

## Essentiels de MPSI *Thermodynamique*

### 1 - Transformations d'un système

Une transformation est un changement d'état du système entre un état initial et un état final. Il en existe plusieurs type :

**Isochore** : à volume constant

**Monobare** : au contact d'un pressostat (pression extérieure constante)

**Isobare** : à pression constante

**Monotherme** : au contact d'un thermostat (température extérieure constante)

**Isotherme** : à température constante

**Adiabatique** : pas d'échanges thermiques avec l'extérieur

On se place très souvent dans un des cas limites suivants :

- Transformation quasi-statique : transformation infiniment lente.
- Transformation réversible : transformation quasi-statique qui peut être inversée.

Remarques :

- ① monobare + quasi-statique = isobare
- ② monotherme + quasi-statique = isotherme

### 2 - Premier principe

À tout système, on peut associer une grandeur notée  $U$ , appelée énergie interne, telle que :

- $U$  est une fonction d'état
- $U$  est extensive

Pour un système **fermé**, la variation de l'énergie interne au cours d'une transformation se met sous la forme :

$$\boxed{\Delta U + \Delta E_c = W_{tot} + Q}$$

$E_c$  étant l'énergie cinétique macroscopique ;  $W_{tot}$  et  $Q$  étant respectivement les quantités de travail et de chaleur **reçues** par le système au cours de la transformation.

Remarques :

- ① Pour une transformation infinitésimale :  $dU + dE_c = \delta W_{tot} + \delta Q$
- ② Très souvent, la variation d'énergie cinétique macroscopique est nulle
- ③ On note  $W_{tot} = W + W_u$ ,  $W$  étant le travail des forces de pression et  $W_u$  le travail autre (souvent nul)
- ④ Cas particuliers :
  - Évolution isochore ou phase condensée :  $\delta W = 0$
  - Évolution monobare :  $\delta W = -P_{ext}dV$
  - Évolution quasi-statique monobare :  $W = -PdV$
  - Évolution adiabatique :  $Q = 0$

On définit l'enthalpie d'un système par  $\boxed{H = U + PV}$ . Pour une évolution isobare, on a alors  $\Delta H = Q + W_u$ .

★ **Cas des gaz parfaits** :  $dU = C_v dT$  et  $dH = C_p dT$ . Avec  $C_p = C_v + R$  (relation de Mayer) et  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ . Si la transformation est adiabatique réversible :  $PV^\gamma = cste$  (loi de Laplace).

★ **Cas des phases condensées** :  $dU \simeq dH \simeq C dT$  ( $C_v \simeq C_p$ ).

### 3 - Second principe

À tout système, on peut associer une grandeur notée  $S$ , appelée entropie, telle que :

- $S$  est une fonction d'état
- $S$  est extensive

Pour un système **fermé**, la variation de l'entropie au cours d'une transformation se met sous la forme :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{cree}$$

avec  $S_{ech}$  l'entropie **reçue** par le système de la part du milieu extérieur et  $S_{cree} \geq 0$  l'entropie créée au cours de la transformation, due aux processus irréversibles.

#### Remarques :

- ① Pour une transformation infinitésimale :  $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cree}$
- ② Si le système est en contact avec un thermostat de température  $T_{ext}$  :  $\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$
- ③ La transformation est réversible si  $S_{cree} = 0$ . Elle est irréversible sinon.
- ④ Principales causes d'irréversibilité :
  - Inhomogénéités dans le système (concentration, température, ...)
  - Frottements
- ⑤ Une transformation adiabatique et réversible est isentropique
- ⑥ Une variation d'entropie se calcule en général à l'aide d'une identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV \quad \text{ou} \quad dH = TdS + VdP$$

### 4 - Machines thermique

Pour une machine thermique cyclique en régime stationnaire,  $\Delta U_{cycle} = 0$  et  $\Delta S_{cycle} = 0$ . Pour une machine en contact avec  $N$  thermostats, on a

$$\Delta U_{cycle} = 0 = W + \sum_{i=1}^N Q_i \quad \text{et} \quad \Delta S = 0 = S_{creee} + \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i}$$

**Remarque :** Cela signifie qu'un **moteur monotherme n'existe pas!** ( $W_{mono} > 0$ )

Pour une machine thermique ditherme, on définit le rendement (ou l'efficacité) par :  $\eta = \frac{\text{ce qui nous intéresse}}{\text{ce qui nous coûte}}$ .  
Soit, dans le cas d'un moteur, d'une pompe à chaleur ou d'une machine frigorifique :

