

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE

EXPRESSIONS DIFFERENTIELLES DU PREMIER ET SECOND PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

1-Généralités :

1-1 Les trois échelles de longueurs :

Echelle macroscopique : c'est notre échelle , ordre de grandeur 1m , la matière paraît continue à cette échelle .

Echelle microscopique : c'est celle des particules élémentaires du système , ordre de grandeur 10^{-10} m , la matière est discontinue à cette échelle .

Echelle mésoscopique : échelle intermédiaire , très petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique . Un volume de taille mésoscopique contient un très grand nombre de particules , à cette échelle la matière apparaît encore comme continue .

1-2 Système Thermodynamique :

Tout système comportant un très grand nombre de particules microscopiques .

Système fermé : pas d'échange de matière avec l'extérieur , peut échanger d'énergie avec l'extérieur .

Système ouvert : peut échanger matière et énergie avec le milieu extérieur .

Système isolé : **sans** échange avec l'extérieur .

1-3 Grandeurs d'état

→ Définitions :

Les grandeurs physiques qui décrivent l'état d'un système thermodynamique sont appelées **grandeurs d'état**.

On distingue

- **les grandeurs extensives** : proportionnelles à la masse (ou de façon équivalente à la quantité de matière), elles caractérisent l'ensemble du système (par ex. n , V , H , S , etc.)

- **les grandeurs intensives** : indépendantes de la masse, elles peuvent être définies localement, c'est-à-dire en tout point du système (par ex. P , T , masse volumique ρ , etc.)

Seul un petit nombre de grandeurs d'état indépendantes, qu'on appelle alors **variables d'état**, suffit à caractériser complètement le système.

Les autres grandeurs d'état qui s'en déduisent sont appelées **fonctions d'état**.

Une fonction d'état ne dépend que de l'état actuel du système (via les variables d'état), ce qui sous-entend qu'elle ne dépend pas du tout de la façon dont le système a été amené dans cet état, ni de l'historique des états par lesquels le système est passé.

En pratique, cela permet de calculer les variations des fonctions d'état en raisonnant sur des transformations fictives, qui n'ont de commun avec la transformation réelle que l'état initial et l'état final ... et donc les mêmes variations de fonctions d'état.

Exemple : Pour étudier la fonte d'un glaçon dans un calorimètre, TP que vous avez certainement fait l'an dernier, on raisonne comme si d'abord tout le glaçon fondait en restant à 0°C puis ensuite tout le liquide issu de la fonte du glaçon se réchauffait jusqu'à la température finale et enfin toute l'eau initialement présente dans le calorimètre se refroidissait ... alors qu'en réalité tous les phénomènes ont évidemment lieu simultanément. Pourtant, comme l'état initial et l'état final de la transformation fictive sont les mêmes que ceux de la transformation réelle alors les variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS sont les mêmes également, ce qui permet de les exprimer simplement.

→ Équation d'état :

On appelle équation d'état (thermoélastique) une relation entre les grandeurs d'état thermoélastiques qui caractérise certains systèmes.

Exemple : la célèbre équation d'état d'un gaz parfait $P V = nRT$.

Lorsqu'il existe une équation d'état, alors l'une des grandeurs thermoélastiques devient une fonction d'état, puisqu'elle peut se déduire des trois autres via l'équation d'état. Les équations d'état sont généralement issues d'observations expérimentales ou de modélisations de type physique statistique.

→ Équilibre thermodynamique :

Un système est à l'équilibre thermodynamique si toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps en l'absence de tout transfert avec l'extérieur ce qui implique l'équilibre thermique (la température est la même en tout point du système et est la même que celle du milieu extérieur), l'équilibre mécanique, l'équilibre de diffusion et l'équilibre chimique.

1-4 Transformations thermodynamiques d'un système :

On appelle transformation thermodynamique l'évolution d'un système d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final sous l'effet d'une modification des contraintes extérieures qui lui sont imposées.

