

Thermodynamique

C'est l'étude des échanges d'énergie entre systèmes, ou entre un système et le reste de l'univers considéré comme un réservoir d'énergie.

L'objectif initial était de comprendre et de théoriser le fonctionnement des machines thermiques afin de l'optimiser (19^{ème} siècle, révolution industrielle). La thermodynamique s'est ensuite généralisée et peut également s'appliquer avec succès à de nombreux domaines de la physique et de la chimie.

Cette année on voit les bases permettant de comprendre et de modéliser les transferts d'énergie dans les machines thermiques, notamment climatiseurs et pompes à chaleur.

Cette présentation élémentaire ne nécessite pas de gros outils mathématiques, mais pour les étudiants qui poursuivront, on va quand même utiliser certaines des notations et des notions mathématiques utiles par la suite, qui peuvent être négligées au niveau BTS.

I. Description d'un système fluide.

1. Variables d'état

Les machines thermiques font appel à des fluides, liquides ou gaz, qui peuvent emmagasiner de l'énergie, en fournir ou en recevoir. Pour avoir une idée de l'énergie emmagasinée par un fluide, on doit connaître son état, qui peut être décrit par un certain nombre de **variables d'état** (différence avec ce qui se fait pour un système solide en mécanique).

p (en Pa), V (en m^3), n (en mol) ou m (en kg), θ (en $^{\circ}C$) ou T (en K)

On peut différencier les variables intensives (p , T) des variables extensives (V , n , m).

Une **variable intensive** est indépendante de la quantité de matière considérée : c'est le cas de la pression et de la température.

Une **variable extensive** dépend de la quantité de matière : c'est le cas du volume, de la masse, de la quantité de matière.

Remarque : on ne pourra étudier que les cas où ces variables d'état sont définies, notamment où les valeurs des variables intensives sont uniformes dans tout le système ou bien, au moins, où leurs variations sont connues.

2. Transformations d'un système.

Pour échanger de l'énergie avec l'extérieur, un système doit évoluer, changer d'état, on dit qu'il subit une transformation.

On distingue un certain nombre de types de transformations particulières.

Les transformations **réversibles** sont telles qu'à chaque instant, on peut revenir en arrière par une toute petite variation des conditions. Par exemple si un système S_1 de température T_0 est en contact avec l'air ambiant de température $T_0 + \Delta T_0$ avec ΔT_0 positif et très petit, un transfert thermique s'effectue de l'extérieur vers S_1 jusqu'à ce que la température de S_1 soit égale à celle de l'air ambiant. Mais une diminution de ΔT_0 , donc très petite, de la température de l'air ambiant suffit à inverser le sens de l'échange thermique et à revenir à l'état initial. Inversement, l'échappement de l'air d'un ballon de baudruche que l'on crève ne constitue pas une transformation réversible, il n'est pas possible de faire revenir l'air dans le ballon par une petite variation de valeur d'une variable d'état.

Pour simplifier on peut considérer qu'une transformation est réversible si, à chaque instant, on a pratiquement une situation d'équilibre. Cela signifie notamment que les valeurs des variables intensives P et T sont les mêmes dans tout le système (équilibre interne) ainsi qu'à l'extérieur du système.

Vous devez connaître les définitions de :

Transformation isotherme : la température du système reste constante.

Transformation isobare : la pression à l'intérieur du système reste constante

Transformation isochoire : le volume du système reste constant.

On peut ajouter, pour affiner :

Transformation monotherme : le système est, à chaque instant, en contact avec un autre système de température constante - une transformation monotherme et réversible est isotherme.

Transformation monobare : le système est soumis à une pression extérieure qui est à chaque instant, constante - une transformation monobare et réversible est isobare.

II. Énergie interne d'un système

1. Premier principe de la thermodynamique

On a admis qu'un fluide pouvait contenir une certaine énergie emmagasinée, appelée énergie interne et notée U (en joule). Cette énergie ne dépend pas de l'énergie mécanique globale, macroscopique, du fluide (par exemple l'eau dans une bouteille d'eau minérale dans un camion de livraison qui roule a une certaine énergie cinétique globale mais ce n'est pas de l'énergie interne).

Cette énergie dépend de l'état du fluide et, **pour un état donné** caractérisé par un ensemble de valeurs de p, T, V, n , elle a **toujours la même valeur**.

C'est pourquoi on dit que **l'énergie interne est une fonction d'état**. C'est le **premier principe de la thermodynamique**.

Une conséquence en est que si un système parcourt un cycle de transformations pour revenir à son état initial, **la variation totale d'énergie interne du système sur le cycle est nulle**.

Une autre conséquence est que, si un système évolue d'un état A à un état B, la variation de son énergie interne est toujours la même, même si la suite de transformations qui le font passer de A à B est différente : $\Delta U = U_B - U_A$

Autres propriétés :

L'énergie interne est une grandeur **extensive** : si on considère le système constitué par deux sous-systèmes S_1 et S_2 , l'énergie interne du système globale est la somme des énergies internes de ses sous-systèmes.

