

1 Introduction

La thermodynamique est, comme les autres branches de la physique, une science prédictive. Un des enjeux est de prévoir comment va évoluer un système thermodynamique au cours d'une **transformation thermodynamique**.

Définition 1 - Transformation thermodynamique

Un système subit une transformation s'il passe d'un état d'équilibre (état initial souvent indicé "I" ou "i") à un autre état d'équilibre (état final souvent indicé "F" ou "f").

Lors d'une transformation thermodynamique, au moins¹ une des grandeurs d'état (comme le volume, la pression, la température, l'énergie interne, etc.) est modifiée. Dans le cas où la grandeur n'est pas modifiée au cours de la transformation ou qu'elle se retrouve avoir la même valeur dans l'état initial et dans l'état final, on utilise souvent le préfixe "iso" dans le premier cas, ou "mono" dans le deuxième cas, devant un terme qui désigne la grandeur en question. D'autres transformations à paramètre fixé, à variation nulle, ou à grandeurs définies, sont aussi envisageables, voici les transformations les plus utilisées en cpge :

Définition 2 - Transformations thermodynamiques particulières

Une transformation est dite :

- ★ **monotherme** si le système à la même **température** dans l'état initial et dans l'état final. Concrètement, dans les exercices, la température du système dans les deux états d'équilibre est celle du milieu extérieur $T_{ext} = cste$.
- ★ **isotherme** si le système à la même **température** tout au long de la transformation : $T = cste$.
- ★ **monobare** si le système à la même **pression** dans l'état initial et dans l'état final. Concrètement, dans les exercices, la pression du système dans les deux états d'équilibre est celle du milieu extérieur $p_{ext} = cste$.
- ★ **isobare** si le système à la même **pression** tout au long de la transformation : $p = cste$.
- ★ **isochore** si le système à le même **volume** tout au long de la transformation : $V = cste$.
- ★ **polytropique d'ordre k** si tout au long de la transformation, les variables d'état que sont la pression et le volume du système vérifient à tout moment : $pV^k = cste$.
- ★ **adiabatique** si le transfert thermique^a du système vers le milieu extérieur est nul tout au long de la transformation : $\delta Q = 0$.
- ★ **infiniment lente (ou quasi-statique)** si tout au long de la transformation, le système passe par des états d'équilibres infiniment proches tels que les grandeurs thermodynamiques soient toujours définies^b. Par exemple, les variables p, V, T, U d'un corps pur subissant cette transformation sont définies à tout instant (ils ne sont pas forcément constant par opposition aux autres transformations). Écrire un infinitésimal dV, dT, dp ou dU a un sens^c.
- ★ **réversible** si elle est infiniment lente **et** si le système est à l'équilibre thermodynamique (mécanique, thermique, chimique, etc.) avec le milieu extérieur. Dans une telle situation, l'entropie créée^d dans le système est nulle tout au long de la transformation : $\delta S_c = 0$ et la transformation est infiniment lente.

a. Notion développée plus loin.

b. C'est une sorte d'état hors équilibre toujours à l'équilibre : c'est clairement un non-sens, cette transformation est fictive par définition. Cette transformation est utilisée comme une idéalisation de la réalité (au même titre que l'oscillateur harmonique en mécanique ou les lentilles minces en optique, ce ne sont pas des objets réels mais on peut à la fois s'en rapprocher, et à la fois déduire de leurs études la richesse d'un phénomène physique, qui lui, est bien réel).

c. Notion développée en deuxième année.

d. Notion développée plus loin.

Remarques : une transformation n'en exclue pas une autre, une transformation peut être à la fois isotherme et isobare, ce sont deux contraintes différentes. À noter que deux contraintes différentes peuvent en amener d'autre : par exemple, une transformation isobare et polytropique d'ordre $k (\neq 0)$ est forcément une transformation isochore. De plus les transformations "iso" sont des cas particuliers des transformations "mono" : une transformation isobare est forcément monobare.

1. Si aucune des variables d'état n'est modifiée ou que les variables d'état reviennent à leurs valeurs initiales, l'état d'équilibre initial est le même que l'état final, l'énergie interne ne varie pas donc $\Delta U = 0$. C'est une propriété importante que nous mettrons en lumière plus loin dans l'étude des machines thermiques.



Exemple

Voici quelques exemples de transformations. La transformation s'appliquant toujours à un système thermodynamique, **il faut toujours définir préalablement le système étudié.**

1. Déplacer une bouteille en verre fermée du réfrigérateur vers l'extérieur. La température de la bouteille et de son contenu peut varier mais pas son volume (pas de dilatation du verre en première approximation). Le système choisi peut être soit le contenu, soit l'ensemble formé par la bouteille et son contenu (attention ce n'est pas le même système!). Les deux systèmes subissent une transformation isochore. Concernant la température des deux systèmes, à l'équilibre thermodynamique initial et final on a

$$T_i = T_r \qquad T_f = T_{ext}$$

avec T_r la température de l'intérieur du réfrigérateur et T_{ext} la température extérieure. La transformation **n'est pas** monotherme si $T_r \neq T_{ext}$.

2. Dissoudre un cachet d'aspirine dans un verre d'eau. Ce genre d'expérience se fait *a priori* à l'air libre, donc à pression extérieure p_{ext} constante et à température extérieure constante T_{ext} . Le système étudié peut être l'eau, le cachet, le verre qui contient l'eau ou tout combinaison de ces trois systèmes. Si chaque système est étudié entre deux états en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur, alors ils subissent une transformation **monobare** et **monotherme**. La transformation n'est pas isotherme pour autant, puisque la dissolution est accompagné d'une légère augmentation de température. Nous rencontrons très souvent ce type de transformation en chimie (les réactions se faisant principalement dans un contenant à l'air libre).

Remarque : Insistons sur le fait que chaque système est différent et qu'il peut subir une transformation identique ou différente. Dans l'exemple 2, le verre subit une transformation isochore mais pas le cachet d'aspirine, le fait qu'ils subissent tout deux une transformation monobare et monotherme n'a pas de lien.

Il y a des systèmes plus faciles à étudier que d'autres. Entre deux systèmes, on aura tendance à choisir celui qui vérifie le plus de transformations thermodynamiques particulières (listées dans la définition 2), ou celui dont on connaît l'équation d'état, ou encore celui dont les variables d'état sont mesurables et définies. Choisir le bon système revient à avoir de bonnes connaissances et d'être suffisamment entraîné (ce qui nécessite d'avoir appris son cours, d'avoir fait des exercices variés et de s'en rappeler...).

Le but de ce chapitre sera de comprendre comment modifier l'énergie interne d'un système thermodynamique : quels sont les échanges d'énergie possibles (travail des forces de pression, transfert thermique, etc.), quels sont les règles physiques fondamentales pour ces échanges (principes thermodynamiques), quels sont les applications envisageables (moteurs thermiques, pompes à chaleur, etc.), seront des questions auquel nous répondrons.

La première partie correspond à étudier comment un système thermodynamique peut être amené à évoluer d'un état initial vers un état final à travers les échanges d'énergie : rappelons que, sauf indication du contraire, tous les systèmes étudiés dans ce chapitre sont des systèmes **fermés** et que la modification de quantité de matière à travers des réactions chimiques ne sont pas traitées cette année.

2 Échanges d'énergie

Nous allons tout d'abord devoir identifier les différentes façon d'effectuer des transferts d'énergie. Nous en avons déjà rencontré une forme dans le cadre du cours de mécanique : le travail des forces. Nous allons revenir sur ce mode de transfert dans le cas d'une force surfacique (la pression) puis nous identifierons un second mode de transfert que vous connaissez également : le transfert d'énergie sous forme thermique.

2.1 Travail des forces de pression

Considérons un fluide (gaz ou liquide) contenu dans une enceinte rigide fermé par un piston mobile (figure 23.1). Nous cherchons à étudier comment transférer de l'énergie au fluide sous forme d'énergie mécanique : par exemple en poussant le piston vers la gauche avec une force F constante.

Choix du système thermodynamique

Comme nous souhaitons décrire les échanges d'énergie entre le fluide et son milieu extérieur, nous allons forcément étudier un système qui inclue le fluide (nous n'allons pas étudier le système piston seul!). Ce qui peut paraître contre-intuitif dans le choix du système, c'est que le système fluide seul n'est pas forcément le plus judicieux à prendre. Faisons la liste des systèmes incluant le fluide :

- {fluide}
- {fluide+piston}
- {fluide+piston+enceinte}
- {fluide+enceinte}
- {univers}

Le choix se porte généralement sur le système {fluide+piston+enceinte} : la raison pour inclure le piston dans le système est que la force F est exercée sur le piston et pas directement sur le fluide. La raison pour laquelle l'enceinte est prise dans le système découle de la première : il peut y avoir des frottements entre l'enceinte et le piston qui provoque des échanges d'énergie mécaniques qui ne sont pas simples à calculer sous cette forme.

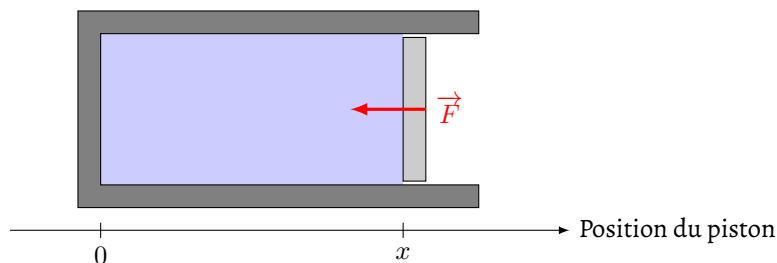


FIG. 23.1 – Fluide (en bleu clair) contenu dans une enceinte rigide (gris foncé). La seule partie mobile est un piston (gris clair) libre de se déplacer horizontalement. Un opérateur extérieur applique une force F constante sur le piston.

Variation de volume du système et choix d'orientation

Orienter l'axe qui décrit la position du piston relève d'une convention physique de bon sens ! On sait que le volume du système augmente si le piston se décale vers la droite et inversement. Pour tenir compte de cette variation, l'axe qui repère la position du piston doit être orienté tel que la variation de la position, qui est du même signe que celle du volume, soit positive lorsque le piston se décale vers la droite (ce qui correspond à x positif sur la figure).