Au cours d'une transformation, certaines variables d'état et/ou fonctions d'état du système varient, mais pas nécessairement toutes, d'où le vocabulaire suivant.

Caractéristiques du système : Une transformation est dite iso-quelque chose quand une grandeur d'état du système est constante tout au long de la transformation.

- isotherme : $T = \text{cte}$
- isobare : $P = \text{cte}$
- isochore : $V = \text{cte}$
- isoénergétique : $U = \text{cte}$
- isenthalpique : $H = \text{cte}$
- isentropique : $S = \text{cte}$

Caractéristiques de l'extérieur : Une transformation est dite mono-quelque chose quand un paramètre extérieur est constant tout au long de la transformation.

- monotherme : $T_{\text{ext}} = \text{cte}$
- monobare : $P_{\text{ext}} = \text{cte}$

Caractéristiques des échanges :

- adiabatique : aucun transfert thermique.
- réversible : aucune création d'entropie, c'est une suite continue d'états d'équilibre du système le milieu extérieur étant en permanence en équilibre avec le système .

Attention ! Une transformation adiabatique ne peut en général pas être isotherme, et réciproquement.

De même, la température du système peut varier même s'il ne reçoit pas de transfert thermique : c'est le cas lors d'une compression ou d'une détente adiabatique.

Caractéristiques des parois du système :

- paroi calorifugée ou athermane : empêche les transferts thermiques.
- paroi diatherme ou diathermane : permet les transferts thermiques.

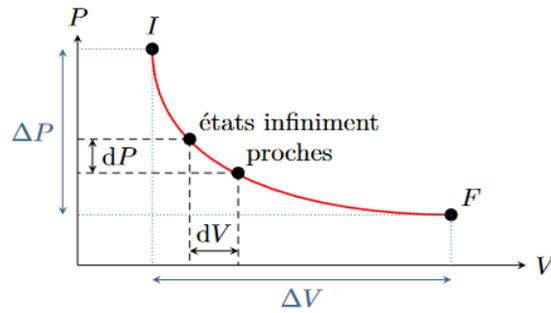
Etats initial et final :

- Transformation fermée ou cyclique : états initial et final identiques .
- Transformation ouverte: états initial et final différents
- Une transformation est dite infinitésimale lorsque les états initial et final sont infiniment proches.

Une transformation qui n'est pas infinitésimale est qualifiée de transformation finie.

Au cours d'une transformation infinitésimale, les variations des grandeurs d'état du système sont elles aussi infinitésimales, voir ci-contre pour une illustration dans le diagramme de Watt.

Pour indiquer que la transformation est infinitésimale, ces variations sont notées dT , dP , dU , etc. avec le symbole d de la différentielle qui remplace le symbole Δ



Remarque : Modélisations usuelles

Transformations rapides : les transferts thermiques sont des phénomènes lents, l'équilibre thermique est donc (presque) toujours atteint après l'équilibre mécanique.

Une transformation rapide ou brutale peut généralement être modélisée par une adiabatique.

Transformation à l'air libre : l'air se comporte comme un thermostat qui conserve une pression constante. Une transformation à l'air libre peut généralement être modélisée par une monotherme et monobare

2- Propriétés thermoélastiques des gaz :

2-1 Généralités :

Equation d'état : $f(P, V, T) = 0$.

Diagramme d'Amagat :

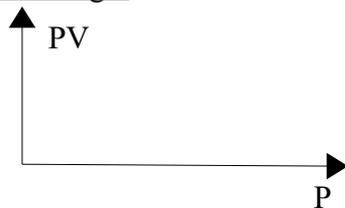


Diagramme de Clapeyron :



Diagramme entropique :



2-2 Equation d'état des gaz parfaits :

Pour n moles de gaz parfaits : $PV = n RT$

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad M = \text{masse molaire}$$

$$P = \frac{\rho}{M} RT \quad \rho = \text{masse volumique}$$

Pour l'unité de masse : $Pv = \frac{RT}{M}$ $v =$ volume massique .

