

LP12 – Premier principe de la thermodynamique

29 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau :

Commentaires du jury

Bibliographie

✦ *Le nom du livre, l'auteur*¹

→ Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.

Prérequis

- Fonction d'état
- Gaz parfait

Expériences

- ☞ Biréfringence du quartz

Table des matières

1	Le premier principe : un principe de conservation	3
1.1	Energie d'un système	3
1.2	Transferts d'énergie	4
1.2.1	Travail	4
1.2.2	Transfert thermique	4
1.2.3	Ordres de grandeur et unités	5
1.3	Enoncé du premier principe	5
2	Détentes d'un gaz	6
2.1	Détente de Joule Gay-Lussac	6
2.2	Détente de Joule-Thomson	6
2.3	Intérêt des détente	7
3	Le réfrigérateur	7
3.1	Principe du réfrigérateur	7
3.2	Etude thermodynamique	9

Préparation

Biblio : BUP frigo, Cap Prépa PCSI-MPSI ancien, HPrepa, Diu

Choix/plan : on fait le frigo pour montrer un exemple de la vie quotidienne mais du coup on n'a pas l'aspect irréversible ni le droit de parler d'"isentropes" ou de "réversible", on admet juste qu'on se déplace selon certaines lignes sur le diagramme de Mollier quand on fait un détente adiabatique réversible. On pourrait faire la calorimétrie proprement à la place, ou le moteur de Stirling en (P,V), ce qui permet de calculer de W explicitement (cf. Cabart).

Préparation : aller chercher les détentes de Joule et Joule-Thompson dans la fiche de thermodynamique 2, et éventuellement en bilan de mécanique des fluides.

Passage : définir les systèmes

Questions : bases et fondements de la thermo (cf. ma fiche),

Identité thermodynamique Hypothèses :

1. Système fermé, de composition fixe (les quantités de matière des différents constituants physico-chimiques ne changent pas, donc pas de changement d'état, pas de réactions chimiques).
2. Système dit thermoélastique, c'est-à-dire pouvant être entièrement caractérisé par la donnée de trois grandeurs d'état dont au moins une est extensive, par exemple S, V et n
3. Évolution suffisamment lente pour que la température T et la pression p du système soient définis à chaque instant (on peut qualifier ceci de quasi-statique).

On a alors, pour une évolution infinitésimale entre deux états :

$$dU = TdS - pdV$$

Cette égalité est inchangée s'il y a présence d'un travail utile autre que celui des forces de pression (à condition que l'hypothèse 2 reste vraie, d'une variation d'énergie potentielle ou d'énergie cinétique.

Introduction

On fait glisser un solide sur la table : il finit par s'arrêter à cause des forces de frottements.

On considère le système {solide+table} :

- son énergie cinétique diminue au cours du mouvement
- son énergie potentielle (pesanteur) reste constante

On a vu en cours de mécanique que le mouvement de glissement entre deux solides dissipe de l'énergie. L'énergie mécanique n'est pas conservée. Où est passée l'énergie dissipée ? On peut en avoir une idée en se frottant les mains, on sent que cela chauffe ! *Si possible, caméra thermique pour montrer que cela chauffe, ou frotter ses mains. Il faut revenir dessus pendant la leçon.*

Objectif L'objectif de cette leçon est de trouver un principe de conservation de l'énergie plus "complet" que le TEM incluant ce type de phénomènes. Pour cela, il faut se tourner vers la thermodynamique qui étudie les systèmes macroscopiques et permet de les décrire peu de grandeurs d'état comparé au nombre de degrés de libertés microscopique. En introduisant des grandeurs comme la température et des notions de transfert thermique, on pourra rendre compte de la conservation de l'énergie. Nous allons introduire une nouvelle forme d'énergie, l'énergie interne, qui permettra d'écrire la conservation de l'énergie au cours d'une transformation.

1 Le premier principe : un principe de conservation

1.1 Energie d'un système

Objectif Décrire la conservation de l'énergie totale d'un système.

Définition du système et du milieu extérieur On considère un système matériel constitué de N particules de masse m (une certaine quantité de gaz par exemple) contenu à l'intérieur d'une surface fermée (matérielle ou imaginaire). Ce système est fermé. Tout ce qui n'est pas le système est l'extérieur.

Energie d'un système Dans le référentiel galiléen R du laboratoire, on décompose l'énergie totale d'un système comme

$$E_{tot} = E_c + E_p = E_{c,macro} + E_{c,micro} + E_{p,ext} + E_{p,int} = E_m + U \quad (1)$$

En thermodynamique relativiste, masse et énergie au repos sont confondus. Dans le référentiel barycentrique, $U = E_{c,micro} + E_{p,micro} = Mc^2$ où M est la masse du système en entier. Ainsi, U et M ne sont pas des variables indépendantes. On explique les termes :

- $E_{c,macro} = mv_g^2/2$ mouvement du centre de masse
- $E_{p,ext}$ énergie potentielle induite par le milieu extérieur. Ex : gravité
- $E_{c,micro} = \sum_i m(v_i^*)^2/2$ mouvement d'agitation microscopique des particules., défini par $\vec{v}_i^* = \vec{v}_i - \vec{v}_g$. En utilisant $(\sum \vec{v}_i)/N = \vec{v}_g$, on montre que

$$E_{c,tot} = \frac{1}{2}m \sum \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2}m \sum (\vec{v}_g + \vec{v}_i^*)^2 = E_{c,macro} + E_{c,micro} + m\vec{v}_g \cdot \sum \vec{v}_i^* = E_{c,macro} + E_{c,micro}$$

car $\sum \vec{v}_i^* = (\sum \vec{v}_i) - N\vec{v}_g = \vec{0}$ **ODG**: pour l'air $v_q \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} \sim 400m/s$.

- $E_{p,micro}$ énergie potentielle d'interaction entre particules. Par exemple : interaction de Van der Waals entre dipôles, liaison hydrogène dans l'eau liquide, interaction électrostatiques dans un cristal ionique, mais aussi interaction atomique, nucléaire. Par exemple, dans un gaz, ces interactions sont de type Van der Waals et sont associées au potentiel suivant, dit de Lennard Jones **on montre la courbe**. L'expression analytique a peu d'importance, il faut retenir qu'elle est attractive à longue distance (interaction de Van der Waals) et répulsive à courte distance (répulsion des nuages électroniques).

