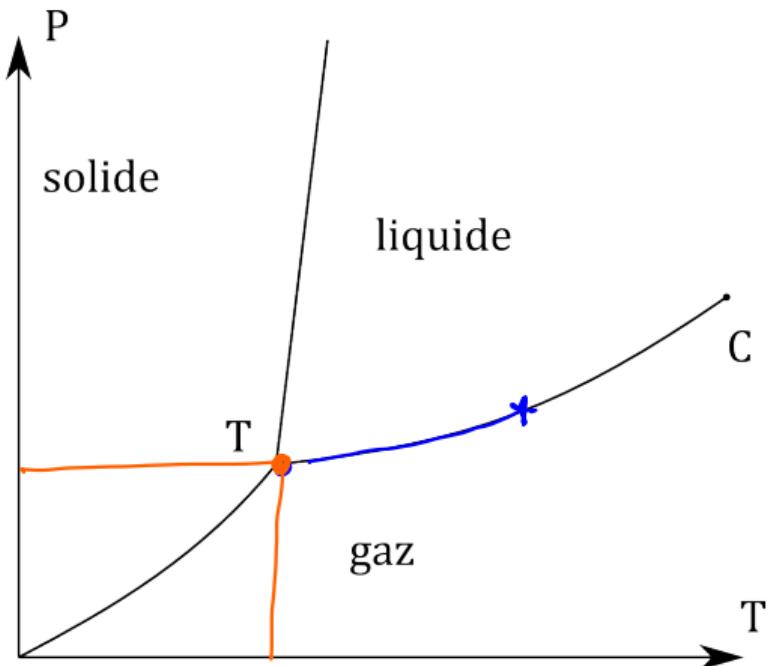
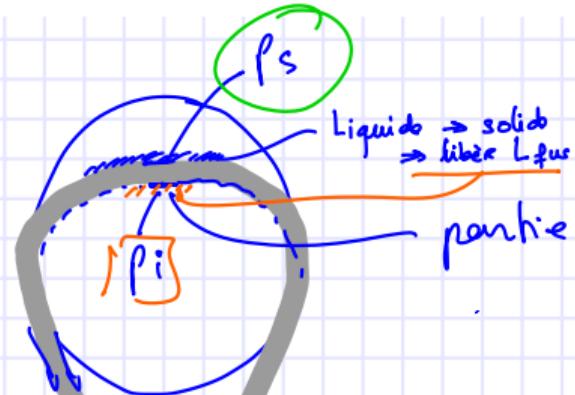