D'après la figure, en notant S la surface du piston, voici les relations sur le volume V du fluide et sur sa variation infinitésimale :

$$V = Sx \qquad dV = S dx \qquad (2.1)$$

En utilisant un axe orienté de gauche vers la droite, on retrouve bien le résultat :

$$\left(\text{"déplacement du piston vers la droite"} \Leftrightarrow dx > 0 \right) \Leftrightarrow \left(dV > 0 \Leftrightarrow \text{"le volume occupé par le fluide augmente"} \right).$$

Calcul du travail d'une force exercée sur le système

Si la force \vec{F} s'exerce sur un point M du piston, en utilisant un point fixe O attaché à l'enceinte situé en $x = 0$, pour un déplacement élémentaire $d\vec{OM}$ du point matériel, le travail élémentaire de cette force s'écrit :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{OM} = -F dx.$$

Si la force n'est pas exercée sur un point matériel mais est uniformément répartie sur la surface S du piston (cas des forces de pression), alors l'expression reste identique² mais s'exprime en fonction de la pression extérieure au système p_{ext} et de la surface de piston S , donc de sa variation de volume d'après (2.1), d'après :

$$\delta W = -p_{ext} S dx = -p_{ext} dV$$

Conclusion : Si le volume occupé par le fluide diminue sous l'action des forces de pression ($dV < 0$), de l'énergie est reçue par le système sous la forme d'un travail des forces de pression ($\delta W > 0$) : l'énergie reçue par le système de la part du milieu extérieur lors d'une compression est positive, et négative lors d'une détente.

Exercice 23.1

D'après l'étude précédente, en supposant que sous l'action de la pression extérieure p_{ext} **constante**, le piston de surface $S = 1 \text{ m}^2$ se décale de 1 cm.

Quel est le type de la transformation? Calculer l'apport d'énergie au système. Faire un commentaire sur l'absence des paramètres du systèmes dans ce résultat.

Généralisation du calcul du travail des forces de pression

Cette loi est généralisable (démonstration 2ème année) à tout types de systèmes de volume V :

Propriété 1

Soit un système de volume V subissant une pression homogène p_{ext} sur sa surface de la part du milieu extérieur. Le travail élémentaire des forces de pression pour une variation infinitésimale du volume dV s'écrit :

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

2. Le piston et un solide indéformable, chaque point de la surface reçoit le même travail pour un déplacement donné.

Remarque (rappel) : Lors d'une compression, dV est négatif, le travail reçu par le système est positif.

Exemple



Un ballon gonflé au niveau de la mer de volume initial $V_i = 10$ L est amené sous l'eau par un plongeur à une profondeur $H = 100$ m. On suppose qu'il ne reçoit du milieu extérieur (l'eau) qu'une force de pression $p_{ext}(z)$ qui va dépendre de la profondeur z du ballon (on choisit l'origine au niveau de la mer et l'axe orienté vers le bas).

Le système choisi est {ballon + air dans le ballon}.

Vous le verrez en statique des fluides en deuxième année, la pression dans une colonne d'eau évolue linéairement avec sa hauteur en raison d'environ 1 bar tout les 10 mètres ($\rho_{eau}g \simeq 10^4$ Pa/m = 1 bar / 10 mètres). La pression à la profondeur H est donc de 11 bar (10 bar dû à l'eau, 1 bar dû à l'atmosphère), alors quelle n'est que de 1 bar au niveau de la mer. La pression exercée par l'eau sur le ballon exprimée en bar, à la profondeur $z > 0$ (exprimé en mètres), a pour formule approchée :

$$P_{ext}(z) \simeq 1 + \frac{z}{10} \text{ bar}$$

Pour poursuivre, nous allons supposer que le volume du ballon vérifie³ :

$$V = V_i \frac{p_{ext}(z=0)}{p_{ext}(z)}$$

Résumons : pour toute transformation en thermodynamique qui implique un état initial et final, il est **obligatoire** d'écrire un tableau comme ci-dessous entre l'état initial et l'état final :

	Etat initial	Etat final
Profondeur	$z = 0$	$z = H = 100$ m
Pression extérieure	$p_{ext,i} = 1,0$ bar	$p_{ext,f} = 11$ bar
Volume système	$V_i = 10$ L	$V_f = V_i \frac{p_{ext,i}}{p_{ext,f}} = \frac{10}{11}$ L

Calculons alors l'énergie que le système a reçu au cours de cette transformation : Le travail des forces de pression entre l'état initial et l'état final correspondant à intégrer le travail élémentaire δW correspondant à une variation de volume infinitésimal du système dV sous l'action d'une pression imposée par le milieu extérieur $p_{ext}(z)$:

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} -p_{ext} dV \tag{2.2}$$

Cependant un changement de variable est potentiellement nécessaire puisque la pression extérieure dépend de la profondeur tout comme le volume. Les variables p_{ext} et V ne sont pas indépendantes. La méthode la plus simple est d'exprimer p_{ext} en fonction de V (et pas en fonction de la profondeur), et d'intégrer le résultat entre V_i et V_f :

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} -p_{ext,i} V_i \frac{dV}{V} = -p_{ext,i} V_i \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \tag{2.3}$$

Comme les grandeurs pression et volume sont positives et que le volume final est plus petit que le volume initial, l'énergie reçue par le système est bien positif (compression). L'application numérique donne $10^5 \times 10^{-2} \ln(11) = 2,4$ kJ.

Attention : le travail fourni par le plongeur n'est pas forcément le même que celui reçu par le ballon ! Pour calculer ce travail il faudrait tenir compte de la puissance développée par le plongeur au cours du temps. Le travail dû à la poussée d'Archimède seule conduit au même résultat (lien entre la poussée d'Archimède et la statique des fluides en deuxième année).

Exercice 23.2

Soit un gaz parfait constitué de n moles de molécules occupant un volume V fermé. Montrer que pour toute transformation isotherme, le gaz parfait vérifie une loi du type :

$$p = \frac{C}{V},$$

où p est la pression du gaz et C est une constante à déterminer en fonction des données.

Diagramme de Watt

Une bonne façon de visualiser le travail des forces de pression est de représenter l'évolution de la pression d'un système en fonction de son volume : c'est le diagramme de Watt (cf figure 23.2). En reprenant l'exemple précédent d'un ballon soumis à une pression extérieure inversement proportionnel au volume du ballon, nous pouvons tracer la loi $p_{ext} \propto 1/V$ (courbe rouge) et y représenter les conditions initiales et finales (points I et F).

Pour calculer l'énergie reçue par le système, il faut intégrer selon le volume V la fonction $-p_{ext}(V)$ entre V_i et V_f (équation (2.2)), ce qui correspond à l'opposé de l'aire calculé sous la courbe $+p_{ext}(V)$ entre V_i et V_f . Comme le volume initial est plus grand que le volume final, le sens de l'intégration se fait selon les volumes décroissants. L'aire sous une courbe de ce diagramme étant définie algébriquement, **l'aire sous cette courbe est négative**. L'énergie reçu par le système est l'opposé de l'air sous la courbe, donc bien positive comme nous l'avions montré dans l'exemple.

$$W_{i \rightarrow f} = -A > 0$$

Remarques :

- Le diagramme de Watt (p, V) n'est pas celui de Clapeyron (p, v) : le volume massique v est une grandeur intensive tout comme la pression. Le diagramme de Clapeyron est indépendant de la quantité de matière présent dans le système : celui qui a été tracé dans le chapitre précédent pour l'eau est le même quelque soit la quantité d'eau sélectionné, il est universel. Quant au diagramme de Watt, celui-ci dépend du système sélectionné : si l'aire sous la courbe permet de remonter à l'énergie reçue par le système, c'est que cette aire dépend *a priori* de la quantité de matière présente dans le système.
- On se rappellera de cette propriété pour l'étude des machines thermiques : l'énergie est **reçue** (compté positivement) par un système sous la forme du travail des forces de pression extérieures si l'aire balayée sous la courbe $p_{ext}(V)$ est négative. Inversement, l'énergie reçue par le système est négative, si l'aire balayée est positive : l'énergie est **fournie** par le système au milieu extérieur.

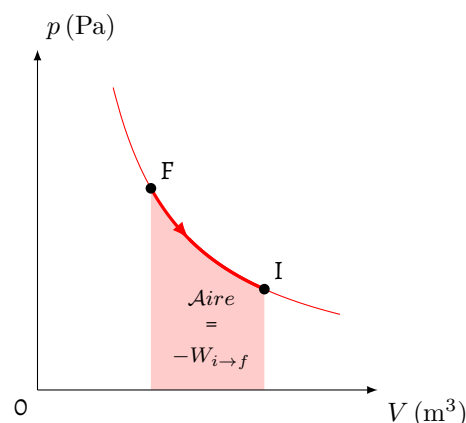


FIG. 23.2 – Diagramme de Watt. La courbe rouge correspond à l'évolution de la pression du milieu extérieur en fonction du volume du ballon. Le point I (resp. F) représente les conditions de pression et de volume initial (resp. final). L'aire A sous la courbe représente l'opposé de l'intégrale de I à F de la courbe $p_{ext}(V)$, l'énergie reçu par le système $W_{i \rightarrow f}$ est donc positive (l'aire définie algébriquement dans ce diagramme est négative car l'intégrale se fait suivant les volumes décroissants).

Les deux exercices qui suivent sont extrêmement important pour la suite du chapitre. Le premier permet de visualiser des transformations thermodynamiques usuelles dans un diagramme de Watt et de construire à partir d'un énoncé un cycle thermodynamique. **L'étude doit être systématiquement accompagnée d'un tableau** dans lequel sont référencées les grandeurs d'état du système (pression, volume, température, etc.). Le second est essentiel pour déterminer si l'énergie, sous forme de travail des forces de pression, est fournie ou reçue par un système au cours d'un cycle thermodynamique. Si le travail total des forces de pression est négatif, i.e. le système fourni de l'énergie au milieu extérieur, le cycle est moteur : c'est le principe des moteurs thermiques.