Espèce chimique	$d(\text{nm})$	$E_0(10^{-2}\text{eV})$
Argon	0,3405	1,03
Krypton	0,360	1,48
Néon	0,278	0,30
Oxygène	0,346	1,01

(2)

ODG: l'énergie d'interaction atomique est de l'ordre de 0.01 eV. C'est le minimum d'énergie du potentiel de Lennard Jones.

L'énergie interne est en général compliquée à calculer explicitement. Le propre de la thermodynamique est d'effectuer des prédictions sans connaître le détail microscopique.

Energie mécanique, énergie interne On pose alors l'énergie mécanique, déjà rencontrée en mécanique $E_m = E_{c,macro} + E_{p,ext}$ et l'énergie interne, particulier à la thermodynamique $U = E_{c,micro} + E_{p,int}$. En thermodynamique, considérer l'énergie interne permet de rendre compte de la totalité des énergies d'interactions internes au système où va l'énergie : ce qu'on ne faisait pas en mécanique lorsqu'on dit qu'un système dissipe de l'énergie par frottement par exemple.

Propriétés de l'énergie interne C'est une variable d'état, qui ne dépend pas de l'histoire des transformations du système. Sous hypothèse de couplage faible, l'énergie interne est additive et extensive. *Le couplage faible peut être remis en question à cause des interactions gravitationnelles/électrostatique, longue portée, entre sous-systèmes. Les interactions de Van der Waals sont plus fortes mais de plus faible portée. Dans un gaz, ces énergies sont faibles devant l'énergie cinétique* **ODG:** deux masses de gaz de 1 kg à 1m de distance $U_{int} \sim 10^{-11} J$ contre l'énergie cinétique $U \sim nRT = mRT/M \sim 10^5 J$. Pour l'hypothèse de couplage faible, on suppose un absence de phénomènes de capillarité.

Capacité thermique Comment mesure-t-on l'énergie interne? Expérimentalement, on mesure la température. Le lien entre les deux est la notion de capacité thermique. On donne $dU = C_V dT$ à V constant. Pour un gaz parfait, $U = C_V T + cte$ donc on peut enlever $V = cte$ pour l'hypothèse de la transformation. Application numérique : on donne l'odg pour un gaz parfait monoatomique, on fait une application : U augmente de ...

↓ Comment l'énergie d'un système fermé peut varier ?

1.2 Transferts d'énergie

1.2.1 Travail

Travail d'une force extérieure On a déjà vu en mécanique que l'énergie d'un système peut varier lorsqu'une force extérieure exerce un travail sur lui.

Convention thermodynamique La convention thermodynamique usuelle est de considérer le travail reçu *i.e.* $\delta W > 0$ lorsque le système reçoit effectivement du travail.

Travail des forces de pression $\delta W = -P_{ext} dV$ (prérequis). **On fait un schéma** C'est bien la pression exercée sur le système qui intervient. Cette expression est utilisable même lorsque le système n'est pas en équilibre thermodynamique interne.

1.2.2 Transfert thermique

Mécanisme microscopique de la conduction thermique \blacktriangleleft Hprepa p93. On raisonne sur l'exemple de la casserole à 100 degrés qui chauffe l'eau initialement à température ambiante. La température est le reflet de l'agitation thermique d'un corps. L'agitation thermique de l'eau est inférieure à celle des atomes du cuivre. Les molécules d'eau arrivant sur le cylindre en repartent avec une vitesse en moyenne plus élevée. **On fait un schéma** Elles vont communiquer de proche en proche aux autres molécules d'eau une vitesse moyenne plus importante. L'énergie cinétique microscopique de l'eau augmente et celle du cuivre diminue. Il y a donc un transfert d'énergie (sous forme d'énergie cinétique désordonnée des molécules) du cuivre vers l'eau.

Ce transfert d'énergie ne peut pas être comptabilisé comme un travail au niveau mésoscopique puisque, à cette échelle, l'eau et le bloc de cuivre sont au repos. Ce transfert d'énergie ne peut être interprété comme le travail d'une force. On l'appelle alors transfert thermique ou transfert de chaleur et on le note Q .

Définition et convention Pérez le définit comme le mode de transfert de l'énergie qui s'effectue sans déplacement du point d'application des forces.

Modes de transfert thermique On a présenté le mécanisme de la conduction, mais en fait on trouve aussi la convection, liée à un transport macroscopique de matière; ou encore le rayonnement (interaction avec le champ électromagnétique).

1.2.3 Ordres de grandeur et unités

Différentes unités utilisées pour décrire les échanges d'énergie Joule, calorie, kWh, cheval-vapeur (735 W). **ODG:** pile AAA : 1 W.h = 3.6 kJ.



On va énoncer le premier principe, ce qui peut éclairer la notion de transfert thermique.

1.3 Enoncé du premier principe

Historique Pressenti en 1842 par le médecin allemand Mayer "ex nihilo nil fit" ou "rien ne surgit de rien", c'est un principe de conservation.

Enoncé général

Pour un système fermé, le bilan d'énergie dans une transformation quelconque entre deux états d'équilibre s'écrit, dans le référentiel du laboratoire (par exemple) : $\Delta E_{tot} = W_{nc} + Q$ ou $\Delta E_c + \Delta U = W + Q$.

Des auteurs regroupent dans le premier principe l'existence de U et ses propriétés de variable d'état, additivité, extensivité.

Enoncé au repos Pour un système fermé macroscopiquement au repos, le bilan d'énergie dans une transformation quelconque entre deux états d'équilibre s'écrit : $\Delta U = W + Q$.

Fonction d'état W et Q dépendent du chemin suivi, mais leur somme vaut ΔU et ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Commentaires La transformation entre l'état initial peut être quelconque, y compris brutale.

Transfert thermique *Des auteurs, comme Diu, voient le premier principe comme une définition de Q , définit comme la différence entre ΔU et W .* Pour revenir au transfert thermique, pour le mesurer indirectement, il faut mesurer ΔU et W .