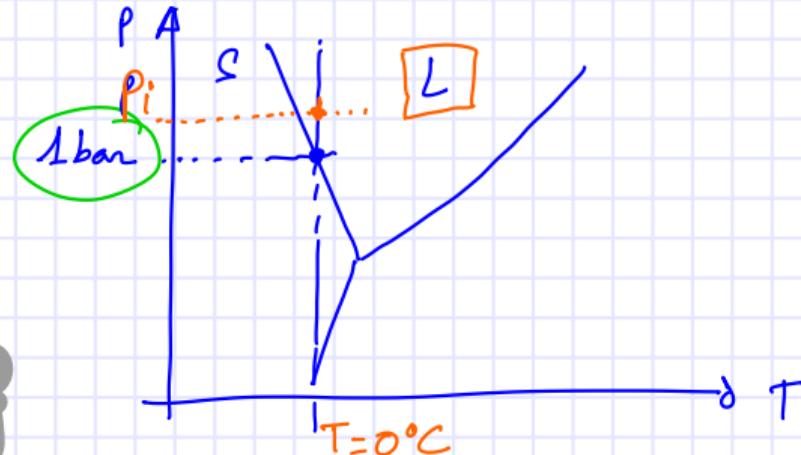
Expérience : point triple de l'azote



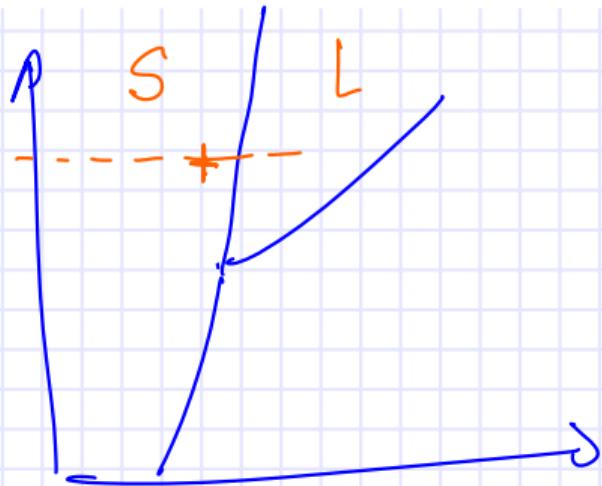
Expérience : passage du fil à travers le bloc de glace



20b



11. Etats hors équilibre (surfusion)



VII - Machines thermiques

Prof. Cécile Hébert

5 avril 2025

Plan du cours

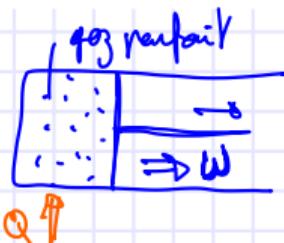
- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changements de phases
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction, définition
2. Efficacité, rendement
3. Cycle idéal de Carnot
4. Clausius, Kelvin et rendement max.
5. Machine ditherme réelle
6. Cas du cycle pompe à chaleur/ frigo
7. Cycle de Stirling
8. Machines thermiques "exotiques" → *semaine avant Pâques mercredi*
(lundi avant pâques → 2 exercices corrigés par Adib et David

1. Introduction, définition

Système thermodynamique qui permet de convertir de la chaleur en travail ou d'utiliser du travail pour transférer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude, et qui fonctionne selon une succession de cycles.

Systèmes fermés



$$T = \text{cte}$$

$$\Delta U = 0 = Q + W$$

$$Q \text{ rentre} \quad W = -Q$$

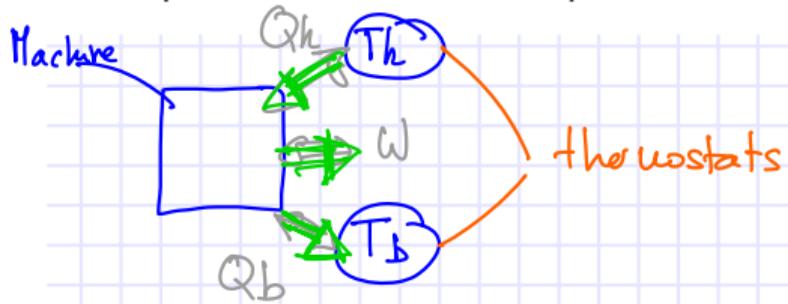
ça n'est pas une machine thermique car pas un cycle

⇒ Doit échanger avec l'extérieur = des thermostats nécessaires de chaleur à $T = \text{cte}$

- machines dithermes ⇒ 2 thermostats à T différentes $T_h > T_b$

- ——— monothermes 1 ———

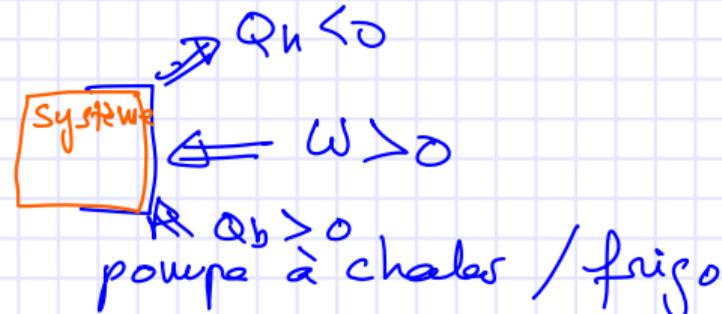
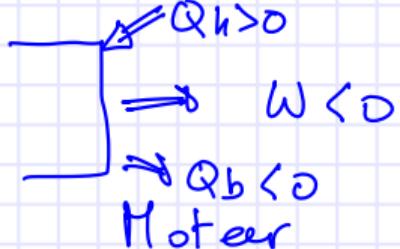
Représentation schématique d'une machine thermique ditherme



Echanges avec l'extérieur au cours d'un cycle : W , Q_h avec T_h , Q_b avec T_b

W , Q_h et Q_b peuvent être >0 ou <0 ($=0$)

2 types de fonctionnement



\Rightarrow influence les signes de Q_h et Q_b aussi !

