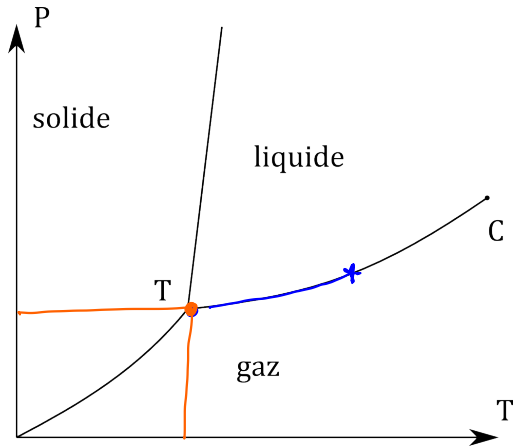
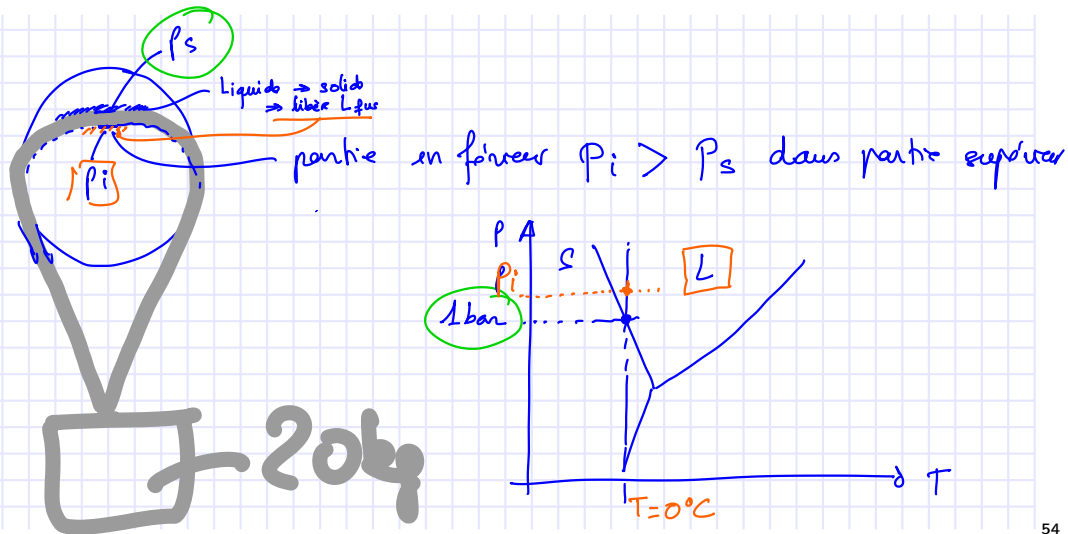


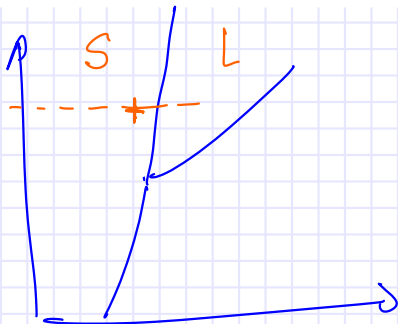
Expérience : point triple de l'azote



Expérience : passage du fil à travers le bloc de glace



## 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

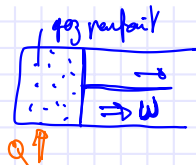
1. Introduction, définition
2. Efficacité, rendement
3. Cycle idéal de Carnot
4. Clausius, Kelvin et rendement max.
5. Machine ditherme réelle
6. Cas du cycle pompe à chaleur/ frigo
7. Cycle de Stirling

8. Machines thermiques "exotiques" → semaine avant Pâques mercredi  
(lundi avant pâques → 2 exercices corrigés par Adib et David

## VII - Machines thermiques 1. Introduction, définition

## 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.



$$T = \text{cte}$$

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

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

Systèmes fermés

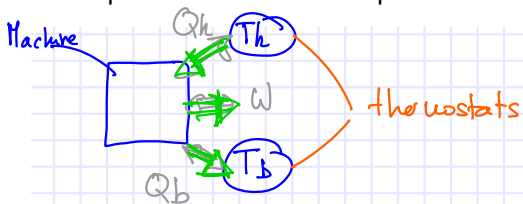
ça n'est pas une machine thermique car pas un cycle

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

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

- ——— monothermes 1 ———

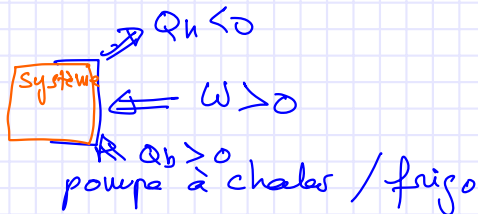
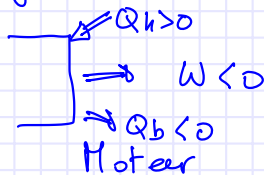
# Représentation schématique d'une machine thermique ditherme



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

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

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.