Application : l'expérience introductive qui frotte Dans l'expérience introductive, le travail W des forces de frottement est transformé soit en énergie interne des solides ΔU , ce qui provoque leur échauffement. On aurait aussi pu chauffer les solides par transfert thermique Q en approchant de l'eau chaude.

Ainsi on peut augmenter U de deux manières : en fournissant un travail W ou un transfert de chaleur Q

Bonus : application au piston On pourrait, mais cet exemple a peu d'intérêt.

Bonus : équivalence travail-chaleur, expérience de Joule Personnellement, je pense qu'on peut s'en passer, on peut simplement commenter l'expérience où on se frotte les mains. On considère l'expérience du diaporama, semblable à celle de Joule en 1849 Un calorimètre en cuivre contient de l'eau. Un cylindre mis en rotation par la chute de deux masses identiques entraîne un agitateur à palettes. Celui-ci est freiné par le passage de l'eau entre les palettes fixes et mobiles.

Observations. On mesure un échauffement ΔT du fluide.

Hypothèses. Le freinage est suffisamment efficace pour que les masses se déplacent à faible vitesse et que l'énergie cinétique du dispositif mécanique soit négligeable. De plus, les frottements des parties mécaniques sont très faibles si bien que la totalité du travail du poids des masses lors de leur mouvement $W = 2Mgh$ est transmis par l'agitateur au fluide. Le récipient est isolé thermiquement de l'extérieur. Le transfert d'énergie se fait par l'intermédiaire de l'agitateur à palettes. Ce transfert vaut $W = 2Mgh$. Alors la variation d'énergie interne vaut $\Delta U = W$. On peut mesurer ΔU en mesurant l'échauffement ΔT du fluide. En effet, pour une phase condensée, la pression a un effet négligeable $U(T, P) \rightarrow U(T)$.

Conclusion. Il existe deux formes de transfert d'énergie à un système, un transfert thermique par contact avec un corps de température différente de celle du système, et un transfert par un travail W mesurable directement fourni au système.

Ainsi on peut augmenter U de deux manières : en fournissant un travail W ou un transfert de chaleur Q

↓ On va utiliser ces outils pour étudier la détente d'un gaz, qui est très important pour les machines industrielles.

2 Détentes d'un gaz

2.1 Détente de Joule Gay-Lussac

↗ ma fiche, Hprepa. On peut suivre ce poly, ou le mode de rédaction de ma fiche.

Présentation Deux récipients à parois rigides et parfaitement calorifugées peuvent être mis en communication par l'ouverture d'une vanne. On montre un schéma ou cette vidéo : <https://youtu.be/nN6ndchGdvM?t=16>. Initialement, un gaz se trouve en équilibre à la pression P_i et la température T_i dans l'un des récipients, l'autre est vide. On ouvre le robinet : le gaz se détend et occupe les deux récipients, après un certain temps, le gaz se retrouve en équilibre, à la pression P_f et à la température T_f . La détente de Joule-Gay-Lussac est une "détente adiabatique dans le vide". La transformation est brutale et le gaz n'est pas en équilibre thermodynamique interne pendant la détente.

Comptage des équations et inconnues On compte les inconnues et les équations. Les 3 inconnues sont P, V, T . Les 3 équations sont $V_f = V_{tot}$ car le gaz occupe toute l'enceinte à l'équilibre (il faut le 2e principe pour le justifier), le premier principe et l'équation d'état.

Hypothèses Le gaz est parfait, les parois sont rigides et parfaitement calorifugées.

Résolution On définit le système : "gaz à l'intérieur de la surface fermée coïncidant avec les parois intérieures du récipient". À travers cette surface, il n'y a ni transfert thermique (parois des récipients adiabatiques), ni transfert de travail (parois des récipients rigides). Ceci se traduit par $W = 0$ (on pourrait imaginer la transformation où le gaz se détend et à la frontière avec le vide, $P_{ext} = 0$) et $Q = 0$ et en appliquant le premier principe $\Delta U = 0$. D'après la première loi de Joule, $\Delta T = \Delta U/C_v = 0$ donc $T_f = T_i$ et avec l'équation d'état du gaz parfait, $P_f = P_i V_i / (V_{tot})$

Cas du gaz réel Expérimentalement, on constate une légère diminution de la température pour la plupart des gaz (sauf hélium), ce qui est dû aux interactions attractives entre les particules. **ODG:** Pour une mole d'argon initialement comprimé dans le volume $V_1 = 1L$ à la température $T_I = 291,0K$, une détente de Joule Gay-Lussac avec $V_{tot} = 2L$ donne $\Delta T = -5.4K$. Cette diminution est d'autant plus faible que la pression initiale P_i est faible. En effet, les propriétés d'un gaz réel se rapprochent de celles du gaz parfait quand sa pression diminue.

Bonus : calcul pour le gaz de Van der Waals ↗ ma fiche, BFR. La détente de Joule est isoénergétique $\Delta U = 0$. Un gaz parfait garde sa température. Le calcul montre qu'un gaz de Van der Waals refroidit. Mais l'hélium s'échauffe. Il n'est pas bien décrit par l'équation de Van der Waals.

2.2 Détente de Joule-Thomson

Cette partie est bien traitée sur ma fiche ! Il faut faire cette partie pour introduire le premier principe en écoulement et traiter ensuite le réfrigérateur.

Présentation Le gaz contenu dans un réservoir où la pression vaut P_1 s'écoule dans une canalisation horizontale. Dans cette canalisation, le gaz traverse une paroi poreuse (bourse de coton) ou un étranglement (robinet à pointeau, tube capillaire) qui l'oblige à se déplacer très lentement et qui provoque par effet de viscosité un abaissement de sa pression à la valeur P_2 inférieure à P_1 . Un régime stationnaire (indépendant du temps) s'établit, et les pressions P_1 et P_2 sont uniformes et constantes respectivement en amont et en aval de la paroi poreuse loin de celle-ci On fait un schéma.

