules interviennent les températures des sources. Pour un moteur fonctionnant entre les deux mêmes sources, le second principe s'écrit, dans le cas général, avec $S_{\text{créée}}$:

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{\text{créée}}$$

Soit :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = -S_{\text{créée}} \leq 0$$

On en déduit :

$$\frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$$

et donc :

$$\eta = -\frac{W}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} = \eta_{\text{max}}$$

Le rendement du cycle de Carnot est maximal pour des sources dont la température est fixée.

5.15.4.2 Dans le diagramme entropique (T, s)



— Diagramme entropique —

Un diagramme entropique est un diagramme $T - s$: en abscisse est représentée l'entropie massique alors qu'en ordonnée est représentée la température.

Le second principe s'écrit pour une transformation quelconque :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_{\text{créée}}$$

Si la transformation est adiabatique, $Q = 0$ et si elle est réversible, $S_{\text{créée}} = 0$.

On en déduit $\Delta S = 0$: **la transformation est alors isentropique.**

Dans le diagramme entropique, les isothermes $1 \rightarrow 1'$ et $2 \rightarrow 2'$ sont horizontales, tandis que les transformations adiabatiques réversibles, donc isentropiques $1' \rightarrow 2$ et $2' \rightarrow 1$ sont des verticales :

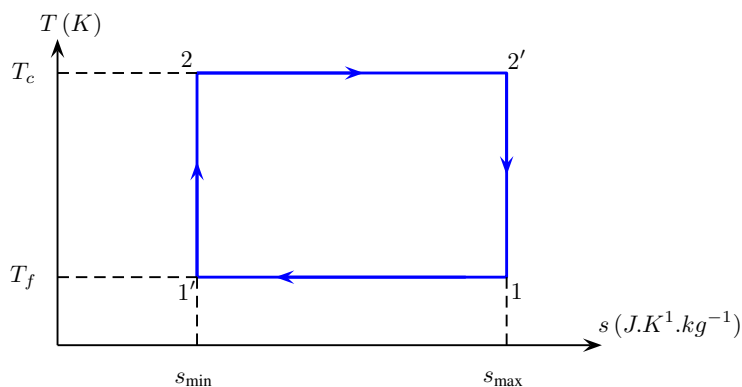


FIGURE 5.2 – Cycle de Carnot : diagramme entropique

Lors du contact avec la source chaude à la température T_c , le fluide reçoit un transfert thermique, son entropie augmente : **le cycle est parcouru encore une fois dans le sens horaire.**

Pour la transformation isotherme réversible $2 \rightarrow 2'$ en contact avec la source chaude à la température T_c , l'entropie du fluide croît, et :

$$\Delta S_{2 \rightarrow 2'} = S_{\text{max}} - S_{\text{min}} = \frac{Q_c}{T_c}$$

De même, comme le fluide cède réversiblement de la chaleur à la source froide, son entropie décroît et :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 1'} = S_{\text{min}} - S_{\text{max}} = \frac{Q_f}{T_f}$$

L'aire du cycle rectangulaire, vaut :

$$\mathcal{A} = (S_{\text{max}} - S_{\text{min}}) (T_c - T_f) = T_c \frac{Q_c}{T_c} - T_f \left(-\frac{Q_f}{T_f} \right) = Q_c + Q_f = -W$$

L'aire de ce cycle est identique à l'aire du cycle dans le diagramme de Watt.

Le rendement vaut $\eta = -\frac{W}{Q_c} = \frac{W_{\text{fourni}}}{Q_c}$.

Or le travail du moteur est égal à l'aire du cycle, tandis que le second principe pour la transformation $1 \rightarrow 1'$ s'écrit $Q_c = T_c (S_{\text{max}} - S_{\text{min}})$, ce qui permet d'identifier Q_c à l'aire $\mathcal{A}_{1 \rightarrow 1'}$ sous l'isotherme $1 \rightarrow 1'$.