Résumé

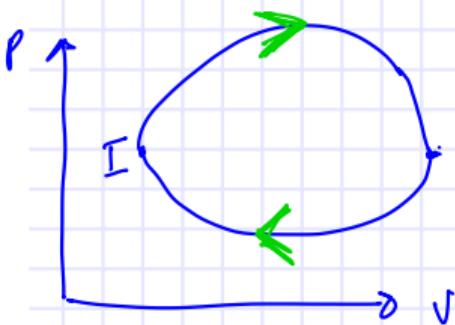
Une machine thermique est un dispositif qui comprend un système thermodynamique opérant selon une succession de cycles. Ce dispositif a la propriété d'échanger avec son environnement et peut soit convertir de l'énergie thermique en travail, soit utiliser du travail pour réaliser un transfert thermique d'un corps froid vers un corps chaud.

Une machine thermique doit être en contact avec un ou plusieurs réservoirs de chaleur appelés thermostats ou bains thermiques. On appelle une machine ditherme une machine qui durant son cycle échange avec deux bains thermique de température différentes.

Sens des cycles dans des diagrammes (p, V) et (T, S) *système fermé*

Moteur $W < 0$

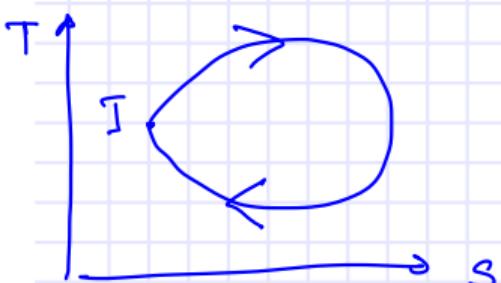
$$W = \int_{\text{cycle}} -pdV \quad (\text{transfo adiabatique})$$



Sens aiguilles d'une montre : Moteur

$$dU = TdS - p dV$$

$$\int_{\text{cycle}} dU = \int_{\text{cycle}} TdS - \int_{\text{cycle}} p dV$$



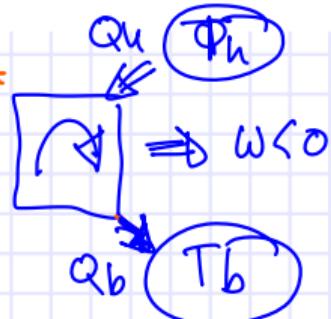
$$\int_{\text{cycle}} TdS = \int_{\text{cycle}} pdV$$

① : Moteur

② : (processus à chaleur) frigo

Sens de fonctionnement d'une machine thermique \Rightarrow cycles dans schéma

Motar



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

$$Q_h + Q_b = -W > 0$$

$$Q_h > 0 \quad Q_b < 0 \quad (\text{vu plus tard})$$

$$|Q_b| < |Q_h|$$

des diagrammes "possibles"

$$\left. \begin{array}{l} Q_h > 0 \text{ ou } < 0 \\ Q_b > 0 \text{ ou } < 0 \\ W > 0 \text{ ou } < 0 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} 8 \text{ possibilités} \end{array}$$

2. Efficacité

Définition générale ; cas d'un moteur

$$\eta = \frac{\text{Energie obtenue sous la forme désirée}}{\text{Energie fournie pour l'obtenir}}$$

↳ "payée"