Premier principe en système ouvert Voir fiche. On insiste sur l'utilisation des hypothèses : extensivité, régime stationnaire donc conservation du débit massique et composition constante du milieu poreux.

Enthalpie On introduit l'enthalpie, une fonction d'état.

Hypothèses Les parois sont parfaitement calorifugées, l'énergie cinétique est négligeable devant l'enthalpie.

Premier principe en écoulement On fait le premier principe en écoulement, indispensable pour la partie sur le réfrigérateur

Résolution Pour le gaz parfait, la température est inchangée.

Gaz réel Expérimentalement, les gaz réels subissent souvent une diminution et parfois une augmentation de leur température suivant les valeurs des pressions P_1 et P_2 . Plus P_1 est faible, plus la variation de température est faible : le gaz réel se rapproche du comportement de gaz parfait. On montre un tableau. On pourrait parler de courbe d'inversion mais ça commence à faire lourd.

Bonus : cas du gaz de Van der Waal, température d'inversion Dans un diagramme $(x, y) = (P, T)$, on observe que certaines des courbes isenthalpiques passent par un maximum, c'est-à-dire un point où la pente est nulle :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$$

La courbe reliant ces points maximaux est la "courbe d'inversion" et la température en ces points, la température d'inversion. La température au point où la courbe d'inversion intercepte l'ordonnée ($P = 0$) est appelée la température d'inversion maximale. A gauche de la courbe, une détente de Joule-Thomson provoque un refroidissement. A droite, une détente de Joule Thomson provoque un échauffement. L'effet de refroidissement ne peut être réalisé que si la température du fluide soit inférieure à une température d'inversion maximale.

Détendeur Le détendeur est l'élément le plus compact d'un réfrigérateur. On est parvenu à le miniaturiser et à fabriquer des "mini-réfrigérateurs Joule-Thomson", avec des applications militaires (maintenir à basse température les capteurs infrarouges, circuit de guidage des missiles) et médicales (ex. la cryochirurgie où une cryosonde à effet Joule-Thomson fixée à l'extrémité d'un endoscope peut brûler des tumeurs ou servir en chirurgie cardiaque). De tels instruments utilisent de l'azote, de l'argon ou du protoxyde d'azote comme fluide réfrigérant ($T_2 \sim 100K - 80K$).

2.3 Intérêt des détentes

Intérêt des détentes Les détentes de Joule-Gay-Lussac et de Joule-Thomson sont d'une grande utilité pour l'étude des propriétés énergétiques des gaz réels : elles permettent de connaître la dépendance de l'énergie interne ou de l'enthalpie d'un gaz avec le volume ou la pression. La détente de Joule-Thomson est d'ailleurs nettement plus utilisée, car plus facile à mettre en œuvre.

Caractérisation du gaz parfait Un fluide dont la température ne varie pas dans une détente de Joule-Gay-Lussac suit la première loi de Joule. Un fluide dont la température ne varie pas dans une détente de Joule-Thomson suit la seconde loi de Joule. Ainsi, une définition équivalente d'un gaz parfait est un gaz qui garde la même température lorsqu'il subit des détentes de Joule-Gay-Lussac et Joule-Thomson. En pratique, on utilise ces détentes pour mesurer l'écart au gaz parfait d'un gaz réel.

↓ On peut utiliser l'information acquise avec les détentes d'un fluide étudier un système de la vie quotidienne : le réfrigérateur.

3 Le réfrigérateur

3.1 Principe du réfrigérateur

Machine thermique, définition du système On va étudier le réfrigérateur. On montre un schéma C'est une machine thermique : un dispositif effectuant des transformations, (souvent ?) cycliques, mettant en jeu des échanges thermiques et du travail. Le système que l'on considère est donc "le fluide parcourant les tuyaux et les organes du réfrigérateur."

Principe du réfrigérateur Le principe est de fournir du travail au fluide $W > 0$, pour refroidir l'intérieur du réfrigérateur à $T_F = -10^\circ\text{C}$ (source froide), plus froid que le fluide donc $Q_F < 0$ et évacuer cette énergie dans l'air extérieur à $T_C = 20^\circ$ (source chaude), souvent à l'arrière du réfrigérateur, plus chaude que le fluide, donc $Q_C > 0$. En pratique, le réfrigérateur ne fonctionne pas en continue, mais se met en route dès que la température dépasse une certaine valeur consigne.

Justifier les changements d'état Les échanges thermiques se font au moyen du chauffage et refroidissement d'un fluide (caloporteur). Donnons des ordres de grandeur **sur transparent pour être efficace** : pour l'eau, la capacité calorifique est $c_p = 4.18 \text{ kJ/kg/K}$ donc il faut 418 kJ pour chauffer 1 kg d'eau de 0 à 100°C, mais comme la chaleur latente de vaporisation est $L_{vap} = 2257 \text{ kJ/kg}$ à pression atmosphérique, il faut 2265 kJ pour en vaporiser la même quantité. Ainsi, le changement d'état permet un plus grand échange d'énergie qu'une élévation de température. Ce résultat est assez général. C'est pourquoi les machines thermiques mettent souvent en jeu des changements d'états d'un fluide. L'évaporation est endothermique (*applications : La sensation de froid en sortant de la douche à cause de l'eau qui s'évapore, le refroidissement par la transpiration*), la liquéfaction exothermique, le fluide doit donc s'évaporer au contact de la source froide et se condenser au contact de la source chaude.

Nécessité du détendeur et compresseur Pour exploiter les changements d'état, il faut un fluide qui puisse s'évaporer à -10°C et se condenser à 25°C . Or on sait que les températures de vaporisation et de liquéfaction sont strictement égales à pression donnée, il va donc falloir changer la pression entre les deux échangeurs thermiques, c'est là que la réfrigération va fournir du travail. Puisque la formule de Clapeyron donne $dP/dT > 0$ pour la transition liquide-vapeur, il faut un compresseur avant le condenseur et un détendeur avant l'évaporateur.