Exercice 23.3 - Transformations dans un cycle (identique au TD "Transformations dans un cycle de Lenoir")

Soit un système thermodynamique vérifiant les conditions d'un gaz parfait et composé de n moles d'une espèce chimique. On fait subir à ce gaz un **cycle** thermodynamique constitué de trois transformations dans cet ordre :

1→2 Une compression **isotherme** (avec $V_1 > V_2$).

2→3 Une dilatation **isobare**.

3→1 Une évolution **isochore**.

	Etat 1	Etat 2	Etat 3
Volume	V_1	V_2	•
Pression	p_1	•	•
Température	T_1	•	•

Ces transformations amènent le système dans trois états d'équilibre thermodynamique notés 1, 2 et 3, utilisés en tant qu'indices pour décrire les variables d'état (V, T, p) du gaz. On suppose que la pression extérieure au système est égale à tout moment à la pression du gaz parfait. Compléter le tableau au fur et à mesure des réponses faites.

1. Schématiser les transformations dans un diagramme de Watt en y représentant les points 1, 2 et 3. Comme la succession des transformations forme un cycle, indiquer comment sont reliées les températures T_1 et T_2 , les pressions p_2 et p_3 , et les volumes V_3 et V_1 pris par le système (remplir le tableau).
2. Pour la transformation de 1 à 2, en utilisant le modèle du gaz parfait, indiquer comment sont reliés les quantités p_1, V_1, p_2 et V_2 .
3. Comment évolue la température pour l'étape de dilatation isobare? Utiliser le modèle du gaz parfait pour relier T_2, T_3, V_2 et V_3 .
4. Comment évolue la température pour l'étape d'évolution isochore 3 vers 1. Utiliser le modèle du gaz parfait pour relier T_3, T_1, p_3 et p_1 .

Exercice 23.4 - Suite de l'exercice 23.3 : travail des forces de pression lors d'un cycle

Le tableau de l'exercice 23.3 doit être complété et peut être exprimé **uniquement** en fonction de V_1, V_2, p_1 et T_1 . Nous allons chercher à déterminer l'énergie reçue par le système au cours de ce cycle.

5. En justifiant l'utilisation de la formule (2.3) pour la transformation $1 \rightarrow 2$, exprimer l'énergie reçue par le système en fonction de p_1, V_1 et V_2 .
6. Pour exprimer en fonction de p_1, V_1 et V_2 l'énergie reçue par le système au cours de la dilatation isobare $2 \rightarrow 3$, utiliser la propriété selon laquelle, dans un diagramme de Watt, l'aire compté algébriquement sous la courbe représentant une transformation est égale à l'opposé du travail des forces de pression extérieures. Quel est le signe de l'énergie reçue par le système?
7. Dédire de cette même propriété que l'énergie reçue (toujours sous la forme du travail des forces de pression) par le système au cours de la transformation $3 \rightarrow 1$ est nulle.
8. Démontrer alors que le travail total des forces de pression au cours de ce cycle vérifie :

$$W_{\text{cycle}} = nRT_1 \left[\ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) - \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right) \right]$$

9. Montrer comment l'étude de la fonction $f : x \mapsto \ln(x) - (x - 1)$ permet de prévoir le signe de W_{cycle} et donc de savoir si l'énergie est reçue ($W_{\text{cycle}} > 0$: récepteur) ou fournie ($W_{\text{cycle}} < 0$: moteur) par le système. A quel domaine doit appartenir la variable x d'après l'énoncé?
10. Comme application numérique on prendra 1 mole de gaz parfait initialement à température ambiante que l'on comprime d'un facteur 2. Quelle est l'énergie reçue ou fournie par le système au bout de 10 cycles?

2.2 Transferts thermiques

Définition 3 - Transfert thermique

Tout transfert d'énergie pour les systèmes fermés sans réactions chimiques reçu sous une autre forme de travail correspond à un transfert thermique. On note Q le transfert d'énergie reçu par le système entre l'état initial et l'état final, il s'exprime en Joules.

Remarque : Le transfert thermique est souvent improprement relié à la notion de température mais ce sont deux choses très différentes : une expérience que vous pouvez faire est de tenir dans une main un objet chaud (tasse de thé) et dans l'autre un objet froid (un glaçon). Après un temps d'attente, placez vos mains dans un même bol d'eau tiède : à travers la main qui tenait le glaçon vous aurez la sensation d'avoir une eau "chaude", et d'une eau "froide" pour l'autre main. La température de l'eau est pourtant la même pour vos deux mains, le transfert thermique lui est différent. C'est souvent le signe transfert thermique de l'objet que nous touchons vers notre corps que nous qualifions par abus de langage comme "chaud" (>0) et "froid" (<0).

Trois modes de transferts

Les transferts thermiques existent sous trois modes :

- ★ **La conduction :** moyen de transmission de l'énergie de proche en proche dans un milieu, chaque élément de volume échangeant de la chaleur avec les éléments voisins. Le phénomène sous-jacent est la diffusion, décrit par la loi de Fourier (2^{ème} année). Ce phénomène ne fait pas intervenir de mouvement macroscopiques.
- ★ **La convection :** transmission de l'énergie par un fluide en mouvement macroscopique.
- ★ **Le rayonnement :** tout corps émet un rayonnement (nous y compris, notre rayonnement se trouve hors du domaine visible) ayant pour origine l'énergie d'agitation thermique.

Comment quantifier ces échanges?

Le transfert thermique, dont la grandeur la quantifiant étant appelé quantité de chaleur⁴ (d'où la lettre "Q" provenant de *Quantity of heat*), est par définition tout ce qui n'est pas du transfert sous la forme d'un travail (noté W). Le principe de conservation de l'énergie indique alors à quoi doit être égal, **par définition**, le transfert thermique entre un état initial et un état final⁵ :

$$Q = \Delta U - W \quad (2.4)$$

⁴ La notion *du calorique* désignant un fluide hypothétique se déplaçant d'un corps chaud vers un corps froid, n'est plus utilisé aujourd'hui. Cette théorie adoptée au 18^{ème} est démontré fautive : il ne reste plus de cette théorie que l'unité qui porte son nom, la calorie.

⁵ Pour une variation infinitésimale des grandeurs d'état, la relation (2.4) devient $\delta Q = dU - \delta W$.

Les exercices proposent en général deux types de résolution pour calculer le transfert thermique :

- ☆ A partir de la définition du transfert thermique, ce qui veut dire une connaissance de ΔU (à partir de la loi de Joule généralement) et de W (comme dans la partie précédente)
- ☆ A partir d'un modèle correspondant au type de transfert de chaleur : pour la conduction, la loi de Fourier ; pour le rayonnement, la loi de Stefan ; pour la convection, la loi de Newton. Ces modèles seront utilisés en deuxième année pour remonter à la variation ΔU d'énergie interne

Pour les exercices, on calcule très rarement (voir jamais) le transfert d'énergie sous forme de travail à partir d'un modèle sur l'énergie interne et d'un modèle sur le transfert thermique. Les quantités Q ou ΔU se déduisent donc de cette égalité (voir "premier principe") ou d'un modèle portant directement sur l'origine du transfert de chaleur (conduction : loi de Fourier, rayonnement : loi de Stefan, convection : loi de Newton). Résumé sous forme de tableau :

	Exercice de type 1	Exercice de type 2	Type exercice 3 (quasiment jamais)
Etape 1 (ou 2)	Calcul de W	Calcul de W	Calcul de ΔU
Etape 2 (ou 1)	Calcul de ΔU (ex : loi de Joule)	Calcul de Q (ex : loi de Fourier, Stefan ou Newton)	Calcul de Q
Etape 3	Q s'en déduit	ΔU s'en déduit	W s'en déduit

Pour une variation infinitésimale d'une ou plusieurs variables d'état, on note δQ le transfert thermique associé : l'utilisation de la notation δ indique que l'échange sous forme de chaleur dépend du chemin suivi (tout comme le travail des forces).

Vocabulaire propre aux transferts thermiques

Définition 4 - Adiabatique, athermane, diathermane

Soit un système fermé délimité par des parois. Le système subit une transformation **adiabatique** si il n'y a pas de transfert thermique avec l'extérieur, soit $\delta Q = 0$. Pour qu'une telle transformation ait lieu, il faut considérer que les parois du système sont **athermanes** (définition équivalente : **calorifugées**).

Par opposition, une paroi qui autorise un transfert thermique est appelée paroi **diathermane**.

Attention au vocabulaire! une "transformation athermane" ou une "paroi adiabatique" ça n'existe pas!

Définition 5 - Thermostat

Un thermostat (appelé aussi réservoir d'énergie) est un système dont la température reste constante quelque soit le transfert thermique avec l'extérieur.

Exercice 23.5

Reprenons le système introduit dans le cours (figure 23.1). On cherche à déterminer le transfert thermique entre le système enceinte + piston + fluide et le milieu extérieur lors d'une compression. On supposera constante la température et pression du milieu extérieur égale à $T_{ext} = 300$ K et $p_{ext} = 1$ bar. Le fluide est ici un gaz parfait occupant un volume initial $V_i = 1$ m³ et final $V_f = 0,1$ m³. La température initial et final du système est la même que celle du milieu extérieur (équilibre thermique), mais seul l'état d'équilibre final est en équilibre mécanique avec l'extérieur ($p_f = p_{ext}$)

1. Comment qualifier les parois du système? Comment qualifier le milieu extérieur? Comment qualifier la transformation?
2. En utilisant la loi des gaz parfaits, déterminer la pression dans l'état initial du système. Comment réaliser expérimentalement ce type de condition initiales?
3. Avez vous fait un tableau (état initial/final) et un schéma du dispositif???
4. Donner l'expression littérale puis l'application numérique de l'énergie reçue par le système sous la forme du travail des forces de pression. Interpréter le signe de ce travail.
5. Calculer la variation d'énergie interne de cette transformation (indication : quel est le type de cet exercice (cf tableau)?).
6. En déduire le transfert thermique reçu par système (expression littérale et application numérique). Interpréter le résultat.