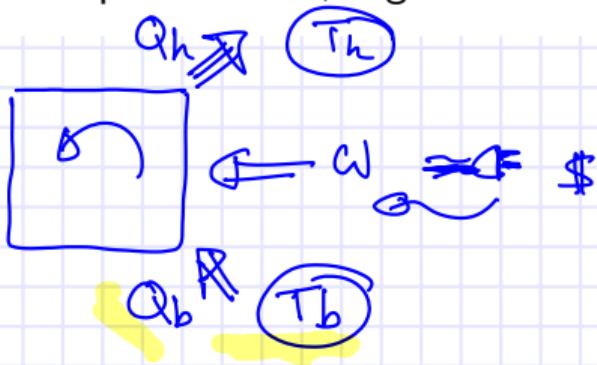
Moteur \Rightarrow on veut W

on paie Q_h

$$\eta_m = \left| \frac{W}{Q_h} \right| \quad W < 0$$

$$\eta_m = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_b}{Q_h} = 1 + \frac{Q_b}{Q_h}$$

Pompe à chaleur, frigo



$$W > 0$$

$$Q_h < 0$$

$$Q_b > 0$$

pompe à chaleur T_h intéressant

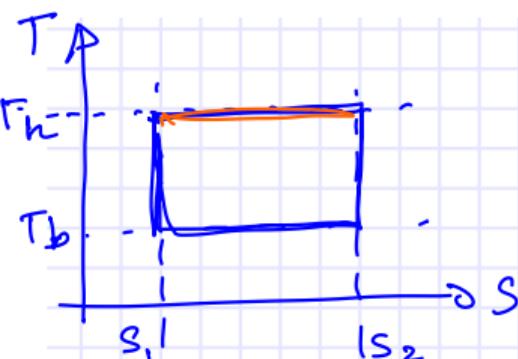
$$M_{pac} = \frac{-Q_h}{W} = \frac{Q_h}{Q_h + Q_b} = \frac{1}{1 + \frac{Q_b}{Q_h}}$$

$$M_f = \left| \frac{Q_b}{W} \right| = \frac{Q_b}{W} = -\frac{Q_b}{Q_b + Q_h}$$

$$M_{pac} = \left| \frac{Q_h}{W} \right|$$

3. Cycle idéal de Carnot

Un cycle idéal de Carnot (ou machine idéale de Carnot) est une machine ditherme dont le cycle est réversible et composé de deux adiabatiques et deux isothermes.



Si j'ag roulait



réversible et adiabatique $\Delta S_{ad, nov} = 0$

$$\Delta S_{cycle} = \Delta S_{isoth, T_h} + \Delta S_{isoth, T_b} = 0$$

$$\Delta S_{isoth, T_h} = \int \frac{dQ}{T_h} = \frac{1}{T_h} Q_h = \frac{Q_h}{T_h}$$

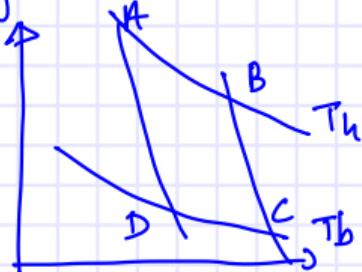
$$\Delta S_{isoth, T_b} = \frac{Q_b}{T_b}$$

$$\frac{Q_h}{T_h} = -\frac{Q_b}{T_b}$$

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b}{T_b} = 0$$

Démonstration de l'égalité entre température absolue et température thermodynamique

Cycle de Carnot sur GP



on a défini $T^{\text{th}} = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V, \text{fixé}}$ GP: $pV = NRT^{\text{GP}}$

Carnot idéal $\frac{Q_h}{T_h^{\text{th}}} = -\frac{Q_b}{T_b^{\text{th}}} \quad \left\{ \quad \frac{Q_h}{Q_b} = -\frac{T_h^{\text{th}}}{T_b^{\text{th}}} \quad (1)$