De manière générale, l'énergie totale d'un système isolé (pas d'échanges d'énergie, pas d'échanges de matière) est constante. Dans le cas où il n'y a pas de transformation d'énergie interne en énergie mécanique ou réciproquement, **l'énergie interne d'un système isolé est constante**.

2. Echanges d'énergie

On se limite aux systèmes fermés (pas d'échanges de matière).

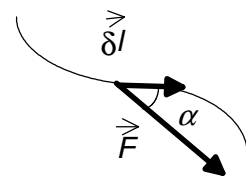
Dans ce cas on distingue deux modes de transfert d'énergie à un système.

a. Transfert par travail

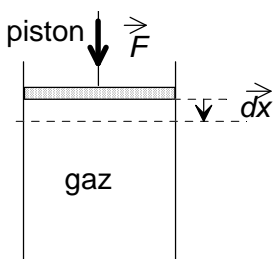
a.1) Rappel : travail d'une force

Sur un déplacement $\vec{\delta l}$ suffisamment petit pour que la force \vec{F} puisse être considérée comme constante au cours de ce déplacement, le travail élémentaire de \vec{F} est égal à

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{\delta l} = F \cdot \delta l \cdot \cos \alpha$$



a.2) Travail reçu par un fluide



Pour obtenir du travail mécanique d'un gaz, on le laisse se détendre dans un cylindre fermé par un piston. Réciproquement, on peut fournir de l'énergie au gaz en appuyant sur le piston.

Si on exerce une force \vec{F} sur le piston, supposé parfait, sans masse et sans frottements, et qu'il se déplace de \vec{dx} (déplacement élémentaire suffisamment petit pour que la force puisse être considérée comme constante au cours du déplacement), alors le travail reçu par le gaz est égal à :

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dx}$$

ou, si on oriente algébriquement dx dans le sens positif vers le bas $\delta W = F \cdot dx$

(δW positif si dx est positif, cas où le gaz reçoit en effet du travail, négatif sinon, cas où le gaz repousse le piston et donc fournit du travail, son travail reçu est négatif).

Si S est l'aire de la surface du piston, la variation de volume du gaz au cours de l'opération est $dV = -S \cdot dx$. On peut écrire $\delta W = \frac{F}{S} \cdot S \cdot dx = -\frac{F}{S} dV = -p_{ext} dV$ où p_{ext} est la pression due à la force \vec{F} exercée sur le piston.

Donc $\delta W = -p_{ext} \cdot dV$ où p_{ext} est la pression extérieure exercée sur le système.

Cette démonstration se généralise à tout système (mais les liquides sont beaucoup moins compressibles) de n'importe quelle forme (il suffit de s'imaginer un grand nombre de petits pistons fictifs à la surface du système). p_{ext} est la pression extérieure, mais dans le cas de transformations réversibles (quasi-équilibre) c'est aussi la pression du système.

Pour une transformation non élémentaire d'un état A à un état B

$$W = \int_A^B \delta W = \int_{V_A}^{V_B} -p_{ext} \cdot dV$$

Cas particulier d'une transformation monobare (en particulier isobare réversible) : p_{ext} est constante donc

$$W = -p_{ext} \int_{V_A}^{V_B} dV = -p_{ext}(V_B - V_A)$$

Cas particulier d'une transformation isochore : $W = 0$

b. Transferts thermiques

On a déjà vu le cas d'échanges thermiques entre des corps de température différente. Ces échanges sont un cas particulier des transferts thermiques, notés Q .

On parlera de transfert thermique pour tout transfert d'énergie qui ne se fait pas par travail.

Il faut se souvenir qu'un transfert thermique ne s'accompagne pas forcément d'une variation de température (par exemple, lors des changements d'états).

Une transformation qui s'effectue sans échange thermique ($Q=0$) est dite **adiabatique**. (à retenir)

3. Variations de U

Lors d'une transformation d'un système sa variation d'énergie interne est

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

Attention, W et Q dépendent du chemin suivi, alors que ΔU n'en dépend pas (premier principe).

Pour une transformation élémentaire on note

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV$$

On voit la différence de notation entre dU , variation élémentaire d'une fonction d'état (ou dV variation élémentaire d'une variable d'état), et δW et δQ , qui sont des transferts élémentaires (on dit que dU est une différentielle totale exacte).

4. Capacité thermique à volume constant

Lors d'une transformation isochore ($dV=0$), on a $dU=\delta Q$ et $\Delta U=Q$ en intégrant.

On définit la capacité thermique isochore C_V en $J.K^{-1}$ telle que, lors d'une transformation à volume constant, $\delta Q=C_V.dT=dU$.

En intégrant, si on admet que C_V ne dépend pas de T (ce qui sera toujours le cas pour nous)

$$\Delta U=Q=C_V.\Delta T \text{ pour une transformation isochore.}$$

On peut noter aussi $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ pour dire que C_V est la dérivée de U par-rapport à T seulement, V restant constant.