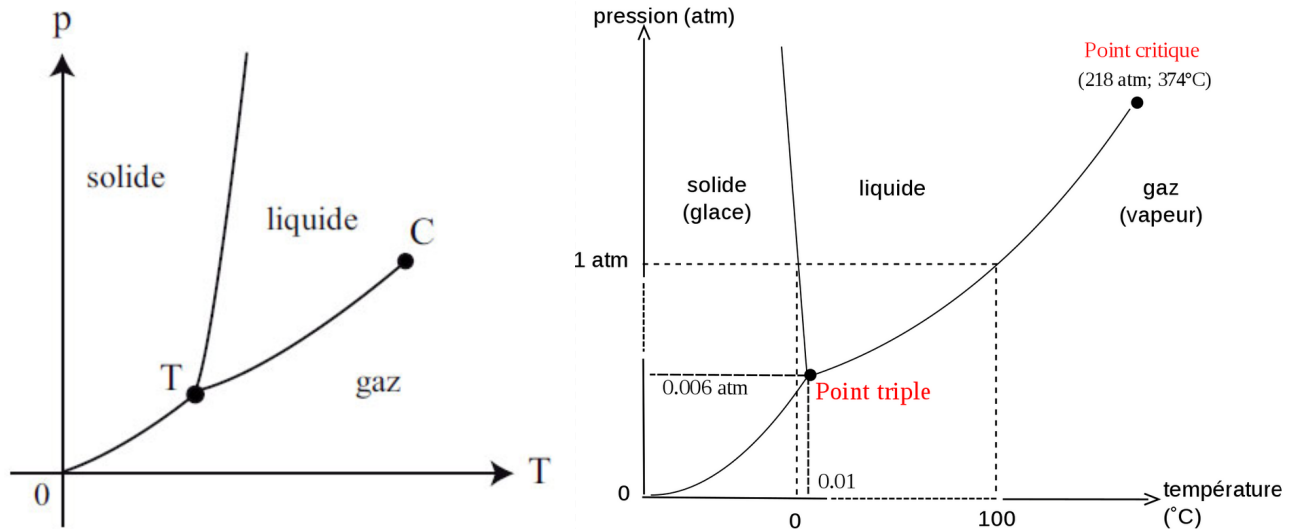
$$\eta = -\frac{W}{Q_c} < 1, \quad \text{COP}_{pac} = -\frac{Q_c}{W} > 1 \quad \text{et} \quad \text{COP}_{frigo} = \frac{Q_f}{W} > 1$$

#### Remarques :

- ① Théorème de Carnot : Le rendement ou l'efficacité d'une machine thermique réelle ditherme est inférieur à celui d'une machine thermique ditherme réversible, appelé rendement ou efficacité de Carnot.
- ② Le travail reçu par une machine est l'opposé de l'aire algébrique du cycle dans le diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ). Le cycle est donc moteur s'il est parcouru dans le sens horaire. Il est résistant s'il est parcouru dans le sens trigonométrique.

## 5 - Changements d'état

★ **Diagramme de phase d'un corps pur à l'équilibre** : à gauche, le cas général, à droite le cas particulier de l'eau.



Les points particuliers sont le point triple  $T$  et le point critique  $C$ .

### ★ Changement d'état

Pour un changement d'état de la phase 1 vers la phase 2 à la température  $T_{trans}$ , on définit les enthalpie et entropie massique de changement d'état par :

$$\Delta_{12}h(T_{trans}) = h_2(T_{trans}) - h_1(T_{trans}) \quad \text{et} \quad \Delta_{12}s(T_{trans}) = s_2(T_{trans}) - s_1(T_{trans})$$

avec :

$$\Delta_{12}s(T_{trans}) = \frac{\Delta_{12}h(T_{trans})}{T_{trans}}$$

### ★ Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur

Le point  $L$  est sur la courbe d'ébullition, le point  $V$  sur la courbe de rosée.

Le point  $M$  correspond à un mélange liquide-vapeur. Pour déterminer sa composition (la fraction massique en vapeur, appelée aussi titre), on utilise :

$$x_v = \frac{ML}{VL} = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L}$$

Par extensivité de l'enthalpie (par exemple), on sait alors que l'enthalpie massique de ce système diphasé vaut :

$$h_M = x_V h_V + (1 - x_V) h_L$$