Ainsi, on trouve :

$$\eta = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{A}_{1 \rightarrow 1'}} = \frac{(S_{\text{max}} - S_{\text{min}}) (T_c - T_f)}{T_c (S_{\text{max}} - S_{\text{min}})} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

5.15.4.3 Rendement et efficacités du cycle de Carnot

cycle	moteur	frigorifique	pompe à chaleur
W	< 0	> 0	> 0
Q_c	> 0	< 0	< 0
Q_f	< 0	> 0	> 0
η	$-\frac{W}{Q_c}$	$\frac{Q_f}{W}$	$-\frac{Q_c}{W}$
η	$1 - \frac{T_f}{T_c}$	$\frac{T_f}{T_c - T_f}$	$\frac{T_c}{T_c - T_f}$

TABLE 5.4 – Rendement et efficacités du cycle de Carnot

— Remarque —

Le cycle de Carnot traduisant le meilleur fonctionnement possible, il est par conséquent évident que les coefficients d'efficacité réels sont en réalité inférieurs à ceux qui sont donnés sur la dernière ligne du tableau.

5.15.5 Cycle de Beau de Rochas

Ce cycle constitue le moteur à quatre temps. Les quatre temps sont :

- Admission du mélange air-essence ($A_0 \rightarrow A$),
- Compression ($A \rightarrow B$),
- Au point B , en théorie, explosion du mélange, ce qui entraîne une surpression,
- Détente : $B \rightarrow C \rightarrow D$,
- Échappement : Évacuation des gaz brûlés, $D \rightarrow A \rightarrow A_0$.

Ce cycle est constitué de deux isochores (BC et DA) et de deux isentropiques (AB et CD). La formule de $S_{\text{échangée}}$ développée dans l'étude n'est plus valable ici, les sources thermiques n'étant plus des thermostats, mais des pseudo-sources.

5.15.6 Autres cycles

Il existe d'autres cycles :

- cycle Diesel,
- cycle de Brayton-Joule,
- cycle de Stirling,
- ...

5.16 Transitions de phase des corps purs

5.16.1 Corps pur

— Corps pur —

On assimile un système à un corps pur quand on peut considérer que ce système est constitué d'entités chimiques de même nature. Le corps pur est un modèle, dans lequel tout corps étranger est supposé infiniment dilué.

5.16.2 Corps pur simple



— Corps pur simple —

On appelle corps pur simple un corps composé d'une unique entité comme H_2 ou O_2 .

5.16.3 Phase et transition de phase

5.16.3.1 Système diphasé



— Système diphasé —

On dit qu'un système est diphasé s'il contient un corps pur sous deux phases (eau liquide et gaz par exemple).

5.16.3.2 Transition

Un corps pur peut se présenter sous trois formes :

- solide,
- liquide,
- gaz.

Il existe six transitions de phase :

- Solide \rightarrow Liquide : Fusion,
- Liquide \rightarrow Solide : Solidification,
- Liquide \rightarrow Gaz : Vaporisation,
- Gaz \rightarrow Liquide : Liquéfaction,
- Gaz \rightarrow Solide : Condensation,
- Solide \rightarrow Gaz : Sublimation.

En voici un résumé :