III. Enthalpie

1. Définition de la fonction d'état enthalpie

On a vu en calorimétrie qu'il était assez facile de mesurer un transfert thermique Q , de plus de nombreuses transformations s'effectuent de manière isobare, sous la pression atmosphérique. Il est donc intéressant de définir une autre fonction d'état telle que sa variation soit égale à Q lors d'une transformation isobare.

Cette fonction est appelée **enthalpie**, notée H , et définie par $H=U+pV$.

Elle est extensive comme U et se mesure en joule ($pV : N.m^{-2}.m^3=N.m=J$)

On a : $dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q - pdV + pdV + Vdp = \delta Q - Vdp$ donc pour une variation isobare on a bien $dH=\delta Q$ et $\Delta H=Q$ en intégrant.

2. Capacité thermique à pression constante

On définit la capacité thermique isobare C_p en $J.K^{-1}$ telle que, lors d'une transformation à volume constant, $\delta Q=C_p.dT=dH$

En intégrant, si on admet que C_p ne dépend pas de T (ce qui sera toujours le cas pour nous)

$$\Delta H=Q=C_p.\Delta T \text{ pour une transformation isobare.}$$

On peut noter aussi $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ pour dire que C_p est la dérivée de H par-rapport à T seulement, p restant constant

IV. Propriétés du gaz parfait.

1. Modèle du gaz parfait

Dans un gaz réel, dans les conditions usuelles, les molécules sont très dispersées dans du vide, elles se déplacent sans cesse de manière désordonnée et à très grande vitesse. Les distances qui les séparent sont très supérieures à leurs dimensions, et si grandes que les interactions entre les molécules sont faibles, sauf lors des (fréquents) chocs entre les molécules. L'énergie interne du gaz est donc essentiellement constituée par l'énergie cinétique des molécules, et très peu par l'énergie potentielle due à l'interaction entre les particules. Dans le modèle idéal du gaz parfait, on pousse ces propriétés à l'extrême : on considère les molécules comme ponctuelles et n'interagissant pas du tout les unes avec les autres, en dehors des chocs au cours desquels elles échangent de l'énergie. L'énergie interne du gaz parfait n'est donc constituée que de l'énergie cinétique des molécules, qui dépend de la température (la température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne d'agitation thermique).

Donc l'énergie interne du gaz parfait (à quantité de matière donnée) ne dépend que de la température.

Conséquence importante : lors d'une transformation **isotherme** l'énergie interne d'un gaz parfait **ne varie pas**.

Autre conséquence intéressante :

Si un gaz parfait subit une transformation quelconque d'un état A, de température T_A , à un état B de température T_B , on peut considérer un chemin alternatif constitué d'une transformation isochore (V constant, $\Delta U = Q = C_V(T_B - T_A) = C_V \Delta T$) suivi d'une transformation isotherme ($\Delta U = 0$). Pour ce chemin alternatif on a donc $\Delta U = C_V \Delta T$, or d'après le premier principe ΔU est indépendant du chemin suivi. Donc pour toute transformation d'un gaz parfait $\Delta U = C_V \Delta T$

Les tables donnent les valeurs des capacités thermiques molaires des gaz en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, la relation ci-dessus devient :

$$\Delta U = nC_V \Delta T \quad \text{pour toute transformation de } n \text{ mol de gaz parfait de capacité thermique molaire } C_V \text{ en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Le comportement des gaz réels est d'autant plus proche de celui du gaz parfait qu'ils sont proches du modèle, c'est à dire que la pression est faible et le gaz peu dense, que ses molécules sont petites et que la température est élevée (plus T est élevée plus l'énergie d'interaction entre molécules est négligeable devant l'énergie d'agitation thermique).

2. Equation d'état du gaz parfait.

On a observé expérimentalement, pour un gaz réel, l'air, que :

En comprimant lentement le gaz dans une seringue, à température ambiante (évolution isotherme), la valeur du produit pV reste constante.

En chauffant l'air dans un ballon (évolution isochore), la valeur de la pression augmente proportionnellement à la température exprimée en K (température absolue).

Les propriétés d'un gaz peuvent être assez bien décrites par la relation

$$pV = nRT$$

où p est la pression en pascals Pa, V le volume en m^3 , T la température en Kelvin K, R la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Cette relation est exacte pour le gaz parfait, et bien vérifiée par la plupart des gaz réels dans les conditions vues précédemment. C'est l'**équation d'état des gaz parfaits**.

3. Propriétés de l'enthalpie et relation de Meyer

Comme $dH = d(U + pV) = dU + d(pV) = dU + nRdT = nC_V dT + nRdT$ alors on a, pour l'enthalpie H (fonction d'état) comme pour U :

H pour un gaz parfait ne dépend que de la température.
Sur une isotherme, la variation de H est nulle.