Description du cycle Le fluide subit les transformations suivantes

- l'évaporation à pression constante permet de refroidir le réfrigérateur. En effet, l'évaporation est endothermique, elle a tendance à refroidir. C'est comme la transpiration ou quand on sort de la douche.
- la compression amène le fluide de 1.64 bar à 6.65 bar, ce qui change sa température de liquéfaction.
- la liquéfaction à pression constante dans le condenseur est exothermique, l'énergie est cédée à l'air ambiant.
- à la sortie du condenseur, le fluide subit une détente isenthalpique (Joule Thompson) de 6.65 bar à 1.64 bar et le cycle recommence

Bonus : détendeur et débit Le détendeur contrôle le débit massique du fluide par le réglage de son ouverture. Le débit, en régime permanent, est fixé de telle manière que la température de sortie soit égale à une valeur dite de consigne T_0 supérieure à celle du changement d'état. Ainsi on est sûr que le fluide s'est entièrement vaporisé avant de sortir de l'évaporateur : on dit qu'il sort sous forme de vapeur surchauffée.

Choix du fluide L'eau ne convient pas car il ne se vaporise pas à -15°C (on est à gauche du point triple). Comme fluide réfrigérant, mais le fluide calorifique R134a, qui est le 1,1,1,2-Tétrafluoroéthane ($F_3C - CH_2F$) car il se vaporise à -10°C à 1.64 bar et se liquéfie à 25°C à 6.65 bar, possède une capacité calorifique ($\approx 1.3 \text{ kJ}$)² et une enthalpie de liquéfaction ($\approx 225 \text{ kJ}$) relativement élevées, et n'a pas d'impact sur la couche d'ozone (mais est à effet de serre). *Il est le remplaçant du R12, le fameux « freon 12 » fluide très utilisé dans les aérosols et les cycles frigorifiques jusqu'à ce qu'on se rende compte de son effet nocif sur la couche d'ozone (les fameux CFC ou HCFC, qui sont interdits d'usage depuis l'an 2000 dans les pays qui ont ratifié le protocole de Montréal, en 1987).*

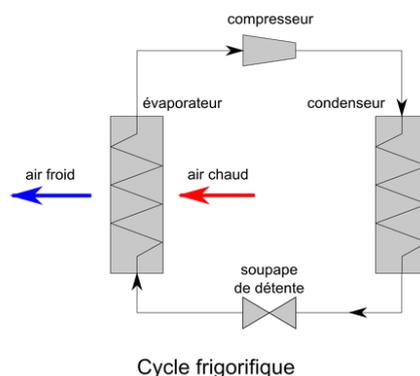


FIGURE 1 – Schéma de fonctionnement d'un cycle frigorifique. (Source : Wikipédia, libre de partage et d'utilisation)

Rendements et coefficients de performance (COP) Dans le cas d'une machine frigorifique (climatisation, réfrigérateur...), le but est de transformer un travail reçu de l'extérieur pour refroidir le milieu froid (intérieur d'un réfrigérateur par exemple). Il faut payer l'énergie mise en jeu au niveau du compresseur. En effet le compresseur doit être entraîné par un moteur électrique utilisant de l'énergie électrique facturée par EDF. Le transfert thermique avec la source chaude d'intervient pas : cela n'a pas d'importance de chauffer la source chaude. On définit alors pour le réfrigérateur $COP = \frac{|Q_F|}{W}$ **ODG**: $T_F = 263 \text{ K}$, $T_C = 293 \text{ K}$ (températures des sources), $e_C = 8.8$

2. ref : THERMODYNAMIC PROPERTIES OF R134a (1,1,1,2-TETRAFLUOROETHANE) Marcia L. Huber and Mark O. McLinden

3.2 Etude thermodynamique

Hypothèses Les conduites reliant les différents appareils (compresseur, détendeur, échangeurs) sont parfaitement calorifugées donc il n'y a pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieur. Les frottements et la viscosité du fluide sont négligeables. Ainsi les chutes de pression dans les conduites sont considérées comme nulles : pression et température y restent constantes.

Description du cycle Le fluide subit les transformations suivantes

- 1 : On a une compression de 1.64 bar à 6.65 bar. La compression est si rapide que nous pouvons supposer qu'elle se fait sans échange de chaleur entre le fluide et l'extérieur. On dit que la transformation est adiabatique. On la suppose de plus réversible (on va en discuter plus tard), elle est donc isentropique.
- 2 : Puis une liquéfaction à pression constante dans le condenseur. L'énergie est cédée à l'air ambiant.
- 3 : À la sortie du condenseur, le fluide subit une détente isenthalpique (Joule Thompson) de 6.65 bar à 1.64 bar.
- 4 : On a évaporation à pression constante qui permet de refroidir le réfrigérateur. On cherche à retourner à l'état initial, et surtout à bien évaporer tout le fluide car le liquide (incompressible) pourrait endommager le compresseur.

Propriétés découlant de la cyclicité Dans un réfrigérateur, le fluide subit des transformations cycliques. Sur un cycle, comme le système est revenu à son état initial et que l'énergie interne

$$\Delta H_{cycle} = 0 \quad (3)$$

Application du premier principe Dans le réfrigérateur, du point de vue du fluide, le détendeur et le compresseur fournissent un travail $W > 0$. De plus, il y a une source chaude : les aliments à refroidir, avec lequel le fluide échange du transfert thermique $Q_C < 0$ et une source plus froide qui réchauffe le fluide $Q_F > 0$. On fournit du travail pour chauffer la source chaude et refroidir la source froide. On applique le premier principe de la thermodynamique au fluide en un cycle :

$$\Delta H_{cycle} = 0 = W_u + Q_F + Q_C \quad (4)$$

↓ *Maintenant qu'on a dégagé les propriétés du cycle, comment étudier son efficacité ?*

Diagramme de Mollier/des frigoristes L'état d'un fluide est caractérisé par deux paramètres intensifs. On peut représenter le cycle parcouru par le fluide dans un diagramme à deux dimensions, permettant de visualiser les différentes transformations. Pour l'étude d'un réfrigérateur, on utilise le diagramme de Mollier ($H, \ln(P)$) relatif au R134a.