⇒ exercice 2 série 4 vous avez montré
en utilisant $pV = NRT$ et définition de W et $\Delta U = Q + W$

$$Q_h = Q_{AB} = NRT_h^{\text{GP}} \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\frac{Q_h}{Q_b} = -\frac{T_h^{\text{GP}}}{T_b^{\text{GP}}} \quad (2)$$

$$(1)+(2) \quad \frac{T_h^{\text{th}}}{T_b^{\text{th}}} = \frac{T_h^{\text{GP}}}{T_b^{\text{GP}}}$$

$$\frac{T_h^{th}}{T_h^{GP}} = \frac{T_b^{th}}{T_b^{GP}}$$

T^{th} proportionnelle à T absolue

avec la bonne constante (R)

$$T^{th} = T$$

Résumé

Pour un cycle idéal de Carnot, la définition de l'entropie et son application à des transformations réversibles (2. principe) implique

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b}{T_b} = 0 \Rightarrow \frac{Q_h}{T_h} = - \frac{Q_b}{T_b} \Rightarrow \frac{Q_b}{Q_h} = - \frac{T_b}{T_h}$$

$$\eta_m = 1 + \frac{Q_b}{Q_h} = 1 - \frac{T_b}{T_h}$$

L'efficacité du moteur de Carnot réversible est

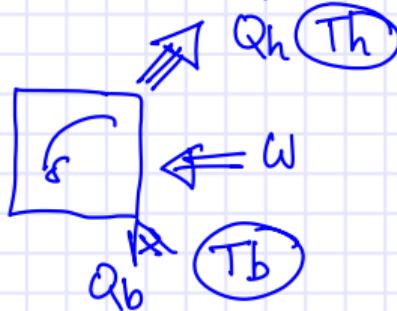
$$\boxed{\eta_m = 1 - \frac{T_b}{T_h}}$$

⚠ $\eta_m > 0$

$$T_h > T_b \Rightarrow 0 < \frac{T_b}{T_h} < 1 \Rightarrow 0 < 1 - \frac{T_b}{T_h} < 1 \Rightarrow 0 < \eta_m < 1$$

Cycle de Carnot en fonctionnement pac/frigo

fonctionnement pac / frigo



$$\Delta S = 0 = \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b}{T_b}$$

$$\frac{Q_b}{Q_h} = -\frac{T_b}{T_h}$$

$$M_{\text{pac}} = \left| \frac{Q_h}{W} \right| = \frac{-Q_h}{-Q_b - Q_h} = \frac{1}{1 + \frac{Q_b}{Q_h}}$$

$$M_f = \left| \frac{Q_b}{W} \right| = \frac{Q_b}{W} = -\frac{Q_b}{Q_b + Q_h} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_h}{Q_b}} = -\frac{1}{1 - \frac{T_h}{T_b}} = \frac{1}{\frac{T_h}{T_b} - 1} = M_f > 0$$

$$M_{\text{pac}} = \frac{1}{1 - \frac{T_b}{T_h}} > 0 \quad \boxed{M_{\text{pac}} > 1}$$

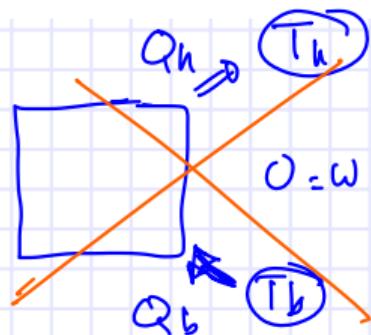
4. Interdit de Clausius, interdit de Kelvin et théorème du rendement maximum

✓ avec S

Nous avons vu (chapitre 3) que notre formulation du 2. principe implique que la chaleur va spontanément d'un corps chaud à un corps froid.

Ceci a été formulé par Clausius sous la forme de "l'interdit de Clausius".

Il n'existe pas de processus dont l'unique action est de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud.