De plus comme $dH = nC_V dT + nRdT = n(C_V + R)dT = nC_p dT$ on en déduit

$$R = C_p - C_V$$

où C_p et C_V sont les capacités thermiques molaires en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, à pression constante et à volume constant respectivement (relation de Meyer)

4. Mélanges de gaz parfaits

Si on mélange deux gaz pouvant être considérés comme parfaits, leur mélange se comporte comme un gaz parfait. Si le mélange de n_1 mol de gaz 1 et n_2 mol de gaz 2 occupe un volume V , avec une pression p et une température T , alors $pV=nRT=(n_1+n_2)RT=n_1RT + n_2RT$.

On définit $p_1 = \frac{n_1RT}{V}$, pression partielle du gaz 1 : ce serait la valeur de la pression si le gaz 1 occupait seul le volume V à la température T . (de même $p_2 = \frac{n_2RT}{V}$ pression partielle du gaz 2).
On a ainsi $p=p_1+p_2$: la pression totale est égale à la somme des pressions partielles.

Comme $\frac{RT}{V} = \frac{p}{n}$, on a aussi $p_1 = p \frac{n_1}{n} = p \cdot x_1$ où $x_1 = \frac{n_1}{n}$ est la fraction molaire du gaz 1 dans le mélange.
De même $p_2 = p \cdot x_2$

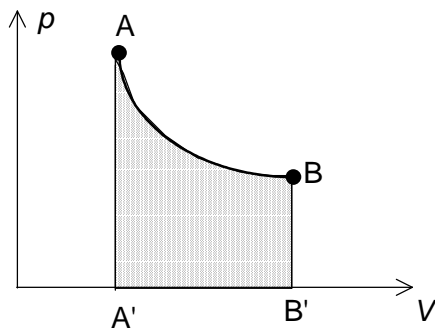
On peut généraliser à un mélange d'un nombre quelconque de gaz parfaits.

V. Transformations du gaz parfait et échanges d'énergie

On considère des transformations réversibles et on admet que les capacités thermiques C_p et C_v sont indépendantes de la température.

1. Travail et diagramme (p, V)

Il peut être commode de représenter une transformation en coordonnées (p, V) (coordonnées de Clapeyron)



Chaque point de la courbe représente un état occupé par le système au cours de sa transformation, de l'état initial A à l'état final B. Pour un gaz parfait, si p , V et n sont connus alors T est connue.

Pour une transformation réversible, comme $p=p_{ext}$ à tout moment, l'aire sous la courbe (hachurée) représente le travail reçu par le système au cours de cette transformation

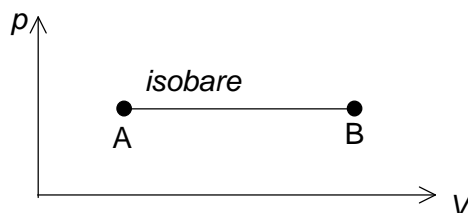
$$W = \int_A^B \delta W = \int_{V_A}^{V_B} -p_{ext} \cdot dV = - \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV = - \mathcal{A}_{(ABB'A')}$$

Si le volume augmente le travail reçu est négatif, s'il diminue il est positif.

2. Transformation isobare

A pression constante, pour une quantité de matière donnée de gaz parfait, le rapport $\frac{T}{V}$ est constant, le volume est **proportionnel** à la température

Représentation sur un diagramme (p, V)



$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{T_B}{T_A}$$

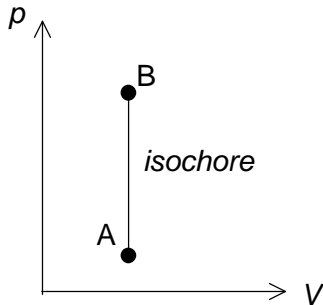
$$W = p(V_A - V_B) = nR(T_A - T_B) = -p\Delta V = -nR\Delta T$$

$$Q = \Delta H = nC_p\Delta T$$

$$\Delta U = nC_v\Delta T$$

3. **Transformation isochore**

A volume constant, pour une quantité de matière donnée de gaz parfait, le rapport $\frac{T}{p}$ est constant, la pression est **proportionnelle** à la température
Représentation sur un diagramme (p, V)