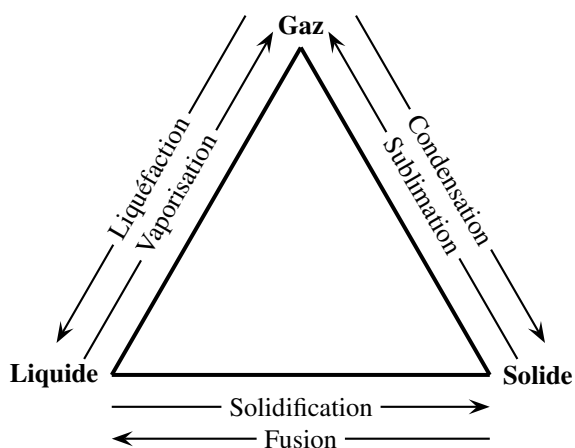


FIGURE 5.3 – Changements de phase

5.16.4 Diagramme p-V-T

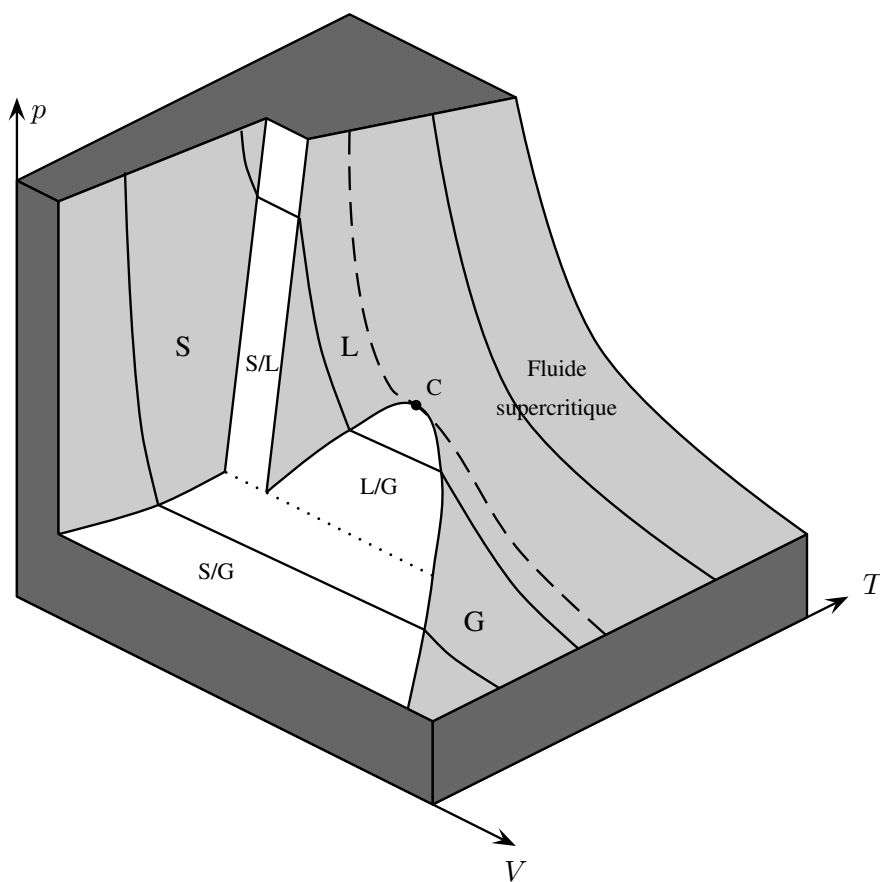
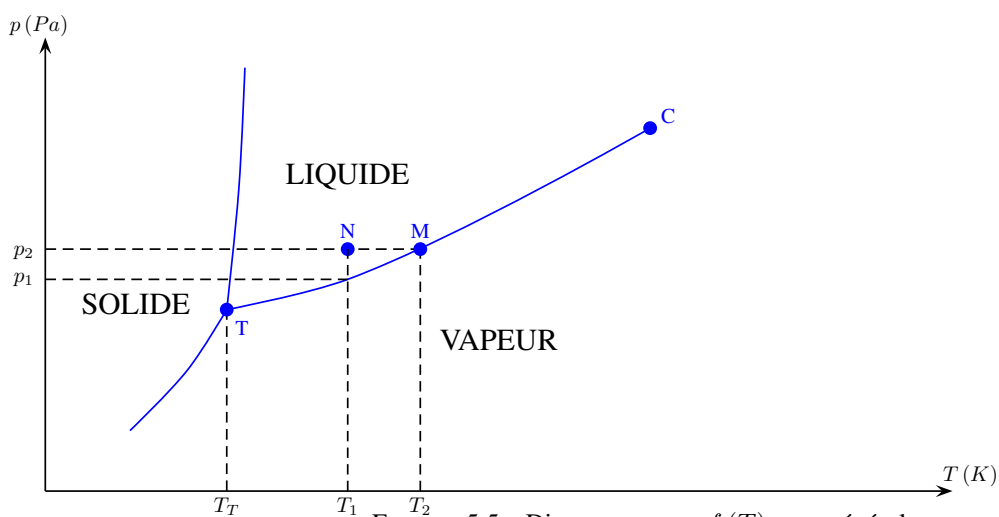