2.3 Enthalpie et changement d'état

Lien entre enthalpie, énergie interne et transfert d'énergie

Les expériences de thermodynamiques se faisant majoritairement à l'air libre par simplicité, la pression extérieure est fixée à la pression atmosphérique. Le travail des forces de pression pour une transformation monobare s'exprime simplement :

$$W = -p_{ext}\Delta V$$

Avec ΔV la différence entre le volume final et initial du système. Ce transfert d'énergie ne dépend pas du chemin suivi par la transformation, tout comme la fonction d'état énergie interne. Il s'avère utile de considérer une nouvelle grandeur que l'on utilise principalement pour caractériser le transfert thermique : l'enthalpie.

Définition 6 - Enthalpie

L'enthalpie d'un système de pression p , de volume V et d'énergie interne U est la fonction d'état extensive s'exprimant en Joules et définie par :

$$H = U + pV$$

L'enthalpie est une combinaison entre énergie et transfert d'énergie. Le sens physique de cette grandeur (mathématique) n'est pas chose aisée sauf dans certaines situations (transformation monobare, cf propriété). Remarquons aussi que cette grandeur fait intervenir pression et volume du système : utiliser cette définition conduit implicitement à postuler l'existence de ces grandeurs.

Propriété 2 - Enthalpie d'une transformation monobare et quasi-statique isobare

Soit p_{ext} la pression imposé par le milieu extérieur au système et p la pression du système (indiqué i et f respectivement pour l'état initial et final). Pour une transformation **monobare** avec $p_i = p_f = p_{ext}$, la variation d'enthalpie du système entre l'état initial et final du système vérifie :

$$\Delta H = Q$$

Pour une transformation **infinitement lente** et **isobare** telle que $p = p_{ext}$ à tout instant, la variation infinitésimale d'enthalpie est définie et s'écrit :

$$dH = \delta Q$$

Démonstration

Pour une transformation monobare telle que $p_i = p_f = p_{ext}$, la variation d'enthalpie vérifie $\Delta H = \Delta U + p_{ext}\Delta V$. D'après la définition du transfert thermique, il vient $\Delta H = Q$.

Pour une transformation infinitement lente et isobare, écrire la différentielle de l'enthalpie est possible : $dH = dU + dpV + p dV$. Or par définition du transfert thermique (équation (2.4)) infinitésimal $\delta Q = dU - \delta W = dU + p_{ext} dV$. Comme à tout instant $p = p_{ext}$, il vient le résultat $dH = \delta Q$.

Remarque : Cette propriété nous montre à quoi correspond physiquement une variation d'enthalpie : elle est égale au transfert thermique de la transformation (dans le cas monobare ou isobare).

Capacité thermique à pression constante

La capacité thermique à pression constante est une grandeur utile pour déterminer le transfert thermique lors d'une transformation monobare. Elle est simple à déterminer expérimentalement : on utilise un matériau facilement accessible dont on connaît la capacité thermique à pression constante, l'eau, puis on en déduit les autres à partir de raisonnements simples (voir la partie sur la calorimétrie).

Définition 7 - Capacité thermique à pression constante

La capacité thermique à pression constante, s'exprimant en Joules par Kelvin, est définie par :

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

De manière annexe, la capacité thermique massique c_p ou molaire $C_{p,m}$ correspondent respectivement à remplacer dans cette expression l'enthalpie H par l'enthalpie massique h ou molaire H_m .

Y-a-t-il un lien entre la capacité thermique à pression constante C_p et la capacité thermique à volume constant C_V . La réponse est positive, et il existe deux cas d'école : les gaz parfaits et les phases condensées (c'est toujours les mêmes qui reviennent!).

Propriété 3 - Relation de Mayer

Pour un gaz parfait constitué de n moles de gaz parfait, les capacités thermiques C_p et C_V sont reliées par la relation (appelée relation de Mayer) :

$$C_p - C_V = nR.$$

Démonstration

L'équation d'état des gaz parfaits $pV = nRT$ relié à la définition de l'enthalpie $H = U + pV$ conduit au résultat suivant : pour une variation de température du système ΔT à pression constante, la variation d'enthalpie est reliée à la variation de température et d'énergie interne : $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$. En utilisant les définitions des capacités thermiques, on obtient le résultat attendu.

Remarque : On utilise très souvent le rapport des capacités thermiques $\gamma = C_p/C_V$ pour exprimer les capacités thermiques à pression ou volume constant d'un gaz parfait (cf exercice 23.6). Cette grandeur est intéressante car elle peut être étendue au cas des gaz réels.

Propriété 4 - Capacité thermique à pression constante d'une phase condensée

Pour une phase condensée, les capacités thermiques vérifient :

$$C_p \simeq C_V$$

Démonstration

Pour une phase condensée soumise à une variation de température ^a, $\Delta(pV) = V\Delta p + p\Delta V$. La variation de volume est faible (incompressible) tout comme la variation de pression (indilatable). L'échauffement d'une phase condensée conduit à $\Delta U \simeq \Delta H$, car $\Delta U \gg \Delta(pV)$, d'où la relation $C_V \Delta T \simeq C_p \Delta T$.

a. De manière générale (hors programme), la relation de Mayer pour tout système homogène s'écrit :

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

faisant intervenir les coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isochore. Ces coefficients étant faible dans le cas d'une phase condensée par rapport aux capacités thermiques, on obtient le résultat attendu.

Exercice 23.6 - Capacités thermiques d'un gaz parfait monoatomique et diatomique

On considère comme système un gaz parfait constitué de n moles de gaz. Soit γ le rapport des capacités thermiques : $\gamma = C_p/C_V$.

1. A partir de la relation de Mayer et de la définition de γ montrer que :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

2. Donner une expression similaire pour C_p ne dépendant que de γ et de nR .
3. En utilisant les réponses aux questions précédentes, donner les expressions des capacités thermiques molaires et massiques à volume ou à pression constante (4 formules).
4. Rappeler l'expression de la capacité thermique à volume constant dans le cas d'un gaz parfait monoatomique et diatomique. En déduire la valeur de γ dans chaque cas (laisser sous forme de fraction).
5. En remplaçant γ par son expression, en déduire l'expression de C_p pour un gaz parfait monoatomique et diatomique.

Calorimétrie

Un calorimètre est un outil expérimental permettant d'obtenir la capacité thermique à pression constante C_p d'un objet⁶. Les parois d'un calorimètre sont **calorifugées** : le transfert thermique de la paroi interne vers la paroi externe du récipient est négligeable devant le transfert thermique entre l'eau et un objet dont on souhaite déterminer C_p . Attention, cela ne veut pas dire que le transfert thermique entre l'eau et la paroi interne soit négligeable (étape 1). L'expérience se déroule en plusieurs étapes :

Etape 1 : Mesurer la capacité thermique du calorimètre. Les parois internes du calorimètre ont une capacité thermique à pression constante mesurable que l'on notera $C_{p,cal}$. Pour cela, nous introduisons une masse d'eau m_{eau} connue à température connue $T_{eau,i}$, dans un calorimètre thermalisé à la température de la pièce T_{ext} . L'échange d'énergie entre l'eau et la paroi interne du calorimètre se fait à pression extérieure constante (le calorimètre n'est pas hermétique). La température du système {eau + paroi interne du calorimètre} tend à s'homogénéiser à une température T_f à mesurer. Les parois étant calorifugées, la transformation que subit le système est **adiabatique** ($Q = 0$ transfert thermique du système vers l'extérieur nul). En utilisant la propriété 2, il vient $\Delta H = 0$. L'enthalpie étant une grandeur **extensive**, la somme des variations d'enthalpie des sous systèmes est égal à la variation d'enthalpie du système : $\Delta H = \Delta H_{eau} + \Delta H_{cal} = 0$. En utilisant la définition de la capacité thermique à pression constante, on obtient le résultat : $C_{eau}(T_f - T_{eau,i}) + C_{cal}(T_f - T_{ext}) = 0$. En utilisant la capacité thermique massique de l'eau (valeur à connaître de $4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et la masse d'eau introduite, la capacité thermique à pression constante du calorimètre s'en déduit :

$$C_{cal} = m_{eau}c_{eau} \frac{T_{eau,i} - T_f}{T_f - T_{ext}}$$

Etape 2 : Mesurer la capacité thermique de l'objet. On souhaite mesurer la capacité thermique C_p d'un objet. Pour cela on introduit un objet d'une température $T_{obj,i}$, dans un calorimètre contenant de l'eau à température T_i (les parois internes ont aussi cette température). Le système total à considérer est {eau + paroi interne du calorimètre + objet} et sa température dans l'état final est notée T_f . Comme l'enthalpie est une grandeur extensive et que la transformation est adiabatique il vient : $C_p(T_f - T_{obj,i}) + (m_{eau}c_{eau} + C_{cal})(T_f - T_i) = 0$, soit :

$$C_p = (m_{eau}c_{eau} + C_{cal}) \frac{T_i - T_f}{T_f - T_{obj,i}} = 0$$

Enthalpie lors d'un changement d'état

Posons nous les questions suivantes : comment déterminer l'énergie à fournir à un glaçon pour qu'il fonde? Comment déterminer l'énergie à fournir pour vaporiser de l'eau liquide?

Si l'on étudie le changement d'état liquide \leftrightarrow gaz d'un corps pur, on sait que la pression de vapeur saturante est constante pour une température donnée (rappel : dans le diagramme de Clapeyron, une isotherme dans le domaine liquide+gaz est horizontale). Une transformation isotherme d'une vapeur saturante va de paire avec une transformation isobare. L'enthalpie de changement d'état liquide \rightarrow gaz notée $\Delta H_{\ell \rightarrow g}(T)$ pour une température T donnée représente à pression extérieure constante, d'après la propriété 2, l'énergie reçue par le système lors de du changement d'état sous la forme d'un transfert thermique :

$$\Delta H_{\ell \rightarrow g} = Q$$

Cette grandeur ne dépend que de la température et de la quantité de matière du système. Il se trouve que les enthalpie **massique** (ou molaire) de changement d'état (grandeur intensive indépendante du système) sont des valeurs tabulées. Dans le cas du changement d'état liquide \rightarrow gaz à température T , cette constante est appelée **chaleur latente de vaporisation** : elle noté $\Delta_{vap}h(T)$ (parfois $L_v(T)$ dans certains ouvrages) et est exprimée en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'énergie sous forme de transfert thermique Q à fournir pour vaporiser une masse d'eau liquide m_{eau} à une température T est donnée par :

$$Q = m_{eau}\Delta_{vap}h(T)$$

Par exemple, $\Delta_{vap}h(100^\circ\text{C}) = 2,26 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'énergie nécessaire pour vaporiser 1 kg d'eau à pression ambiante est donc de $2,26 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ (environ 2 MJ!).