$$\frac{p_B}{p_A} = \frac{T_B}{T_A}$$

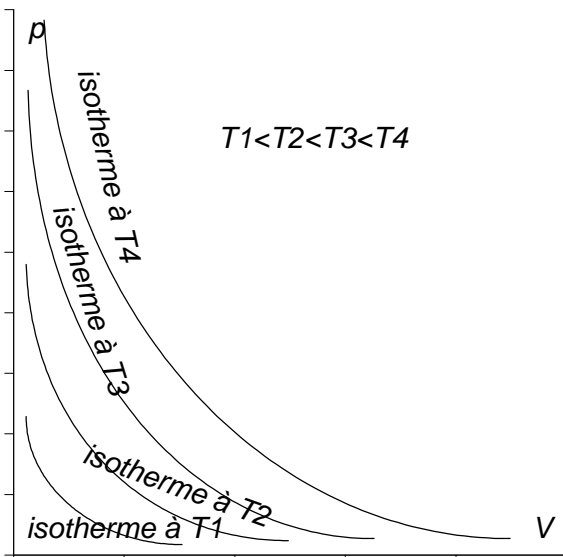
$$W=0$$

$$Q=\Delta U=nC_V\Delta T$$

$$\Delta H=nC_p\Delta T$$

4. **Transformation isotherme**

A température constante, pour une quantité de matière donnée de gaz parfait, le produit pV est constant, la pression est **inversement proportionnelle** au volume, elle varie en $\frac{1}{V}$.



Sur un diagramme (p, V) , les isothermes sont des branches d'hyperbole, d'équation $p = nRT \times \frac{1}{V}$.

Si A et B sont sur une même isotherme ($T_A=T_B$) alors

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta U=\Delta H=0$$

$$Q=-W$$

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -\int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV$$

$$= -nRT [\ln V]_{V_A}^{V_B} = nRT \ln \frac{V_A}{V_B} = nRT \ln \frac{p_B}{p_A}$$

5. Transformation adiabatique réversible

Pour qu'une transformation soit à la fois adiabatique ($Q=0$) et réversible, il faut que $\delta Q=0$ tout au long de la transformation (une transformation adiabatique parce que très rapide, ou composée d'étapes élémentaires endo- et exo-thermiques à bilan global nul, n'est pas réversible).

Pour une mole de G.P. : $\delta Q=0 = dU - \delta W = C_v dT + p dV$

$$\frac{C_v}{R} d(pV) + p dV = \frac{C_v}{R} (p dV + V dp) + p dV = p dV \left(\frac{C_v}{R} + 1 \right) + \frac{C_v}{C_p - C_v} V dP = p dV \left(\frac{C_p}{C_p - C_v} \right) + \frac{C_v}{C_p - C_v} V dP$$

D'où $C_p \frac{dV}{V} = -C_v \frac{dP}{P}$

En notant $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$: $\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \Leftrightarrow \gamma \cdot d \ln V = -d \ln P \Leftrightarrow d \ln(pV^\gamma) = 0 \Rightarrow \ln(pV^\gamma)$ est constant

$\Rightarrow pV^\gamma$ est constant

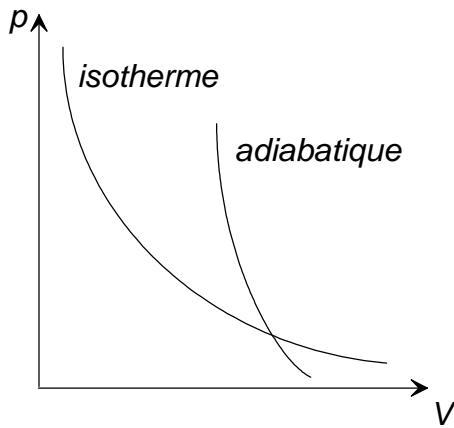
Donc pour tout point d'une adiabatique réversible d'un gaz parfait pV^γ a toujours la même valeur, avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Cette relation est la **loi de Laplace**. On peut l'exprimer (et la démontrer) de différentes façons. En utilisant la loi des gaz parfaits:

Comme $p = \frac{nRT}{V}$ on déduit de $pV^\gamma = cste$ que $TV^{\gamma-1} = cste$

Comme $V = \frac{nRT}{p}$, on a $p^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = cste$

Si la démonstration précédente n'a pas convaincu, on peut plus facilement vérifier en dérivant l'expression finale que sa constance implique bien que $\delta Q=0$. (le calcul le plus simple se fait à partir de $TV^{\gamma-1} = constante$)



Le long d'une adiabatique réversible la pression varie en $\frac{1}{V^\gamma}$ et comme $\gamma > 1$, sur un diagramme (p, V) **une adiabatique est toujours plus pentue en tout point que l'isotherme qu'elle croise en ce point**. Cette règle est à retenir car les isothermes et les adiabatiques ont une importance particulière dans l'étude théorique des machines thermiques

On a $Q=0$ et $\Delta U = W = n \cdot C_v \cdot \Delta T$.