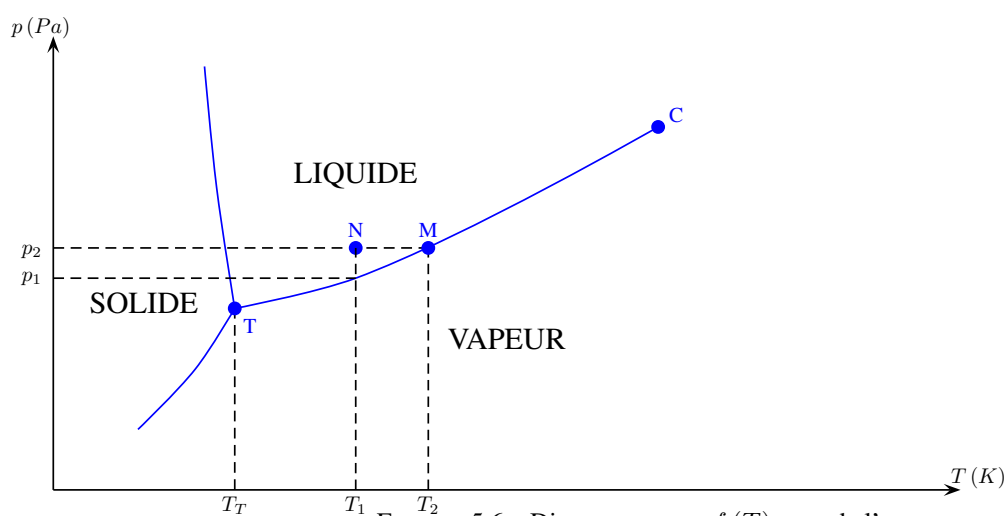
FIGURE 5.4 – Diagramme p-V-T

5.16.5 Étude du diagramme $p = f(T)$

5.16.5.1 Cas général

FIGURE 5.5 – Diagramme $p = f(T)$: cas général

5.16.5.2 Cas de l'eau



5.16.5.3 Pente des frontières de coexistence

La pente des courbes est toujours croissante, c'est à dire qu'une augmentation de T impose une augmentation de pression dans un corps pur.

Il existe une exception : pour l'eau, la pente de la courbe de fusion (frontière Solide \rightarrow Liquide) est négative.

Il existe deux points caractéristiques sur ce diagramme :

- T : point triple du corps pur,
- C : point critique.

5.16.5.4 Point triple : T



— Point triple —

T , appelé point triple, correspond au domaine de coexistence des trois phases du corps pur considéré. Ce point est une propriété intrinsèque du corps.

C'est le point triple de l'eau pur qui définit l'échelle de température. On le fixe à $T = 273,16 K$ (soit $0,01^\circ C$) et $p = 611 Pa$.

5.16.5.5 Point critique : C



— Point critique —

Le point critique C est la limite de coexistence des phases liquide et gazeuse d'un corps pur. Au dessus de ce point, on passe de manière continue de l'état gazeux à l'état liquide sans observer d'état diphasé. On observe ce qu'on appelle un état fluide.



5.16.6 Enthalpie de transition de phase

— Propriété —

Dans le cadre de cette évolution isotherme, on a :

$$\Delta H = m \ell = L = Q_p$$

— Enthalpie de changement d'état —

On appelle chaleur latente (ou enthalpie) de changement d'état d'une masse ou quantité de matière la quantité d'énergie qu'il faut lui fournir à pression constante pour qu'elle passe de l'état initial (solide, liquide ou gazeux) à un autre état.

La variation d'enthalpie d'un corps pur au cours d'une transition de phase est également appelée chaleur latente de transition de phase, notée L .

De plus, nous savons que Q est positif pour une transition de phase d'un état ordonné vers un état moins ordonné. Ceci implique que dans ce cas, L est positif. Dans la situation inverse, L est négatif, tout comme Q .

5.16.7 Notions complémentaires

5.16.7.1 Hygrométrie

Considérons de l'eau. Cette eau se vaporise, à une température T_0 , jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante, p_s , qui dépend de T . Dans l'atmosphère, l'eau se vaporise jusqu'à ce que la pression partielle de l'eau soit égale à p_s . On définit donc τ , le taux d'hygrométrie, qui est le rapport de la pression partielle de l'eau sur la pression de vapeur saturante :

$$\tau = \frac{p_{H_2O}}{p_s(T_0)}$$

5.16.7.2 État métastable

— État métastable —

Très souvent, dans les transitions de phases, il existe un retard. On parle durant ce retard, d'état métastable.

Ce retard s'exprime dans de nombreux phénomènes comme :

- les traînées blanches après le passage des avions,
- les chevaux du lac Ladoga ,
- l'eau liquide, qui l'hiver, gèle instantanément en passant les essuie-glaces sur le pare-brise d'une voiture.

Dans ces deux derniers cas, il y a retard à la solidification appelé phénomène de surfusion.