L'énergie par unité de masse à apporter pour le passage solide \rightarrow liquide à température donnée peut aussi être déterminée à partir d'une grandeur tabulé, l'**enthalpie massique de fusion** (ou molaire), notée $\Delta_{fus}h(T)$. Dans le cas de l'eau, $\Delta_{fus}h(0^\circ\text{C}) = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'énergie nécessaire pour la fusion d'un kilogramme d'eau solide à pression ambiante est donc de 334 kJ (environ 0,3 MJ, soit 7 fois plus faible que l'énergie à fournir pour vaporiser la même quantité d'eau).

Inversement, pour une solidification ou une liquéfaction à température T , le système va fournir de l'énergie au milieu extérieur : $Q = -m_{eau}\Delta_{fus}h(T)$ pour la solidification, $Q = -m_{eau}\Delta_{vap}h(T)$ pour la liquéfaction.

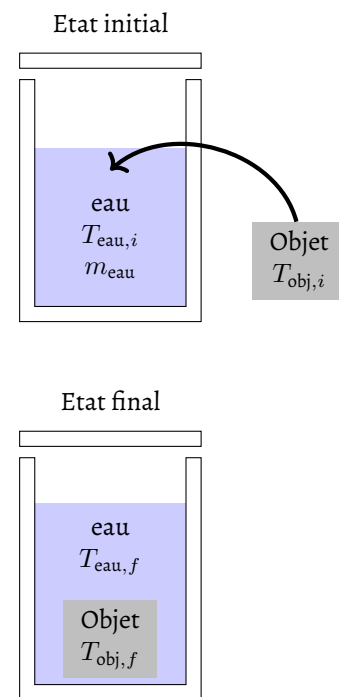


FIG. 23.3 – Expérience de calorimétrie.

6. Il permet aussi de déterminer la quantité de chaleur libérée lors d'une réaction chimique, ce que vous ferez en deuxième année

Diagramme des frigoristes

Une autre façon de répondre aux questions précédentes est d'utiliser un diagramme (qui n'est autre que la représentation de valeurs tabulées). Le diagramme des frigoristes est la représentation de la pression en fonction de l'enthalpie massique. Dans le cas d'un corps pur, les courbes de rosée et d'ébullition et des courbes isothermes peuvent y être représentées (tout comme dans le diagramme de Clapeyron). D'autres courbes sont parfois ajoutées (isotitre, isentropiques). En voici un exemple :

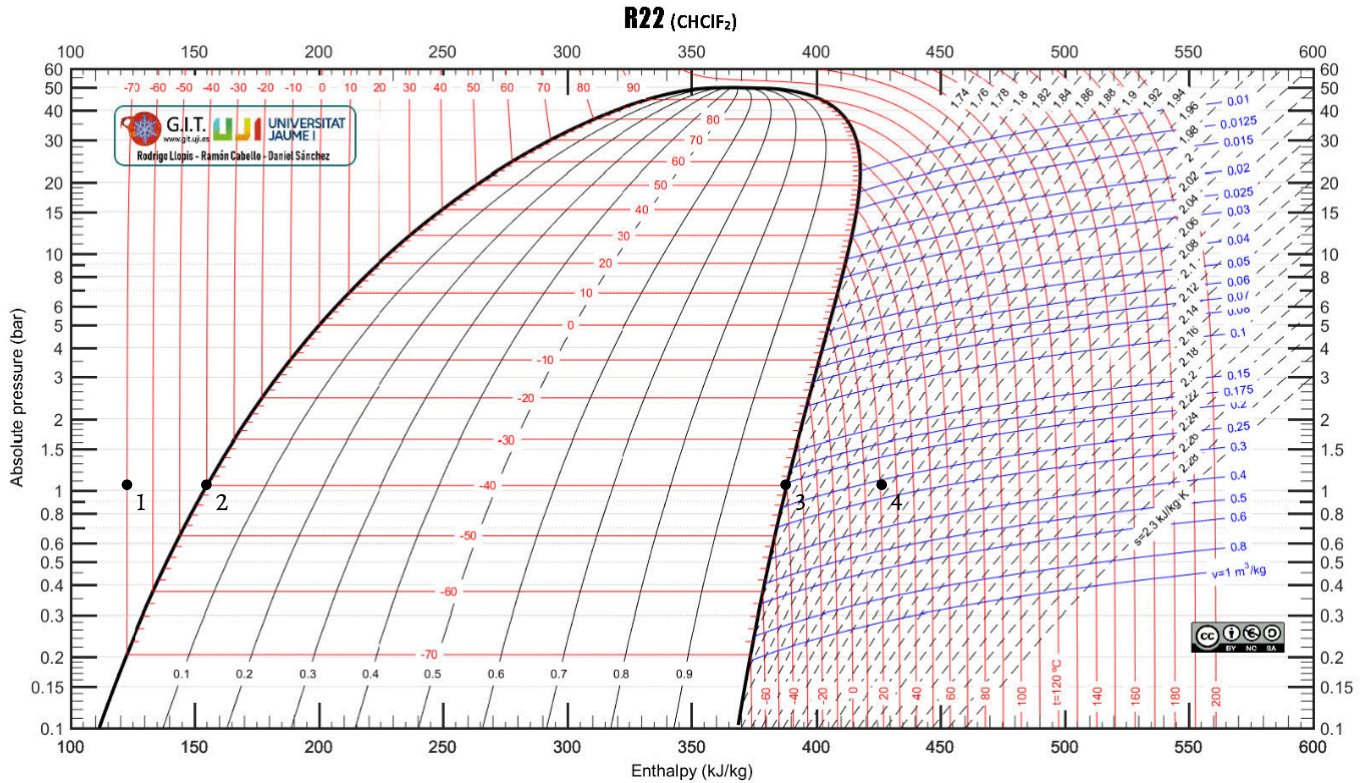


FIG. 23.4 – Diagramme des frigoristes du composé R22 (CHClF₂) utilisé comme réfrigérant dans les climatiseurs.

Ainsi la vaporisation de ce composé à pression ambiante (1 bar) s'effectue à -40°C (un changement d'état isobare implique isotherme). Pour cette température, l'intersection avec la courbe d'ébullition (point 2) donne la valeur de l'enthalpie de $155\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et l'intersection avec la courbe de rosée (point 3) donne la valeur de l'enthalpie de $385\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ainsi, pour vaporiser 1 kg de R22 à pression ambiante, il faut fournir au fluide $385 - 155 = 230\text{ kJ}$ d'énergie sous forme de transfert thermique.

Pour une transformation monobare impliquant une phase unique (liquide ou gaz mais pas les deux ensembles), c'est généralement la capacité thermique à pression constante et la variation de température qui permet de remonter au transfert thermique. Le diagramme de Mollier donne aussi cette information : par exemple pour faire passer à pression ambiante le composé R22 de -70°C (point 1) à 20°C , il faut chauffer le liquide seul ($1 \rightarrow 2$), puis chauffer le mélange liquide gaz ($2 \rightarrow 3$) et chauffer le gaz seul ($3 \rightarrow 4$). Ainsi, la quantité totale d'énergie à apporter à une masse m de R22 sous forme de transfert thermique (notée Q) vérifie par extensivité de H :

$$Q = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4}$$

$$= mc_{p,\ell}(T_2 - T_1) + m\Delta_{vap}h(-40^{\circ}\text{C}) + mc_{p,g}(T_4 - T_3)$$

Pour trouver Q , $Q_{1 \rightarrow 2}/m$, $Q_{2 \rightarrow 3}/m$ ou $Q_{3 \rightarrow 4}/m$, il suffit d'utiliser le diagramme de Mollier : c'est un **gain de temps** énorme, plutôt que de prendre une à une les valeurs de $T_1, T_2, T_4, c_{p,\ell}, c_{p,g}, \Delta_{vap}h$. Par exemple, une lecture rapide du diagramme donne $Q/m = 425 - 120 = 305\text{ kJ/kg}$, ou encore $Q_{1 \rightarrow 2}/m = \Delta_{1 \rightarrow 2}h = 155 - 120 = 35\text{ kJ/kg}$.

Dans le cadre d'un exercice, on pourrait vous demander d'utiliser l'information des courbes rouges (isothermes) pour remonter aux capacités thermiques à pression constante. Par exemple, pour la transformation $1 \rightarrow 2$, on lit sur le diagramme : $T_2 - T_1 = -40 - (-70) = 30\text{ K}$ (Rappel : une différence de température s'exprime aussi bien en degrés celsius qu'en Kelvin). La capacité thermique massique à pression constante s'en déduit : $c_{p,\ell} = 35/30 = 1,2\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Voici un exercice pour approfondir ce sujet :

Exercice 23.7

En utilisant le diagramme des frigoristes du composé R22 (figure 23.4), donner la quantité d'énergie par unité de masse à fournir (noté $q_{3 \rightarrow 4}$) pour passer du point 3 au point 4 puis utiliser les isothermes pour déterminer $c_{p,g}$.

Pour des pressions suffisamment faibles devant la pression critique, on remarque qu'à une pression donnée, les isothermes sont plus espacées entre elles dans la partie où le R22 se présente sous forme liquide que dans la partie où il se présente sous forme gazeuse. Quelle inégalité peut-on en déduire entre $c_{p,\ell}$ et $c_{p,g}$ du R22? Quelle interprétation donner à un espacement (iso- p) entre deux isothermes qui augmente lorsque la pression augmente?