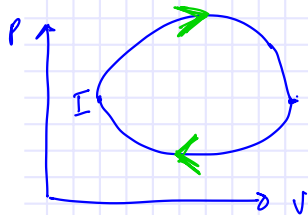
Une machine thermique doit être en contact avec un ou plusieurs réservoirs de chaleur appelés thermostats ou bains thermiques. On appelle une machine ditherme une machine qui durant son cycle échange avec deux bains thermique de température différentes.

# VII - Machines thermiques 1. Introduction, définition

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

Moteur  $W < 0$

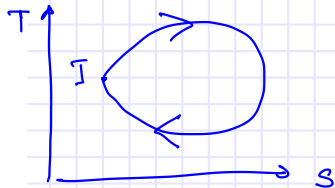
$$W = \int_{\text{cycle}} -p dV \quad (\text{transf. réversibles})$$



Sens  
arbitraire  
d'une machine : Moteur

$$dU = Tds - p dV$$

$$\underbrace{\int_{\text{cycle}} dU}_0 = \int_{\text{cycle}} Tds - \int_{\text{cycle}} p dV$$



$$\int_{\text{cycle}} Tds = \int_{\text{cycle}} p dV$$

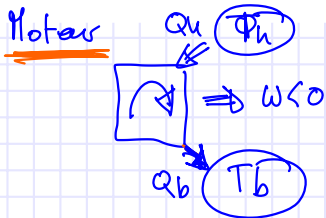


: Moteur



: (pompe à chaleur)  
frigo

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



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

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

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

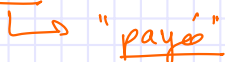
$$|Q_b| < |Q_h|$$

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

## 2. Efficacité

Définition générale; cas d'un moteur

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

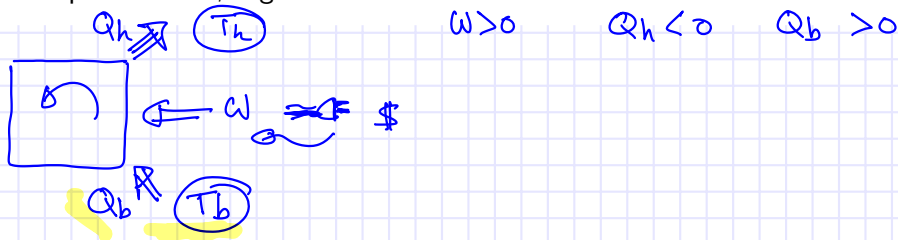

  
 "payés"

Moteur  $\Rightarrow$  on veut  $W$   
 on paye  $Q_h$

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

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

Pompe à chaleur, frigo



pompe à chaleur  $T_h$  intéressant

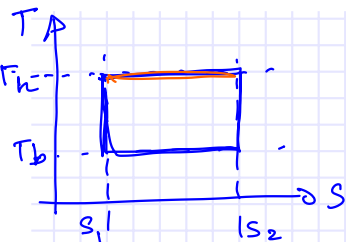
$$\eta_{pac} = \frac{-Q_h}{W} = \frac{Q_h}{Q_h + Q_b} = \frac{1}{1 + \frac{Q_b}{Q_h}}$$

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

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

## 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 gaz parfait



réversible et adiabatique  $\Delta S_{ad,rev} = 0$   
 $\hookrightarrow$  isentropique

$$\Delta S_{cycle} = \Delta S_{isoth, Th} + \Delta S_{isoth, Tb} = 0$$

$$\Delta S_{isoth, Th} = \int \frac{\delta Q}{T_h} = \frac{1}{T_h} Q_h = \frac{Q_h}{T_h}$$