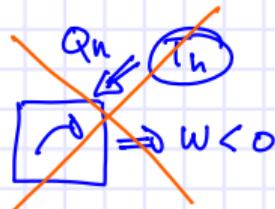


← interdit pour Clausius

"Clausius"

Autre formulation "interdit de Kelvin"

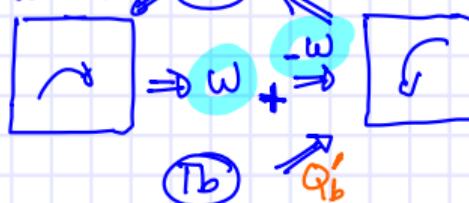
Il n'existe pas de moteur monotherme



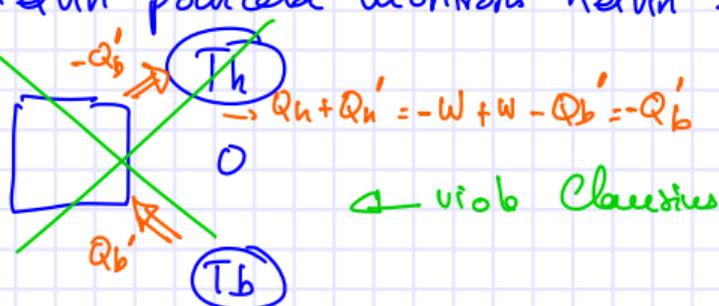
interdit pour Kelvin

Montrons que Clausius \Rightarrow Kelvin pour la montrons Kelvin \Rightarrow Clausius

Kelvin $-W = Q_h$



=



viol. Clausius

Le couplel à l'air et idéal en pac/frig

Si Kelvin faux \Rightarrow Clausius faux donc

Clausius \Rightarrow Kelvin

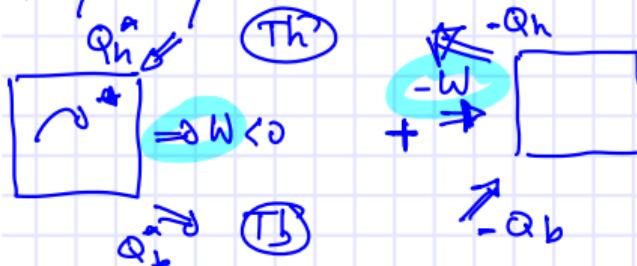
Autre formulation

Th Rdt max

Théorème du rendement maximum. L'efficacité maximum d'une machine thermique déferme est l'efficacité de Carnot reversible

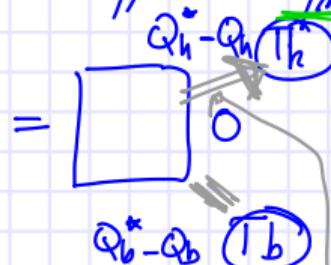
Montrons Clausius \Rightarrow Th Rdt Max pour cela montrons Th Rdt Max \Rightarrow Clausius

On fabrique un moteur "magique" d'efficacité $M_m^* > M_m^{\text{carnot rev}}$



machine magiques

+ a_m^* de rendement M_m
en fonctionnement pac/fro
 $\forall Q_b$



Question signe de $Q_h^* - Q_h$??

$$M_m^* = \frac{-W}{Q_h^*} > M_m^{\text{carnot rev}} = -\frac{W}{Q_h}$$

$$\frac{-W}{Q_h^*} > \frac{-W}{Q_h}$$

avec $W < 0 \Rightarrow -W > 0$

$$Q_h^* < Q_h$$

$$Q_h^* - Q_h < 0$$

\Rightarrow Viole intitut de Carnot's cond.

Résumé :

Clausius (1822-1888)

Il n'existe pas de processus, dont l'unique action est de transporter de la chaleur d'un thermostat de basse température à un thermostat de haute température.

Kelvin (1824-1907) ou Carnot (1796-1832)

Il n'existe pas de moteur en contact avec un seul thermostat, dont l'unique action serait de transformer de la chaleur en travail

Théorème du rendement maximum

L'efficacité maximum d'un moteur thermique ditherme est celle d'une machine de Carnot réversible, $1 - T_b / T_h$.

sont des formulations historiques du 2. principe. Nous les avons démontrées à partir de notre formulation du 2. principe qui inclut la définition de l'entropie. Il est aussi possible de construire la fonction entropie à partie de ces formulation historiques.