Solution :

Dans cette zone (de 3 à 4), le R22 est sous forme de vapeur sèche. Par lecture graphique l'enthalpie massique (resp. la température) du point 3 est environ de 385 kJ/kg (resp. -40°C). L'enthalpie massique (resp. la température) au point 4 est environ de 425 kJ/kg (resp. 20°C). Interprétation : pour passer 1kg de R22 de -40°C à 20°C à pression constante, il faut un apport d'énergie (sous forme de transfert thermique noté $q_{3 \rightarrow 4}$) de $425 - 385 = 40\text{kJ}$. En supposant la capacité thermique massique à pression constante indépendante de la température sur l'intervalle de température énoncé précédemment (loi de Joule), nous pouvons calculer $c_{p,g} = q_{3 \rightarrow 4} / (T_4 - T_3) \simeq 0,67 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

En prenant deux isothermes et en comparant leur espacement à pression constante dans la partie liquide et dans la partie vapeur, nous constatons que $h_{\ell, \text{isotherme finale}} - h_{\ell, \text{isotherme initiale}} > h_{g, \text{isotherme finale}} - h_{g, \text{isotherme initiale}}$, soit $c_{p,\ell} \Delta T > c_{p,g} \Delta T$ d'où $c_{p,\ell} > c_{p,g}$. Interprétation : il faut apporter plus d'énergie pour chauffer le R22 sous forme liquide que sous forme de vapeur.

Autre remarque, en augmentant la pression et en relevant l'écart d'enthalpie massique de deux isotherme côté vapeur, nous remarquons que celui-ci augmente : il faut donc plus d'énergie pour chauffer le R22 aux hautes pressions plutôt qu'aux basses.

On peut se rappeler que de manière générale, la capacité thermique massique d'un fluide augmente lorsqu'on le condense.

3 Principes de la thermodynamique

Les principes suivants découlent tous d'un principe plus général de la thermodynamique, inabordable en première année (B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Thermodynamique*, Hermann, 2007). Seul le premier principe prend différentes formes selon les ouvrages, incluant ou non le principe de conservation d'énergie. Sachez que dans encore beaucoup d'exercices, «appliquer le premier principe» veut en fait dire «appliquer le principe de conservation d'énergie». Il faudra être prudent.

3.1 « Principe zéro »

Comment affirmer que la température que donne un thermomètre correspond bien à celui du système avec lequel il est en équilibre thermique? Le principe suivant permet de fonder la notion de température pour tout corps quel que soit le type de transfert thermique.

Principe zéro

Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux.

3.2 Premier principe

Premier principe

L'énergie interne est une fonction d'état.

Rappelons-le une fonction d'état est une fonction qui dépend des variables d'état du système thermodynamique (T, p, V , etc.) et sa valeur ne dépend donc pas des états thermodynamique antérieurs.

Par exemple, prenons 1 mole de gaz comme système thermodynamique fermé, et faisons-lui effectuer une transformation entre deux états thermodynamiques (initial et final). Le premier principe indique que l'énergie interne du gaz, c'est à dire l'énergie contenu dans l'agitation et l'interaction entre les quelques $6 \cdot 10^{23}$ particules n'est déterminé à l'équilibre thermodynamique initial ou final par uniquement quelques variables d'état : c'est une incroyable réduction des variables! Imaginez devoir connaître les positions et vitesses des $6 \cdot 10^{23}$ particules pour déterminer l'énergie totale du système à chaque instant! Le premier principe affirme dans ce cas simple que la connaissance de la température et du volume suffit. Schématiquement :

$$U(\vec{r}_1, \vec{v}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_N) \xrightarrow{\text{Premier principe}} U(T, V).$$

Plus encore, la variation d'énergie interne entre deux états thermodynamique $\Delta U = U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i)$, ne dépend que des variables d'état dans l'état initial et final, et donc, **ne dépend pas du chemin suivi** : toute transformation⁷ menant le système du couple de variable (T_i, V_i) au couple (T_f, V_f) nécessite la même variation d'énergie interne.

7. Ce qui inclue les transformations idéalisées comme les transformations infiniment lentes ou **réversibles**, qui n'existent pas en réalité.

3.3 Deuxième principe

Rappelons-le, la physique est une science prédictive : lancez un objet, si vous connaissez le type de mouvement (ce qui se ramène à connaître les forces qu'il subit) et les conditions initiales (position et vitesse) vous connaissez son point de chute. De manière similaire, on peut prédire l'état final d'un système thermodynamique à partir de son état initial et de la transformation thermodynamique qu'il subit.

Vous l'aurez peut-être remarqué, les transformations peuvent être effectuées dans un sens ou dans l'autre tout en satisfaisant le principe de conservation d'énergie. Il est néanmoins impossible de prédire avec ce principe le sens dans lequel s'effectue **naturellement** une transformation : un téléphone qui tombe de votre poche c'est naturel, un téléphone qui, partant du sol, arrive dans votre poche c'est surnaturel. La notion d'évolution naturelle d'une transformation est liée au sens d'écoulement du temps, appelé la "flèche du temps".

Lorsque la transformation est la même dans un sens du temps ou dans l'autre, on dit que la transformation est réversible : imaginez que vous filmiez un processus physique (un pendule qui oscille par exemple), si il n'y a pas de différence entre passer la vidéo dans le sens inverse et dans le bon sens, vous êtes face à un processus réversible.

Une grandeur essentielle est ajoutée pour tenir compte de cet écoulement naturel du temps : l'**entropie** (le lien entre l'entropie et le temps devient vite philosophique⁸). Avant de la définir proprement, voici la propriété souhaitée que doit vérifier cette grandeur : **la variation d'entropie d'un système isolé au cours du temps est positive ou nulle**. Ainsi, une évolution temporelle naturelle d'un système isolé conduit à une augmentation d'entropie et réciproquement. Le cas particulier de la transformation réversible d'un système isolé, correspond à une variation nulle de l'entropie : il n'y a pas de sens d'écoulement du temps privilégié (passer la vidéo dans un sens ou dans l'autre revient au même).

Remarquez le raisonnement : on a besoin d'une grandeur qui caractérise l'écoulement du temps, donc on la crée. Est-ce que cette grandeur **existe** physiquement pour autant (nous ne sommes pas en mathématiques)? C'est l'objet du deuxième principe, on va devoir postuler son existence et ses propriétés.

Deuxième principe (forme générale)

Soit un système fermé recevant un transfert thermique Q au cours d'une transformation. Notons δQ la variation infinitésimale de quantité de chaleur reçue par le système et T_{ext} la température du milieu extérieur **au moment de ce transfert** avec un milieu extérieur.

Le deuxième principe s'énonce ainsi : à tout système fermé est associée une fonction d'état extensive appelée entropie, noté S et dont la variation entre un état initial et final s'exprime :

$$\Delta S \geq \int_{i \rightarrow f} \frac{\delta Q}{T_{ext}}, \quad \text{avec égalité si la transformation est réversible.}$$

Remarque : L'entropie s'exprime donc en Joules par Kelvin (J/K).

Le second principe fait intervenir une inégalité entre deux termes. Le terme de droite est appelé **entropie échangée** et noté S_ϵ (et pas ΔS_ϵ attention). Le premier principe s'écrit à l'aide d'une inégalité ($\Delta S \geq S_\epsilon$, égalité si réversible) ou de manière équivalente avec une égalité, en définissant l'entropie créée au cours d'une transformation de la manière suivante :

Définition 8 - Entropie créée, entropie échangée

L'entropie créée lors de la transformation d'un système est l'écart entre la variation d'entropie et l'entropie échangée :

$$S_c = \Delta S - S_\epsilon.$$

On remarquera que d'après le deuxième principe, $S_c \geq 0$. La réécriture du second principe en fonction de ces définitions conduit à :

$$\Delta S = S_\epsilon + S_c, \quad \text{avec } S_c = 0 \text{ si la transformation est réversible.}$$

8. On pourra lire par exemple le best-seller «*Une brève histoire du temps*» de Stephen Hawking (le temps s'écoule car l'entropie augmente?!) tout en gardant un œil critique. Les multiples interventions d'Étienne Klein sur le sujet sont disponibles sur internet.

Exercice 23.8 - Savoir utiliser les définitions

Une transformation isentropique correspond à une transformation où $S = cte$.

1. Comment justifier qu'une transformation adiabatique et réversible est forcément isentropique?
2. Comment justifier qu'une transformation cyclique donne forcément $\Delta S = 0$?

Réponses :

1. Si la transformation est réversible alors $S_c = 0$. Si la transformation est adiabatique alors $\delta Q = 0$ tout au long de la transformation donc $S = 0$. On obtient bien $\Delta S = 0$. L'inverse n'est pas vrai! On peut avoir $\Delta S = 0$ avec $S > 0$, dans le cas d'une transformation cyclique par exemple. Attention à ne pas confondre le terme de création d'entropie $S_c \geq 0$ et la fonction d'état "entropie" S d'un système dont la variation peut être négative (pour un système forcément non isolé).
2. S étant une fonction d'état (il n'y a pas que la formule dans le deuxième principe!), elle ne dépend que des paramètres d'état du système : étant identiques dans l'état initial et final pour un cycle, la variation d'entropie est nulle. Encore une fois, cela **ne veut pas dire** que $S_c = 0$!

Causes d'irréversibilité

Une transformation est irréversible ($S_c > 0$) si le système se trouve dans l'un des cas suivant (liste non exhaustive) :

- ★ Dissipation d'énergie mécanique ou électrique (effet Joule) sous forme de frottements
- ★ Grandeurs intensives inhomogènes (température, pression, concentration).
- ★ Réaction chimiques
- ★ Transformation non infiniment lente.

Les transformations réelles sont toujours irréversibles. Il ne faut pas pour autant éliminer ce cas d'étude, car il est possible de négliger ce phénomène dans certains cas : un pendule qui oscille sur une période courte ne dissipe que très peu d'énergie sous forme de frottements. Il n'est pas absurde de modéliser l'oscillation par une transformation réversible sur un temps court.