VI. Thermodynamique des transformations chimiques

1. Chaleur de réaction

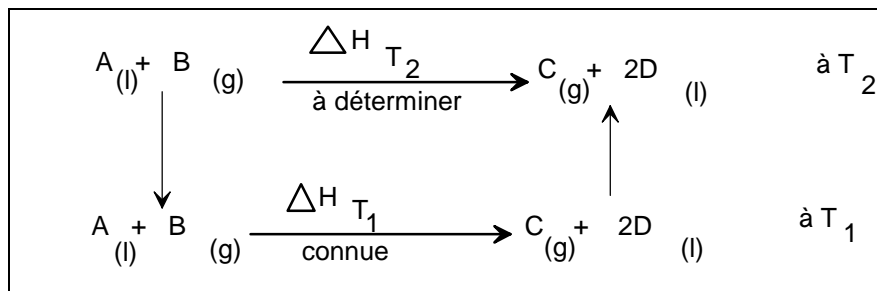
La chaleur de réaction est la **quantité de chaleur Q reçue** par un système chimique au cours d'une réaction. Elle se mesure en joule. Elle est <0 pour une réaction exothermique (ex: combustion), >0 pour une réaction endothermique.

Les tables indiquent presque toujours **l'enthalpie de réaction**, qui est égale à Q_p (Q à pression constante).

2. Application du 1^{er} principe à la détermination des enthalpies de réaction :

Les valeurs des enthalpies de réaction sont données en supposant que réactifs et des produits sont à **la même température**, qui doit être précisée (par exemple, souvent, 298K)

Pour déterminer l'enthalpie de réaction à une autre température, on utilise le premier principe. Par exemple :



$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (C_{pA} + C_{pB} - C_{pC} - 2C_{pD})(T_2 - T_1)$$

où les C sont les capacités thermiques molaires.

3. Application : p.c.i et p.c.s d'un combustible.

La combustion complète des combustibles usuels dans un appareil de chauffage produit du dioxyde de carbone et de l'eau, à l'état vapeur étant donnée la température. Dans un appareil traditionnel, l'eau est évacuée par la cheminée. Dans un appareil à condensation, les gaz de combustions transitent par un échangeur de chaleur, dans lequel ils se refroidissent. Ils libèrent ainsi, avant leur évacuation, une chaleur supplémentaire, dont la majeure partie vient de la condensation de l'eau (enthalpie standard de vaporisation à 273K $\Delta H_v = 45 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$).

Le **pouvoir calorifique** d'un combustible est la chaleur dégagée lors de sa combustion complète, par kg ou par m^3 de combustible, les réactifs et les produits étant ramenés à 0°C (273K).

Son **pouvoir calorifique inférieur (p.c.i)** est déterminé en considérant que l'eau formée est à l'état gazeux, son **pouvoir calorifique supérieur (p.c.s)** est déterminé en considérant que l'eau formée est à l'état liquide.

Si la combustion d'une mole de carburant produit n moles d'eau, alors le premier principe conduit à : $\text{p.c.s}_{\text{molaire}} = \text{p.c.i}_{\text{molaire}} + n \cdot \Delta H_{v, \text{H}_2\text{O, molaire}}$ où le p.c.i, le p.c.s et ΔH_v sont donnés en J.mol^{-1} .

Cependant on trouve plus fréquemment ces valeurs en J.kg^{-1} (valeurs massiques).

La relation précédente devient, en fonction des valeurs massiques et des masses molaires:

$$M_{\text{carburant}} \times \text{p.c.s}_{\text{massique}} = M_{\text{carburant}} \times \text{p.c.i}_{\text{massique}} + n \times M_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta H_{v, \text{H}_2\text{O, massique}}$$

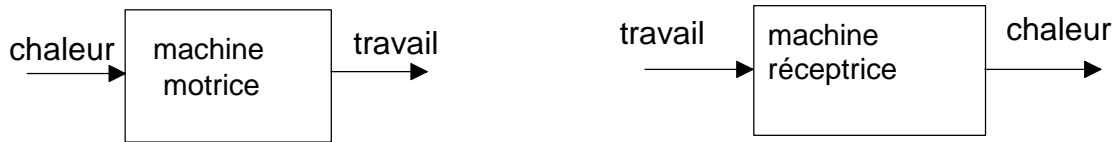
d'où finalement

$$\text{p.c.s}_{\text{massique}} = \text{p.c.i}_{\text{massique}} + n \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{carburant}}} \times \Delta H_{v, \text{H}_2\text{O, massique}}$$

VII. Machines thermiques

1. Définition

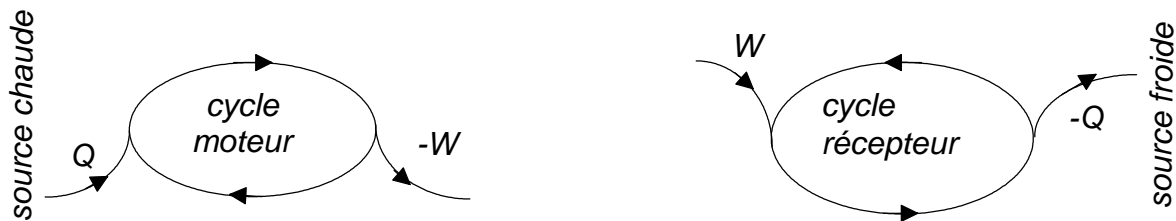
L'objectif initial est de récupérer du travail en ayant fourni de la chaleur (un transfert thermique) ou l'inverse.