Résumé 2

On a montré: (2^d principe avec S) \Rightarrow Clausius \Rightarrow Kelvin
 $\hookrightarrow \Rightarrow$ Th Rdt Max

en exo vous montrerez Th Rdt Max \Rightarrow Clausius
Kelvin \Rightarrow Clausius

Sur le moodle lien vers vidéos prof Houdré
montre Clausius \Rightarrow formulation avec S

des 4 formulations sont équivalentes

Corrolaire au théorème du rendement maximal

Un moteur **ditherme et réversible** a forcément l'efficacité de Carnot idéal,
 $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - T_b / T_h$.

↳ à démontrer en exercices

5. Machine ditherme réelle

On a vu pour Carnot idéal $\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b}{T_b} = 0$

Pour une machine ditherme réelle (irréversible)

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b}{T_b} < 0$$

$$S_{\text{ordre}} > 0 \quad \Delta S_{\text{sys}} = S_{\text{ordre}} + S_{\text{disordre}} = 0 \quad S^{\text{rich}} \quad \delta S^{\text{rich}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

T_{ext} : 2 options T_h ou T_b (ditherme)

Q_h échange avec $\textcircled{T_h}$ et Q_b échange avec $\textcircled{T_b}$

$$S^{\text{rich}} = \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b}{T_b} < 0$$

OK pour moteur et pac/frigo !.

Machine quelconque

Inégalité de Clausius

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b}{T_b} \leq 0 \quad \begin{cases} \rightarrow = \text{si réversible} \\ \rightarrow < \text{si irréversible} \end{cases}$$

Consequence $\eta_m^{\text{réel}}$

$$\eta_m^{\text{réel}} = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_b + Q_h}{Q_h} = 1 + \frac{Q_b}{Q_h}$$

si irréversible $\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b}{T_b} < 0 \quad \frac{Q_b}{T_b} < -\frac{Q_h}{T_h} \quad \frac{Q_b}{Q_h} < -\frac{T_b}{T_h}$

$$1 + \frac{Q_b}{Q_h} < 1 - \frac{T_b}{T_h}$$

$$\eta_m \leq 1 - \frac{T_b}{T_h} \quad \begin{cases} \rightarrow = \text{si réversible} \\ \rightarrow < \text{si irréversible} \end{cases}$$

6. Cas du cycle pompe à chaleur/ frigo

$$\eta_{pac} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_h}{T_b}}$$

= si réversible

< si irréversible

η_{pac} cannot

⇒ démonstration en finie...

frigo

$$\eta_{\text{frigo}} \leq \frac{1}{-1 + \frac{T_h}{T_b}}$$

= si réversible

< si irréversible

→ monté en 8'

Si irréversible soit on paye + soit on a -

Résumé 5 et 6

Machines thermiques di-thermes

Dans tous les cas (moteur, frigo, p.a.c.) : inégalité de Clausius

$$\frac{Q_b}{T_b} + \frac{Q_h}{T_h} \leq 0$$

Efficacité moteur :

$$\eta_m = 1 + \frac{Q_b}{Q_h} \leq 1 - \frac{T_b}{T_h} = \eta_m^{\text{rev}}$$

Efficacité pompe à chaleur :

$$\eta_{\text{pac}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_b}{Q_h}} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_b}{T_h}} = \eta_{\text{pac}}^{\text{rev}}$$

Efficacité frigo :

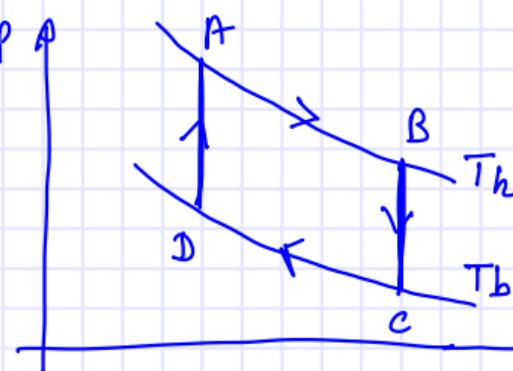
$$\eta_f = \frac{1}{-\frac{Q_h}{Q_b} - 1} \leq \frac{1}{\frac{T_h}{T_b} - 1} = \eta_f^{\text{rev}}$$