Lecture du diagramme des frigoristes

- phases. On distingue les zones où (i) coexistence de la phase liquide avec la phase vapeur, avec le titre x correspondant (qu'on pourrait retrouver avec le théorème des moments) (ii) le fluide est uniquement sous phase vapeur
- isothermes. Dans la zone (i) du changement d'état, les isothermes sont horizontales confondues avec les isobares (droites horizontales non représentées). En effet, au cours d'un changement d'état, pression et température restent constantes. Dans la zone (ii), les isothermes sont presque verticales (2e loi de Joule pour le gaz parfait).
- isentropiques. on n'a pas encore introduit l'entropie, on dit juste que c'est le lieu d'évolution des détentes/compressions adiabatiques "réversibles", qu'on va formaliser cela dans une leçon ultérieure. Seules sont représentées les isentropiques en phase gazeuse.
- isochores. Pas utile pour nous.
- isenthalpiques sont des droites verticales parallèles à l'axe des ordonnées.
- isobares, droites horizontales, ne sont pas représentées.

Dans le domaine liquide, les courbes isentropes sont quasi-verticales.

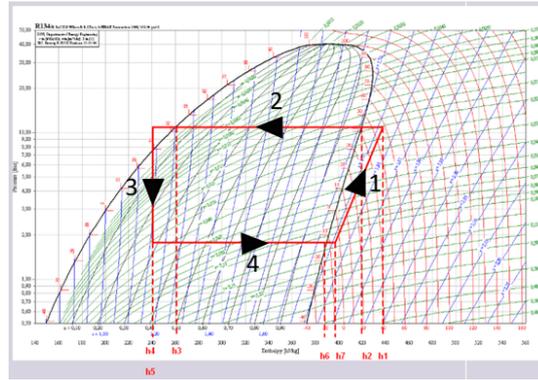


FIGURE 2 – Cycle idéal d'un réfrigérateur. (Source : <http://ecoconstruction.rpn.univ-lorraine.fr/res/R134correction.png>, libre de modification, de partage et d'utilisation.)

Traçage du cycle

- Le fluide doit sortir de l'évaporateur sous forme gazeuse pour ne pas détériorer le compresseur ne pouvant aspirer de la vapeur humide (fluide à la fois sous forme gazeuse et liquide). Le liquide, n'étant pas compressible, peut provoquer la rupture de certaines pièces mécaniques. Le cas limite est celui où le fluide vient tout juste d'achever son évaporation : sa pression est de 1,64 bar, sa température de -15°C , son titre est $x=1$.
- 1 : Compression isentropique du fluide de la pression 1,64 bar jusqu'à la pression 6,65 bar. Sur le diagramme, le fluide suit l'isentropique (1), intersection avec l'isobare 6,65 bar.
- 2 : Le fluide sous forme gazeuse subit une transformation isobare dans le condenseur. Il se refroidit d'abord sous forme gazeuse jusqu'au A se trouvant sur l'isotitre $x = 1$, puis il se condense jusqu'au point B sur l'isotitre $x = 0$. Si l'échangeur est correctement dimensionné et le réfrigérateur correctement réglé, au point B le fluide est, à peu près sous forme de liquide à la sortie du condenseur.
- 3 : Le fluide subit une détente isenthalpique à travers le détendeur de la pression 6,65 bar à la pression de 1,64 bar. Sur le diagramme, le fluide suit l'isenthalpique, verticale 3. On constate qu'il se vaporise partiellement. Au point C, son titre est $x = 0.25$ (25 % de vapeur, 75 % de liquide)
- 4 : Le fluide continue de se vaporiser mais de manière isobare dans l'évaporateur.

Conclusion Dans le réfrigérateur idéal, le fluide décrit deux isobares, une isentropique et une isenthalpique.

Calcul du COP Cette représentation nous permet de calculer le COP du réfrigérateur. L'énergie utile est celle qui est reçue dans l'évaporateur : $q_F = \Delta h(4) = 158 \text{ kJ kg}^{-1}$. L'énergie qui "coûte" est celle reçue par le compresseur, qui doit être entraîné par un moteur électrique utilisant de l'énergie électrique facturée par EDF : $w = \Delta h(1) = 28 \text{ kJ kg}^{-1}$. Soit une efficacité $e = \frac{q_F}{w} = 5.64$. Pour 1 kJ d'énergie dépensée, on soutire 5.64 kJ à l'intérieur du réfrigérateur.

Cependant cette valeur est à comparer avec l'efficacité maximale suivant un cycle de Carnot, elle est : $e^{rev} = \frac{T_F}{T_C - T_F} = 6.45$. On en est pas trop éloigné.

Bonus : Processus irréversibles et conséquences

On a fait des hypothèses pour pouvoir écrire le cycle précédent. On a notamment négligé :

- les effets de viscosité. la perte de pression (perte de charge) lors du passage du fluide dans la tuyauterie, dans le compresseur.
- les effets de conduction thermique. les gradients de température conduisent à la conduction thermique, irréversible.
- frottements lors de la compression.

On doit alors modifier le cycle obtenu (∇ BUP) : la transformation subit par le fluide dans le compresseur n'est pas isentropique : s est plus élevé en réalité, donc w_u aussi (cf. schéma capturé). A cause de l'irréversibilité, la température maximale du cycle augmente, ce qui traduit qu'on a utilisé de l'énergie pour chauffer le fluide au lieu de le comprimer. De plus, il y a des pertes de charge dues à la viscosité dans les deux échangeurs et les tuyaux, cela entraîne des baisses

de pression en sortie du condenseur et du l'évaporateur. Il peut y avoir surchauffe de la vapeur entre la sortie de l'évaporateur et l'entrée du compresseur. Finalement, on constate alors une augmentation du travail à fournir w_u pour obtenir le même refroidissement, l'efficacité diminue.