2. Second principe de la thermodynamique

Le fonctionnement d'une machine thermique consiste à faire parcourir à un fluide (gaz, initialement la vapeur d'eau) un cycle de transformations, au cours desquelles il va successivement échanger de la chaleur et du travail avec l'extérieur. Les cas les plus simples qu'on puisse envisager sont :

Pour un cycle moteur, le fluide fournit un travail et donc si W est le travail reçu par le fluide $W=0$, pour un cycle récepteur $W>0$



Les cycles représentés ci-dessus sont des cycles *monothermes* : le fluide n'échange de la chaleur qu'avec une seule source. Le premier principe impose qu'au cours d'un cycle $W+Q$ soit nulle, donc pour un tel cycle la conversion travail-chaleur ou chaleur-travail est intégrale.

Mais le second principe de la Thermodynamique postule qu'il est **impossible de construire un moteur monotherme** : le cycle représenté ci-dessus à gauche n'est pas réalisable.

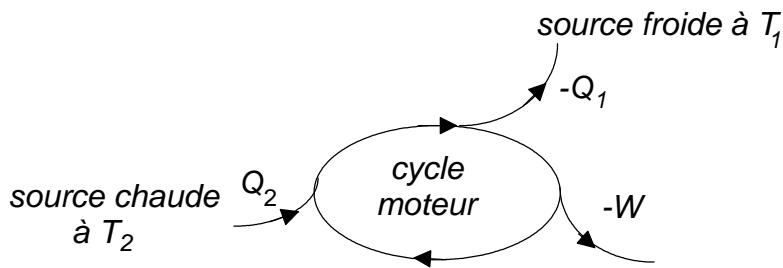
En revanche il est parfaitement possible de concevoir un cycle récepteur monotherme, mais ce n'est pas très intéressant pour faire une machine (conversion intégrale d'énergie mécanique en chaleur) .

Le second principe mis sous cette forme traduit **l'impossibilité du mouvement perpétuel** : un système mécanique perdant forcément de l'énergie par transfert thermique à cause des frottements, ne pourra pas recycler intégralement cette énergie en travail, et donc ne pourra pas fournir perpétuellement du travail.

VIII. Machines thermiques dithermes

Dans un cycle ditherme le fluide échange de la chaleur avec deux sources : une source chaude à température T_2 et une source froide à température T_1 avec $T_1 < T_2$

1. Machine motrice (moteur)



Le fluide reçoit un transfert thermique Q_2 positif de la source chaude, en transforme une partie en travail W (<0) et restitue le reste sous forme de transfert thermique Q_1 (<0) vers la source froide.

Le rendement du cycle moteur est $\eta = -\frac{W}{Q_2}$.

Comme $W + Q_1 + Q_2 = 0$ (cycle) on a $-W = Q_1 + Q_2$, donc

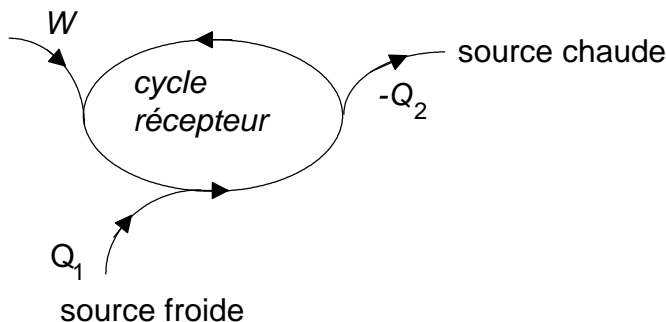
$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} .$$

Le terme $\frac{Q_1}{Q_2}$ est négatif et donc $\eta < 1$.

2. Machines réceptrices

a. Cycle récepteur

L'objectif général est de prélever de la chaleur ($Q_1 > 0$) à une source froide pour en fournir à une source



chaude ($Q_2 < 0$). (le transfert inverse, de la source chaude vers la froide, est spontané; le transfert d'une source froide vers une source chaude nécessite du travail).

b. Réfrigérateur et climatiseur

Ils servent à refroidir la source froide (local à climatiser ou intérieur du réfrigérateur). $Q_1 (>0)$ est prélevé à la source froide (enceinte à refroidir) et $Q_2 (<0)$ rejeté à l'extérieur de l'enceinte. Il faut fournir un travail $W > 0$ pour effectuer ce transfert.

On mesure leur efficacité par le coefficient d'efficacité frigorifique ε .

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{W}$$

On a $W + Q_1 + Q_2 = 0$ donc $\varepsilon = -\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$.

c. Pompe à chaleur

Elle sert à réchauffer la source chaude par un transfert thermique $Q_2 < 0$ en prélevant de la chaleur à la source froide (l'extérieur). Il faut fournir un travail $W > 0$ pour effectuer ce transfert. La chaleur Q_1 est "gratuite" car prélevée sur l'environnement.