7. Cycle de Stirling

Cycle de Stirling moteur avec régénérateur : échanges et efficacité

↳ avec 2 isothermes et 2 isochores

ici : avec GP



$$\Delta U_{AB} = 0 = Q_{AB} + W_{AB} \Rightarrow Q_{AB} = -W_{AB} = \int_A^B p dV = \int_A^B NRT \frac{dV}{hV}$$

$$Q_{AB} = NRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} = -W_{AB}$$

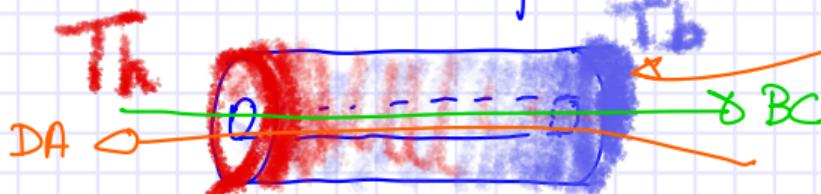
$$Q_{CD} = NRT_b \ln \frac{V_A}{V_B} = -NRT_b \ln \frac{V_B}{V_A} = -W_{CD}$$

$$W_{BC} = W_{DA} = 0 \quad (\text{isochore})$$

$$Q_{BC} ? = \Delta U_{BC} = C_v \Delta T = C_v (T_b - T_h) = \cancel{W_{BC}} + Q_{BC} \quad Q_{BC} = C_v (T_b - T_h)$$

$$Q_{DA} = C_v (T_h - T_b) = -Q_{BC} !$$

Idée de Stirling = introduire un réfrigérateur



On recycle Q_{DC} pour récupérer Q_{DA}

Le ne fait pas partie de l'échange ?

échanges avec T_h

$$Q_{AB} = Q_h$$

échanges avec T_b

$$Q_{CD} = Q_b$$

$$\eta = \frac{-\omega}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_b}{Q_h} = 1 + \frac{Q_b}{Q_h} = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{-NRT_b \ln \left(\frac{V_b}{V_A} \right)}{NRT_h \ln \left(\frac{V_b}{V_A} \right)} = 1 - \frac{T_b}{T_h}$$

$\eta = \eta_m^{\text{carré, niv}} \Rightarrow$ le cycle est n'importe ?

Cycle de Stirling moteur sans régénérateur.

passage $B \rightarrow C$ $T_h \rightarrow \bar{T}_b$ système en contact avec \bar{T}_b
 Q_{BC} à évacuer va vers \bar{T}_b $Q_{BC} \in Q_b$

$$Q_b = Q_{CD} + Q_{BC}$$

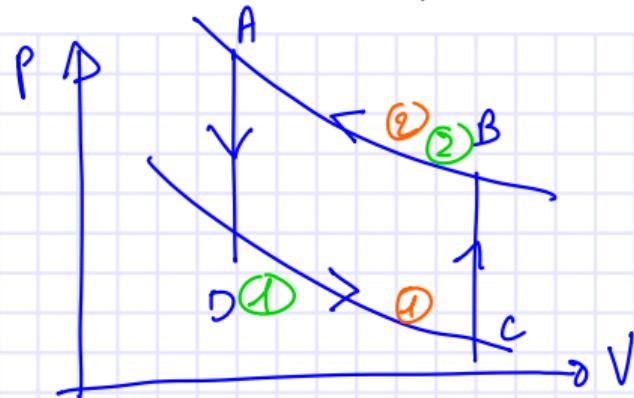
$$\text{De même } Q_h = Q_{DA} + Q_{AB}$$

$$-W = Q_b + Q_h = Q_{CD} + \cancel{Q_{BC}} + \cancel{Q_{DA}} + Q_{AB} = Q_{AB} + Q_{CD}$$

$$M_w^{\text{sans}} = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB} + Q_{DA}} = \frac{NR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) [T_h - \bar{T}_b]}{NRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} + Cv(T_h - \bar{T}_b)} < M_w^{\text{rev}}$$

isochores irréversibles

Cycle de Stirling pac / frigo.



↗ sens de la pose
dans le sens moteur