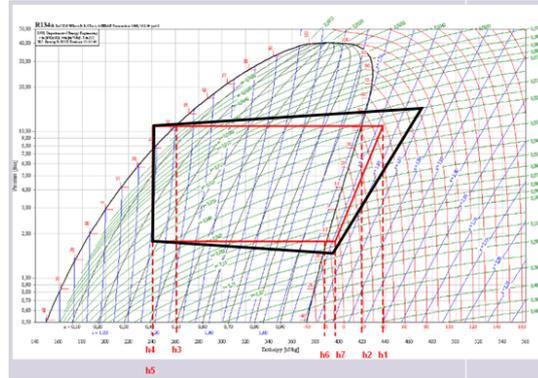


FIGURE 3 – Modification du cycle frigorifique en prenant en compte certaines causes d'irréversibilité. On devrait aussi avoir disparition des points anguleux. (Source : <http://ecoconstruction.rpn.univ-lorraine.fr/res/R134correction.png>, libre de modification, de partage et d'utilisation.)

Améliorations : réfrigération en cascade/ à compression étagée ➤ [diapo avec diagrammes](#) Il est à noter qu'il existe de nombreuses améliorations possibles (Cengel parle de cycles frigorifiques innovants) comme la réfrigération en cascade ou la réfrigération à compression étagée. Une cascade est constituée d'une succession d'installation thermodynamique (compresseur, condenseur, détendeur, évaporateur). The evaporation-condensation temperatures of each cycle are sequentially lower with some overlap to cover the total temperature drop desired, with refrigerants selected to work efficiently in the temperature range they cover. Les différents étages sont couplés thermiquement par un échangeur, qui sert de condenseur pour l'un et d'évaporateur pour l'autre. On peut aussi utiliser des modules Peltier (étagés). Pour une réfrigération à compression étagée, on exploite les diagrammes binaires, dans la même idée que la distillation.

Bonus : Application à la calorimétrie

➤ HPrepa

Le principe de la calorimétrie est de relier les variations de température des systèmes à l'énergie qu'ils reçoivent dans certaines conditions.

Capacité calorifique

Historique *Pour la culture, avant le développement de la thermodynamique moderne, on pensait que la chaleur était un fluide (vision dite substantialiste) : le fluide calorifique. Les corps étaient susceptibles de contenir une certaine quantité de ce fluide, qu'ils pouvaient emmagasiner ou restituer, d'où l'appellation de capacité calorifique. Aujourd'hui, l'énergie interne des systèmes est considérée comme constituée des énergies cinétique et potentielle microscopiques des molécules. La chaleur n'est plus un fluide, mais un transfert d'énergie désordonnée à l'échelle microscopique. La capacité calorifique est désormais appelée capacité thermique.*

Présentation Trois variables d'état permettent en général de décrire les corps homogènes dont nous ferons ici l'étude : la pression, le volume et la température par exemple. Ces variables pouvant être reliées par une fonction d'état, deux variables suffisent pour déterminer la troisième : seules deux variables sont donc indépendantes. En utilisant les variable $U(T, V)$, on le définit la capacité calorifique à volume constant par $\frac{\partial U}{\partial T} V$.

Unité Elle s'exprime en J/K. On définit l'unité d'énergie calorie : la quantité d'énergie nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau liquide de 14,5 à 15,5 C. Elle vaut environ 4,1855 joules.

Calorimétrie par méthode électrique

Paroi diatherme, calorifugée On appelle paroi diatherme, une paroi qui autorise les transferts thermiques entre les deux systèmes qu'elle sépare. À l'inverse, une paroi qui ne les autorise pas sera dite calorifugée (ou plutôt le temps caractéristique des échanges thermiques est très grand devant la durée de l'expérience **ODG**: thermos garde le thé chaud pendant 1 demi-journée. Si on fait une expérience de 10s, on peut le considérer calorifugé.).

La calorimétrie s'intéresse à la détermination de transferts thermiques. Elle est particulièrement utilisée en chimie pour déterminer l'énergie dégagée par une réaction chimique. Comme l'eau est un des solvants utilisés en chimie, il peut être intéressant de déterminer sa capacité thermique dans un premier temps.

Conclusion

Ouverture : Le premier principe de la thermodynamique est symétrique par rapport à l'état initial et à l'état final du système, c'est-à-dire que le premier principe autorise la transformation inverse : $\Delta U \rightarrow -\Delta U$, $Q \rightarrow -Q$, $W \rightarrow -W$. Or cette transformation "inverse" n'est pas toujours observée/observable : pour la détente de Joule-Gay Lussac ou pour deux barres métalliques en contact, le transfert thermique se fait du corps chaud vers le corps froid. En plus, pour prévoir l'efficacité maximale du réfrigérateur et comprendre la notion de détente adiabatique réversible, il faut le deuxième principe.

En revanche, il ne permet pas de prévoir le sens d'une évolution entre deux états d'équilibre : le premier principe est symétrique par renversement du temps ; or, il apparaît évident que bien des transformations, et en réalité toutes les transformations qu'on peut observer sont irréversibles, et ont donc un sens privilégié. Cela nécessitera l'introduction du second principe de la thermodynamique.

Compléments/Questions

Passage

Introduction

- La thermodynamique étudie les transformations des systèmes.
- Applications dans l'industrie : machines thermiques, Carnot, machine à vapeur...

L'énergie et ses échanges en thermodynamique

- (1) Energie interne
- $E_{tot} = E_c + E_p = E_{c,macro} + E_{c,micro} + E_{p,ext} + E_{p,int} = E_m + U$ où $E_{c,macro} = mv_g^2/2$ mouvement du centre de masse, $E_{c,micro} = \sum m(v^*)^2/2$ mouvement individuel des particules, $E_{p,ext}$ énergie potentielle induite par le milieu extérieur (gravité), $E_{p,micro}$ énergie potentielle d'interaction entre particule et énergie d'interaction intraparticule (liaisons chimiques). On pose alors : $E_m = E_{c,macro} + E_{p,ext}$ et $U = E_{c,micro} + E_{p,int}$
- U fonction d'état définie à l'équilibre. Expression de $dU(T, V, N)$.
- U est additive et extensive.
- (2) Source extérieure Définition de δQ et δW convention des signes : convention thermodynamique. Exemples de δW : piston, élastique, électrique, chimique. Exemples de δQ : conductif, convectif, radiatif.
- (3) Premier principe.
- Enoncé.
- Définition de C_V .
- Manip : mesure de la capacité calorifique de l'eau dans un vase Dewar. Définition du système et application du premier principe avec les hypothèses (adiabatique...).