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

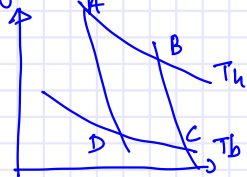
$$\frac{Q_h}{T_h} = -\frac{Q_b}{T_b}$$

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

# Démonstration de l'égalité entre température absolue et température thermodynamique

on a défini  $T^{th} = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{N_i\}}$  GP:  $pV = NRT^{GP}$

Cycle de Carnot sur GP



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

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

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

$$Q_b = Q_{CD} = -NRT_b^{GP} \ln \frac{V_B}{V_A}$$

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

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

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

$T^{th}$  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

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

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

L'efficacité du moteur de Carnot réversible est

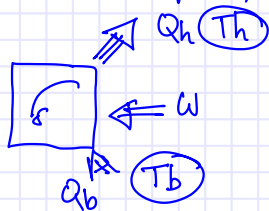
$$\boxed{\eta_m = 1 - \frac{T_b}{T_h}}$$

$$\eta_m > 0$$

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

Cycle de Carnot en fonctionnement pac/frigo

fonctionnement pac / frigo



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

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

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

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

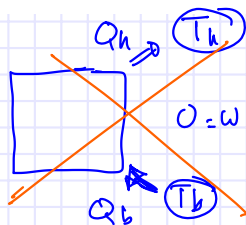
$$M_f = \left| \frac{Q_b}{W} \right| = \frac{Q_b}{W} = -\frac{Q_b}{Q_b + Q_h} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_h}{Q_b}} = -\frac{1}{1 - \frac{T_h}{T_b}} = \frac{1}{\frac{T_h}{T_b} - 1} = M_f > 0$$

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

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. *avec S*

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.

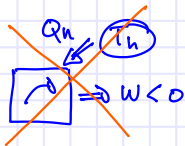


← interdite par Clausius

"Clausius"

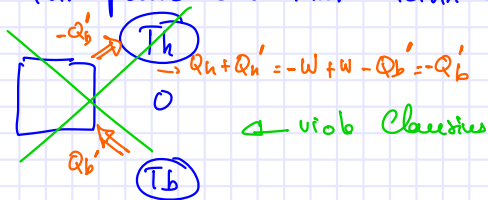
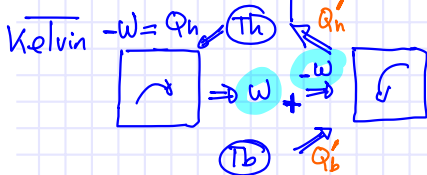
Autre formulation "interdit de Kelvin"

Il n'existe pas de moteur monotherme



interdit par Kelvin

Montrons que Clausius  $\Rightarrow$  Kelvin puis cela montrons Kelvin  $\Rightarrow$  Clausius



violation Clausius

Le couple à l'arrêt idéal en pac/fijsu

Si Kelvin faux  $\Rightarrow$  Clausius faux donc

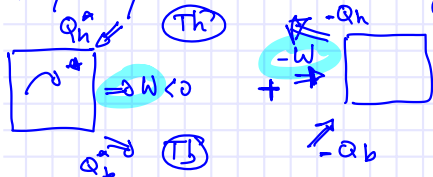
Clausius  $\Rightarrow$  Kelvin

Autre formulation

Th Rdt max

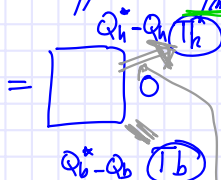
Théorème du rendement maximum. d'efficacité maximum d'une machine thermique d'entre toutes d'efficacité de Carnot réversible

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 magique

Carnot idéal de rendement  $M_m$   
+  $Q_b$   
□  $\Rightarrow$  en fonctionnement pac/fepo  
 $\Rightarrow Q_b$



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  $W < 0 \Rightarrow -W > 0$

$$Q_h^* - Q_h < 0$$

$\Rightarrow$  Violé interdit de Clausius cglfd.

## 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 partir de ces formulations historiques.

Résumé 2 On a montré: (2<sup>d</sup> principe avec S)  $\Rightarrow$  Clausius  $\Rightarrow$  Kelvin  
 $\hookrightarrow \Rightarrow$  Th Rdt Max

en rev 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)

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

$$S_{\text{créée}} > 0 \quad \Delta S_{\text{sys}} = \underbrace{S_{\text{créée}}}_{>0} + \underbrace{S_{\text{échangée}}}_{<0} = 0 \quad S^{\text{éch}} \quad \oint S^{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

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

$Q_h$  échange avec  $(T_h)$  et  $Q_b$  échange avec  $(T_b)$

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

OK pour noter et pas frigo!.