On caractérise son efficacité par un coefficient d'efficacité thermique :

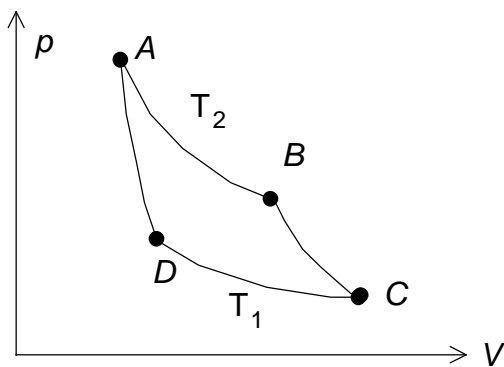
$$\varepsilon = -\frac{Q_2}{W}$$

On a $W + Q_1 + Q_2 = 0$ donc $\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}}$.

Certaines pompes à chaleur, dites réversibles, peuvent être utilisées comme climatiseur pendant la saison chaude.

Pour augmenter quantitativement les transferts thermiques, le cycle de transformation subies par le fluide dans les réfrigérateurs, climatiseurs et pompes à chaleur comprend généralement des changements d'états : vaporisation très endothermique, liquéfaction très exothermique.

3. Le cycle de Carnot



Ce cycle idéal est celui pour lequel les rendement ou coefficients d'efficacité sont les meilleurs. Il s'agit d'un cycle théorique, car il est réversible, or faire fonctionner une machine dans les conditions de réversibilité est quasiment impossible.

Il est constitué de deux isothermes, sur lesquelles se produisent les transferts thermiques, et de deux adiabatiques.

AB et CD sont des isothermes, DA et BC des adiabatiques.

AB est à la température T_2 de la source chaude, CD à la température T_1 de la source froide.

Si le cycle est parcouru dans le **sens des aiguilles d'une montre**, le travail effectué sur ABC est négatif et, en valeur absolue, plus grand que celui effectué sur CDA (aire sous la courbe). Le travail total fourni est donc négatif, il s'agit d'un **cycle moteur**. Si le cycle est parcouru dans le **sens inverse des aiguilles d'une montre**, on montre de la même façon qu'il est alors **récepteur**. (résultats valables pour n'importe quel cycle sur un diagramme (p,V)).

Pour exprimer les valeurs de η et ε on a besoin des expressions des transferts thermiques.

Par exemple pour un cycle parcouru dans le sens des aiguilles d'une montre :

Sur AB (détente isotherme à T_2) : $Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$ (1)

Sur BC (détente adiabatique) : $Q=0$ et $T_B \cdot V_B^{\gamma-1} = T_C \cdot V_C^{\gamma-1}$ soit $T_2 \cdot V_B^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_C^{\gamma-1}$ (2)

Sur CD (compression isotherme) : $Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$ (3)

Sur DA (compression adiabatique) : $Q=0$ et $T_D \cdot V_D^{\gamma-1} = T_A \cdot V_A^{\gamma-1}$ soit $T_1 \cdot V_D^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_A^{\gamma-1}$ (4)

De (2) et (4) on tire $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1}$ donc $\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}$ ou $\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$ donc $\ln \frac{V_D}{V_C} = -\ln \frac{V_A}{V_B}$ ce qui permet d'obtenir à partir de (1) et (3) :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

Ce résultat est indépendant du sens de parcours du cycle et donc de la nature motrice ou réceptrice de la machine.

D'où

- pour un moteur suivant un cycle de Carnot, le rendement est $\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$
 Il est d'autant plus proche de 1 que la température T_2 de la source chaude est élevée par-rapport à celle de la source froide T_1 . Pour un moteur ditherme réel le rendement sera toujours inférieur à cette valeur.

- pour un climatiseur ou un réfrigérateur suivant un cycle de Carnot (dans le sens DCBA), le coefficient d'efficacité frigorifique est $\varepsilon = -\frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}} = -\frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$
 Il est d'autant plus grand que la température T_1 de la source froide est élevée (source froide pas trop froide) et que l'écart entre les températures des deux sources est faible, autrement dit il diminue d'autant plus qu'on cherche à réaliser un refroidissement important de l'enceinte à rafraîchir par-rapport à l'extérieur. On remarque qu'il peut être très supérieur à 1. Pour une machine ditherme réelle il sera toujours inférieur à cette valeur.

- pour une pompe à chaleur suivant un cycle de Carnot (dans le sens DCBA), le coefficient d'efficacité frigorifique est $\varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}} = \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$
 Il est d'autant plus grand que la température T_2 de la source chaude est élevée (local à chauffer pas trop froid) et que l'écart entre les températures des deux sources est faible, autrement dit il diminue d'autant plus qu'on cherche à réaliser un réchauffement important par-rapport à l'extérieur. On remarque qu'il peut être très supérieur à 1. Pour une machine ditherme réelle il sera toujours inférieur à cette valeur.