Cas particulier du système en contact avec N thermostats

Dans le cas où le milieu extérieur au système est composé de $N=1$ thermostat, de température T_{ext} , n'importe quelle transformation du système s'accompagnant d'un transfert thermique Q s'accompagne d'une variation d'entropie échangée vérifiant :

$$S_{\dot{e}} = \frac{Q}{T_{ext}}$$

Pour N quelconque, en utilisant l'indice i pour désigner le $i^{\text{ème}}$ thermostat, l'entropie échangée vérifie :

$$S_{\dot{e}} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_{ext,i}}$$

Exemple



Prenons un gaz fermé dans une enceinte aux parois diathermanes de volume fixe comme schématisé ci-contre. Le système fermé contenant du gaz est initialement en équilibre thermique avec le thermostat de température T_f qu'on appellera source froide (état 1). Ce système est ensuite mis en contact avec un thermostat de température $T_c > T_f$ la transformation est isochore et l'équilibre thermique est atteint $T_{gaz} = T_c$ (état 2). Au cours de la transformation 1 \rightarrow 2, on note Q_c la quantité de chaleur reçue par le système. Pour finir, le système est placé en contact avec la source froide et l'équilibre thermique est atteint $T_{gaz} = T_f$ (état 3 = état 1). Au cours de la transformation 2 \rightarrow 3, on note Q_f la quantité de chaleur reçue par le système.

D'après le second principe appliqué au cas d'un système en contact avec N thermostats, la variation de l'entropie pour la transformation totale 1 \rightarrow 3 vérifie :

$$\Delta S \geq \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}, \quad \text{avec égalité si réversible}$$

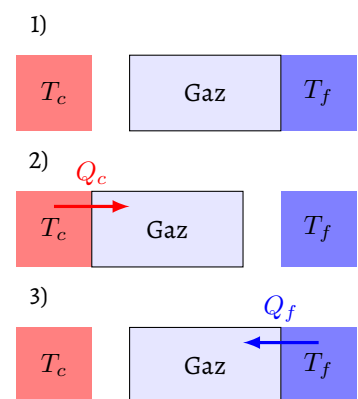
De plus, comme la grandeur entropie est une fonction d'état et que l'état 1 est le même que l'état 3 (c'est un cycle) on a $\Delta S = 0$, soit :

$$0 \geq \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}, \quad \text{avec égalité si réversible}$$

ou encore

$$S_c = -S_{\dot{e}} = -\frac{Q_c}{T_c} - \frac{Q_f}{T_f} \geq 0, \quad S_c \text{ nul si réversible} \quad (3.1)$$

Comme les transformations sont isochores, le travail des forces de pression sur le système est nul ($W = 0$), soit $\Delta U = Q_f + Q_c$. En supposant que le gaz vérifie la première loi de Joule, $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_c = C_V(T_c - T_f)$ et $\Delta U_{2 \rightarrow 3} = Q_f = C_V(T_f - T_c)$. En remplaçant



Q_c et Q_f dans l'expression (3.1) par leurs expressions en fonction des capacités thermiques à volume constant et les différences de températures il vient :

$$S_c = C_V \frac{(T_c - T_f)^2}{T_c T_f}.$$

Conclusion : L'entropie **créée** n'est pas nulle pour cette transformation, elle est strictement positive si les thermostats sont à des températures différentes. Plus généralement, les transferts thermiques sont une des sources d'irréversibilité

Cas particulier du gaz parfait

Propriété 5 - Variation d'entropie d'un gaz parfait

Soit un gaz parfait constituant un système fermé, subissant une transformation $(T_i, V_i, p_i) \rightarrow (T_f, V_f, p_f)$. La variation d'entropie $\Delta S = S_f - S_i$ vérifie :

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right).$$

Démonstration (Hors programme de première année)

La démonstration utilise deux éléments clefs dont l'un est au programme de deuxième année. Le premier est le fait que l'entropie est une fonction d'état (second principe), donc sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Il est donc possible de passer par une transformation fictive : la transformation quasi-statique. Les variables thermodynamiques étant définies à chaque instant, la différentielle des variables d'état et des fonctions d'état existe. Il est possible d'écrire l'identité thermodynamique (deuxième année) : $dU = T dS - p dV$. L'équation des gaz parfaits et la première loi de Joule donne alors le résultat attendu sous la forme différentielle :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Propriété 6

Un gaz parfait subissant une transformation **infinitement lente et adiabatique** subit de manière équivalente une évolution **isentropique**.

Démonstration (Hors programme)

La première loi de Joule appliquée à une transformation infinitement lente et adiabatique donne $dU = C_V dT = \delta W = -p dV$. Pour un gaz parfait $pV = nRT$, donc $C_V dT/T + nR dV/V = 0$. En utilisant la propriété précédente, $dS = 0$.

Loi de Laplace

Pour un **système fermé** constitué par un **gaz parfait** subissant une évolution **adiabatique et infinitement lente**, la pression p et le volume V du gaz vérifie au cours de la transformation la relation :

$$pV^\gamma = \text{cte}, \quad \text{où } \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Démonstration (Hors programme)

A partir de la propriété précédente, pour un état initial (T_i, V_i, p_i) et un état final (T, V, p) , calculer la variation d'entropie. La variation d'entropie étant nulle et $C_V = nR/(\gamma-1)$, on obtient facilement $T^{1/(\gamma-1)}V = \text{cte}$. Il suffit ensuite d'utiliser l'équation d'état des gaz parfaits pour obtenir le résultat (attention ce ne sera pas la même constante).

Remarques :

1. On reconnaît une transformation polytropique d'ordre γ , d'où l'importance de ce rapport de capacité thermique.
2. Une variante de la loi de Laplace est de remplacer les hypothèses «transformation adiabatique et infiniment lente» par «transformation **isentropique**», c'est équivalent d'après la propriété 6.
3. Une autre variante de la loi de Laplace est de remplacer les hypothèses «transformation adiabatique et infiniment lente» par «transformation adiabatique **réversible**», sachant que adiabatique ($\delta Q = 0$ conduisant à $\delta S_e = 0$) et réversible ($\delta S_c = 0$) conduit à isentropique $dS = 0$.

Cas particulier d'une phase condensée incompressible et indilatable

Propriété 7 - Variation d'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable

La variation d'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable entre deux températures T_i et T_f vérifie :

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right).$$

4 Application aux machines thermiques dithermes

4.1 Théorie thermodynamique appliquée aux machines dithermes

Définition 9 - Machine thermique

Nom donné à tout type de dispositifs permettant de produire un travail (moteur) ou d'échanger de la chaleur (réfrigérateur, pompe à chaleur).

L'étude thermodynamique des machines thermiques porte sur un système (généralement un liquide, un gaz ou un mélange des deux) subissant une succession de transformations formant un cycle. Le système à considérer est donc une portion du fluide contenu dans la machine **dont on suit le mouvement**.

Un exemple typique est de suivre une portion de fluide réfrigérant R22 dans une pompe à chaleur : ce système subit plusieurs transformations avant de retourner à son point de départ, il effectue un cycle complet. Noter que l'ensemble du fluide doit être pris en compte pour calculer les transferts d'énergie sous forme thermique et mécanique qui s'effectuent en continu. Il convient donc d'étudier des grandeurs intensives (indépendant de la masse/quantité de matière de la portion) : on calcule un transfert d'énergie massique (thermique ou mécanique) reçu par la portion de fluide, puis on multiplie par le débit massique du fluide là où le transfert a lieu pour accéder à la puissance (thermique ou mécanique) reçue par le fluide en entier (thermique ou mécanique).

Nous nous limiterons au cas des machines thermiques **dithermes** : le fluide contenu dans ces machines ne peut échanger de la chaleur qu'avec travers **deux** thermostats, de température différente.

Convention 1 - Transferts thermiques des machines dithermes

Comme il n'y a que deux thermostats de température différente dans les machines dithermes, l'un à une température plus élevée que l'autre. Le transfert thermique reçu par le système de la part du thermostat "froid" (respectivement "chaud") de température notée T_f (resp. T_c) est noté Q_f (resp. Q_c).

Introduction des notions propres aux machines thermiques dithermes

Sur la figure 23.5 est représenté trois modes de fonctionnement des machines thermiques dithermes. A gauche, fonctionnement **moteur** : le transfert thermique naturel de la source chaude vers la source froide permet de récupérer de l'énergie sous forme mécanique. Au milieu, fonctionnement **réfrigérateur** ou PAC en mode climatiseur (la seule différence c'est qu'un réfrigérateur réchauffe l'intérieur alors qu'un climatiseur réchauffe l'extérieur) : de l'énergie mécanique est fournie au système pour actionner un transfert de chaleur de la source froide vers la source chaude. A droite, même principe de fonctionnement qu'au milieu mais la quantité utile diffère, la PAC est en mode chauffage.

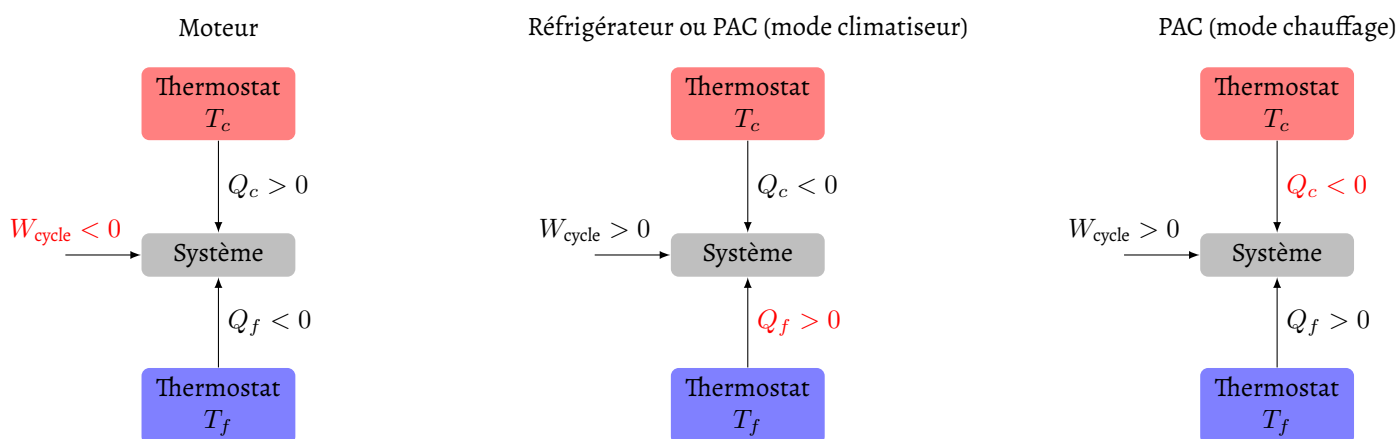


FIG. 23.5 – Trois types de fonctionnement d'une machine thermique ditherme. Le texte en rouge représente le transfert d'énergie recherché. Le transfert d'énergie est celui reçu par le système (sens des flèches), il est compté algébriquement (signe des transferts).