Machine quelconque  
Inégalité de Clausius

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

Conséquence  $\eta_m^{\text{réel}}$

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

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

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

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

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

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

## 6. Cas du cycle pompe à chaleur/ frigo

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

$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} = \text{si réversible}$   
 $\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} < \text{si irréversible}$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\eta_{pac}^{carnot}} \Rightarrow \text{démonstration en série...}$

frigo

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

$\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} = \text{si réversible}$   
 $\left. \begin{array}{l} \text{ } \end{array} \right\} < \text{si irréversible}$   
 $\rightarrow$  unifié en série 8

Si irréversible soit on paye + soit on a -

**Résumé 5 et 6** Machines thermiques diathermes

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 :

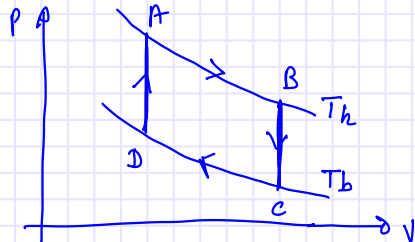
$$\eta_f = \frac{1}{-\frac{Q_h}{Q_b} - 1} \leq \frac{1}{\frac{T_h}{T_b} - 1} = \eta_f^{\text{rev}}$$

## 7. Cycle de Stirling

Cycle de Stirling moteur avec régénérateur : échanges et efficacité

↳ avec 2 isothermes et 2 isochores.

ici : avec GP



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

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

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

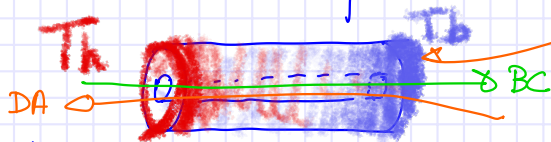
$$W_{BC} = W_{DA} = 0 \quad (\text{isochore})$$

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

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

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

Ideé de Stirling = introduire un réfrigérant



On recycle  $Q_{bc}$  pour récupérer  $Q_{da}$

↳ ne fait pas partie de l'échange !



échanges avec  $(T_h)$   $Q_{AB} = Q_h$

échanges avec  $(T_b)$   $Q_{CD} = Q_b$

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_b}{Q_h} = 1 + \frac{Q_b}{Q_h} = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{\cancel{NR T_b \ln(V_b/V_h)}}{\cancel{NR T_h \ln(V_b/V_h)}} = 1 - \frac{T_b}{T_h}$$

$\eta = \eta_{\text{carnot, rev}} \Rightarrow$  le cycle est réversible !

Cycle de Stirling moteur sans régénérateur.

passage  $B \rightarrow C$   $T_h \rightarrow T_b$  système en contact avec  $(T_b)$   
 $Q_{BC}$  à évacuer va vers  $(T_b)$   $Q_{BC} \in Q_b$

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

De même  $Q_h = Q_{DA} + Q_{AB}$

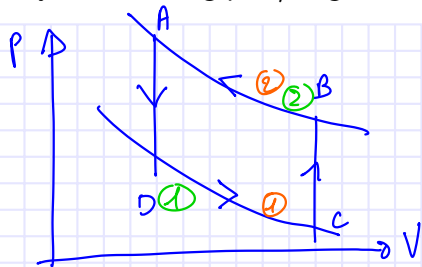
$$-W = Q_b + Q_h = Q_{CD} + \cancel{Q_{BC}} + \cancel{Q_{DA}} + Q_{AB} = Q_{AB} + Q_{CD}$$

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

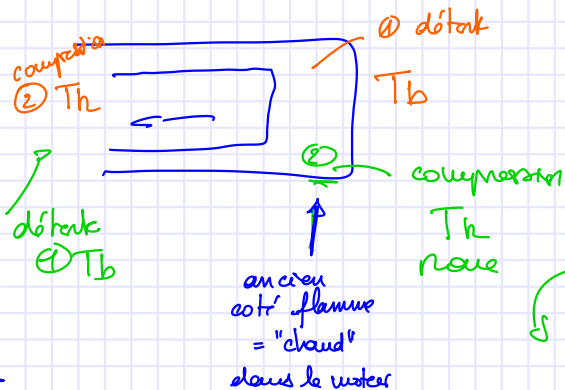
isochores irréversibles



Cycle de Stirling pac / frigo.



BADC



→ sens de la roue  
dans le sens moteur