Application du premier principe

- Machine thermique : système thermo qui n'échange que du transfert thermique et du travail mécanique.
- Moteur thermique idem avec $W < O$.
- Moteur Stirling : piston hermétique moteur qui impose le volume. Piston déplaceur. Déphasés de $\pi/2$.
- Dessin du cycle.
- Stirling : rendement du montage de 1 % mais il est optimisé pour la pédagogie, meilleur rendement utilisé en industrie.

Exploitation du premier principe

Ouverture : sur le 2nd principe

Questions

- Quels sont les phénomènes physique derrière la conduction, la convection et le rayonnement ? Macro ou micro ?
- Est ce que U est toujours additive ? (regarder le poly de l'année dernière).
- C'est une transformation qui est adiabatique pas les parois. Parois athermanes/diathermanes.
- Comment mesurer le C_V de l'air ?
- Qu'est-ce qui fixe la vitesse du moteur de Stirling ? Ca dépend de la charge, du couple de friction. Limite du temps d'échange thermique du gaz pendant le cycle.
- Moteur à explosion, combustion, essence, diesel ? Auto-ignition ?
- Autre cycle : beau de Rochas : Admission (détente isobare), compression adiabatique, combustion isochore, détente adiabatique, échappement détente isobare.
- Comment améliorer le Stirling ? Calorifuger certaines parties.
- Utilisations de Stirling ? Possibilité dans les cartes graphiques pour les ventilos, dans les sous marins (wiki).
- Connaissez vous des variables à la fois intensives et extensives ? Bof.
- Où placer mc^2 dans une approche relativiste du premier principe ? \blacktriangle Diu thermo ? $U = mc^2$ dans le référentiel inertiel propre.
- Différentes définitions de quasi-statique ? Système est à l'équilibre, et fait un chemin sur la surface fondamentale. Quelle différence avec l'équilibre thermodynamique local ? Quasi-statique c'est plus fort : l'équilibre thermodynamique est global.
- Quand l'expression $dU = T dS - P dV$ est-elle valable ? Tout le temps ?
- Détail du fonctionnement du moteur de Stirling en maquette.
- **Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique ? Est-ce que la stationnarité des variables d'état est suffisante ? Est-ce que le premier principe et l'identité thermodynamique $dU=TdS-PdV$ c'est la même chose ?**
- **Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique ? Est-ce que la stationnarité des variables d'état est suffisante ?**
- **Est-ce que le premier principe et l'identité thermodynamique $dU=TdS-PdV$ c'est la même chose ?**
- Connaissez vous des variables à la fois intensives et extensives ?
- Où placer mc^2 dans une approche relativiste du premier principe ?
- Différentes définitions de quasi-statique. Quelle différence avec l'équilibre thermodynamique local ?
- Quand l'expression $dU = T dS - P dV$ est-elle valable ?
- **Différence entre moteur de Stirling et moteur à explosion ? Pourquoi le moteur de Stirling est moins utilisé que le moteur à explosion ?** Il faut remarquer que dans un moteur de Stirling, pour changer le travail effectué par celui-ci, il faut changer la température de la source chaude, donc attendre que les transferts thermiques s'établissent. De plus, comme on le voit dans le cas du moteur de la collection, il faut optimiser le transfert thermique, ici en forçant une circulation d'air à l'aide d'un second piston.
Moteur à explosion : le gaz est changé entre deux cycles.
- **Pourquoi définit-on l'enthalpie ?** Là où l'énergie interne est très pratique à volume constant (ses variation sont alors uniquement dues à des transferts thermiques ou des travaux autres que la pression), elle est avantageusement remplacée par l'enthalpie à pression constante. De plus, nombre de cas pratiques rendent l'enthalpie pertinente : on définit des enthalpies de réactions chimiques, des enthalpies de changements d'états (liées aux chaleurs latentes de changement d'état) ...

- **Dans quel référentiel est-on lorsqu'on fait l'étude microscopique de l'énergie ?** Référentiel du laboratoire.
- **Tu as parlé de l'énergie potentielle d'un constituant, est-ce correct ?** On parle plutôt de l'énergie potentielle d'interaction du constituant.
- **Que signifie U est une fonction d'état ?** Elle dépend uniquement des variables d'état, internes aux systèmes.
- **Dans la formulation du premier principe, on sous-entend que W et Q ont la même dimension, était-ce évident historiquement ? Qui l'a mis en évidence, par quelle expérience ?** Au début, Carnot : fluide calorique. Joule avec expériences d'échauffement.
- **Applications de la calorimétrie ? Conditions expérimentales à respecter ?** En chimie, pour déterminer des enthalpies de réaction. Volume constante, l'intensité est constante.
- **Autre méthode pour mesurer une capacité calorifique ?** Méthode des mélanges (deux corps à températures différentes en contact, on attend l'équilibre thermique).
- **Comment adapter le premier principe à un système ouvert (moteur de voiture) ?**
- **Quelle expérience permet de vérifier la première loi de Joule ?** Détente de Joule-Gay-Lussac.
- **Comment définit-on la capacité calorifique à pression constante ? Différence avec la capacité calorifique à volume constant ?**
- **Qui a défini les grandeurs thermodynamiques qui font consensus récemment ?** Prigogine
- **Quel capteur de température as-tu utilisé ? Quels sont les autres qui existent ?** Résistance de platine, montage à 4 fils. Thermocouple.
- **Différence entre moteur de Stirling et moteur à explosion ? Pourquoi le moteur de Stirling est moins utilisé que le moteur à explosion ?** Il faut remarquer que dans un moteur de Stirling, pour changer le travail effectué par celui-ci, il faut changer la température de la source chaude, donc attendre que les transferts thermiques s'établissent. De plus, comme on le voit dans le cas du moteur de la collection, il faut optimiser le transfert thermique, ici en forçant une circulation d'air à l'aide d'un second piston.
-

Plan

Questions

Commentaires

Le capteur volume peut foirer à cause des vibrations, et le cycle migre : il faut le relancer ou le maintenir pour bloquer les vibrations.