Sur **un cycle entier**, le système échange de l'énergie sous forme mécanique (W_{cycle}) et sous forme de transfert thermique (Q_c et Q_f). Le second principe conduit à l'inégalité (égalité si le cycle est réversible) de Clausius :

Propriété 8 - Inégalité de Clausius

Pour une machine thermique ditherme :

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \quad , \text{ ou de manière équivalente, } \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = -S_c$$

Démonstration

D'après le second principe $\Delta S \geq S_\epsilon$, or la variation d'entropie est nulle sur un cycle pour n'importe quelle machine thermique (l'entropie est une fonction d'état) donc $0 \geq S_\epsilon$. La machine est en contact avec deux thermostats, le résultat s'en déduit (cf exemple précédent).

Remarque : le second principe donne une information essentielle sur l'existence ou non existence d'une machine thermique : une machine qui récupère de l'énergie sous forme de transfert thermique de la part des deux thermostats (Q_c et Q_f positifs) est impossible d'après le second principe.

Exercice 23.9

Montrer à partir du principe de conservation d'énergie, du premier et du deuxième principe thermodynamique qu'un moteur thermique monotherme ne peut pas exister.

Solution :

Pour un système effectuant un cycle la variation d'énergie interne sur le cycle vérifie $\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$. Si nous souhaitons que le système fournisse un travail (donc qu'il soit moteur), il faut que le travail sur le cycle W_{cycle} soit strictement négatif, donc que le transfert thermique $Q_{\text{cycle}} = -W_{\text{cycle}}$ soit strictement positif au cours du cycle. La variation d'entropie devrait donc vérifier $\Delta S > S_c$. Or d'après le second principe, $S_c \geq 0$ et $\Delta S = 0$ (propriété d'une fonction d'état), soit $\Delta S = 0 > S_c \geq 0$ ce qui est absurde (même pour un cycle réversible, $0 > 0$ est absurde).

Le transfert thermique ne peut qu'être négatif pour une machine monotherme. Dit autrement, une machine monotherme est forcément une source de chaleur.

Rendement et efficacité théorique

Définition 10 - Rendement et efficacité (ou coefficient de performance COP)

Le rendement ou l'efficacité d'une machine ditherme est le rapport de la grandeur "utile" sur la grandeur qui "coûte".

Pour un moteur, on parle de **rendement** :

$$\eta = \frac{-W_{\text{cycle}}}{Q_c}$$

Pour une machine réceptrice on parle d'**efficacité**, ou de **coefficient de performance (COP)** :

Réfrigérateur ou PAC (mode climatiseur) :

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

PAC (mode chauffage) :

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

Propriété 9 - Expression du rendement et de l'efficacité de Carnot

Le rendement ou l'efficacité est borné par une valeur maximale, appelée **rendement et efficacité de Carnot** (η_c et e_c) :

Le rendement d'un moteur ditherme vérifie :

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f}{Q_c} S_c,$$

ou de manière équivalente :

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

L'efficacité d'un réfrigérateur ditherme (ou COP d'une PAC) vérifie :

$$e = \frac{T_f}{T_c - T_f + T_c T_f S_c / Q_f},$$

ou de manière équivalente :

$$e \leq e_c = \frac{T_f}{T_c - T_f}.$$

L'efficacité ou COP d'une PAC (mode chauffage) vérifie :

$$e = \frac{T_c}{T_c - T_f + T_c T_f S_c / (-Q_c)},$$

ou de manière équivalente :

$$e \leq e_c = \frac{T_c}{T_c - T_f}.$$

Exercice 23.10

Retrouver les formules de rendement et d'efficacité de Carnot.

Indice : Appliquer le premier principe et le principe de conservation d'énergie sur un cycle puis utiliser l'inégalité de Clausius.

4.2 Cycle de Carnot

Le moteur de Carnot est un moteur ditherme infiniment lent, il est donc théorique. Son utilité est de donner le rendement maximal que peut atteindre tout moteur thermique ditherme. Le système étudié est un **gaz parfait** enfermé dans une enceinte et dont le volume est contrôlé par un piston. L'opérateur extérieur (théorique lui aussi) peut fournir et récupérer de l'énergie sous forme mécanique *via* le piston, et sous la forme d'un transfert thermique *via* deux thermostats de température différente ($T_c > T_f$ dans notre exemple). L'opérateur peut aussi rendre les parois athermanes.

Les transformations formant le cycle de Carnot sont les suivantes :

- 1 → 2 Compression isotherme en contact avec le thermostat "froid". L'opérateur appuie sur le piston et laisse les parois diathermanes. La température du thermostat est notée T_f et le transfert thermique reçue par le gaz Q_f .
- 2 → 3 Compression adiabatique jusqu'à la température T_c . L'opérateur continue de comprimer le système mais calorifuge les parois, il n'y a donc plus aucun transfert d'énergie sous forme thermique.
- 3 → 4 Détente isotherme en contact avec le thermostat "chaud". L'opérateur laisse le piston libre, les parois sont redevenues diathermanes. La température du thermostat est notée T_c et le transfert thermique reçue par le gaz Q_c .
- 4 → 1 Détente adiabatique jusqu'à la température T_f . L'opérateur laisse le piston libre mais calorifuge les parois. Le système revient dans son état initial.

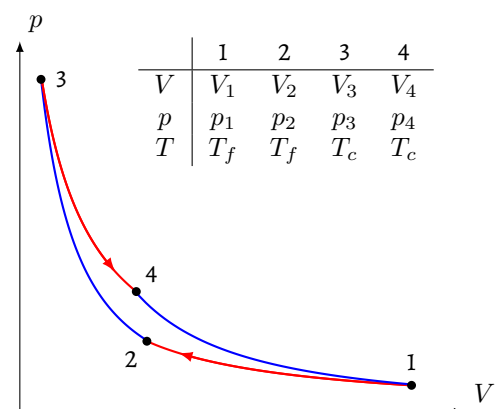
D'après le second principe, la variation d'entropie est nulle sur le cycle (l'entropie est une fonction d'état) et l'entropie échangée vérifie la propriété (8).

Le cycle étant effectué de manière infiniment lente, l'équilibre mécanique est réalisé à tout instant avec le milieu extérieur. L'énergie élémentaire reçue par le système de la part de l'opérateur est donc égal à l'inverse du travail élémentaire des forces de pression du gaz :

$$\delta W = -p dV$$

Le gaz étant parfait, plusieurs lois sont vérifiées :

- ★ Équation d'état des gaz parfaits : $pV = nRT$.
- ★ Loi de Laplace pour les transformations adiabatiques infiniment lentes : $pV^\gamma = cte$.
- ★ Loi de Joule pour les variations infinitésimales d'énergie interne : $dU = C_V dT = nR dT / (\gamma - 1)$.



Propriété 10 - Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est réversible :

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0.$$

Le rendement du moteur de Carnot est le rendement maximal atteint par une machine ditherme :

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

Démonstration

Pour les transformations isothermes $dU = 0$ (Joule) donc $\delta Q = -\delta W$ (Conservation de l'énergie). Or $\delta W = -nRT dV/V$ (GP et équilibre mécanique). Q_c et Q_f se déduisent après intégration : pour la transformation de 1 à 2, $Q_f = nRT_f \ln(V_2/V_1)$, et pour la transformation de 3 à 4, $Q_c = nRT_c \ln(V_4/V_3)$. L'entropie échangée au cours du cycle vérifie alors :

$$S_\epsilon = \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = nR \ln \left(\frac{V_2 V_1}{V_3 V_4} \right).$$

Pour montrer que le terme de droite est nul, il suffit de montrer que le terme $V_2 V_1 / V_3 V_4 = 1$. Pour les transformations adiabatiques infiniment lentes, $T^{1/(\gamma-1)} V = \text{cte}$ (cf démonstration de la loi de Laplace). Il vient $(T_c/T_f)^{1/(\gamma-1)} = V_2/V_3 = V_4/V_1$, soit la relation recherchée. L'ensemble des transformations formant un cycle ($\Delta S = 0$) et l'entropie échangée étant nulle, l'entropie créée est nulle $S_c = 0$, le cycle est réversible. Le rendement est donc égal au rendement de Carnot d'après la propriété 9.

4.3 Moteur Stirling

Une vidéo du fonctionnement du moteur Stirling est disponible [ici](#). La vidéo comporte deux parties et explique de manière très pédagogique, malgré sa vétusté, comment fonctionne un moteur Stirling (pour ceux qui ont du mal avec l'anglais, générez les sous-titres).

Exercice 23.11

Le moteur Stirling peut être modélisé par une série de quatre transformations successives sur un gaz parfait (cycle Stirling idéalisé). La mise en contact du gaz avec un thermostat "chaud" produit un échauffement isochore, puis une détente isotherme. Le gaz est ensuite mis en contact (opération effectuée par le piston de refoulement) avec le thermostat froid, ce qui provoque dans un premier temps un refroidissement isochore puis une compression isotherme.

1. Représenter le cycle dans un diagramme de Watt.
2. En supposant chaque transformation effectuée infiniment lentement (équilibre mécanique lors des transformations isothermes), exprimer le transfert thermique avec la source chaude et le travail effectué sur le cycle en fonction uniquement du rapport entre le volume maximal et minimal noté $\alpha \geq 1$, du rapport des températures des thermostats noté $\beta = T_f/T_c$, et de γ le facteur de Laplace.
3. Montrer que le rendement vérifie :

$$\eta = \frac{1}{\frac{1}{(\gamma - 1)\ln(\alpha)} + \frac{1}{1 - \beta}}$$

4. Montrer que si le rapport des volumes α tend vers l'infini, le rendement devient égal à celui de Carnot. A quoi correspond concrètement ce cas limite?

4.4 Pompe à chaleur

Exercice 23.12

Trouvez une vidéo/page web explicative convaincante sur le sujet et partagez-là sur le fil de discussion PTSI-Physique.