Remarque : les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits lorsque leur pression tend vers 0 .

Pour un mélange de gaz parfaits : $P = \sum_i P_i$

P_i étant la pression partielle du gaz i vérifie $P_i V = n_i RT$ n_i nombre de mole de gaz i

3-Premier principe :

3-1 Travail des forces de pression :

Transformation irréversible :

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

Pour une transformation monobare : $W_{AB} = -P_{ext} \Delta V$

Transformation réversible : à tout moment la pression extérieure est égale à la pression du gaz

$$\delta W = -P dV$$

$$W_{AB} = \int_A^B -P dV \quad \text{travail reçu par le gaz quand il passe d'un état A à un état B .}$$

Remarque 1: lorsque le système est soumis à des actions mécaniques autres que les actions mécaniques de pression le calcul du travail se fait avec les relations de mécanique

$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l}$ les relations précédentes peuvent être utilisées en prenant pour P_{ext} l'ensemble des forces par unité de surface s'exerçant sur le système étudié .

Remarque 2 : Pour une transformation quasistatique (suite d'état d'équilibres mécaniques) le travail des forces de pression = - aire sous la courbe décrivant la transformation subie par le gaz dans un diagramme (P , V) .

3-2 Thermostat (ou source de chaleur) :

Un thermostat est un système thermodynamique pouvant transférer n'importe qu'elle quantité d'énergie thermique sans que sa température ne varie (sa capacité thermique tend vers l'infini) . Les transformations que subit un thermostat sont toujours isothermes .

3-3 Premier principe :

Energie interne d'un système : fonction d'état extensive , elle comprend la valeur moyenne de l'énergie cinétique des particules microscopiques et de l'énergie potentielle d'interaction de ces particules .

Energie d'un système thermodynamique : c'est la somme de son énergie interne U , de son énergie cinétique macroscopique E_c dans le référentiel d'étude , son énergie potentielle d'interaction avec un système extérieur . $E = U + E_c + E_p$

Enoncé :

Au cours d'une transformation quelconque , l'énergie E d'un système fermé varie de $\Delta E = W + Q$

W travail **reçu** par le système (hors actions mécaniques conservatives)

Q transfert thermique (ou énergie thermique) **reçu** par le système

Dans la plupart des application il n'y a pas de variation d'énergie potentielle alors $\Delta U + \Delta E_c = W + Q$

Enthalpie :

$H = U + PV$ fonction d'état extensive . H et U s'expriment en J .

3-4 Energie interne et enthalpie d'un gaz parfait :

1ère loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température .

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad C_v \text{ étant la capacité thermique à volume constant (ou isochore) } [C_v] = J.K^{-1}$$

On peut introduire selon les besoins d'autres capacité thermiques à volume constant :

Capacité thermique massique à volume constant : c_v

$$C_v = m c_v \quad [c_v] = J.K^{-1}.kg^{-1}$$

Capacité thermique molaire à volume constant C_{mv} :

$$C_v = n C_{mv} \quad [C_{mv}] = J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$C_{mv} = M c_v$$

Pour un gaz parfait monoatomique $C_{mv} = \frac{3}{2} R$ pour n moles de gaz parfait monoatomique $U = \frac{3}{2} n RT$

Pour un gaz parfait diatomique $C_{mv} = \frac{5}{2} R$ pour n moles de gaz parfait monoatomique $U = \frac{5}{2} n RT$

Remarque : pour une transformation à volume constant d'un système soumis uniquement aux actions mécaniques de pression $\Delta U = Q_v$

2ème loi de Joule : l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température .

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad C_p \text{ étant la capacité thermique à pression constante (ou isobare) } [C_p] = J.K^{-1}$$

On peut introduire selon les besoins d'autres capacité thermiques à pression constante :

Capacité thermique massique à pression constante : c_p

$$C_p = m c_p \quad [c_p] = J.K^{-1}.kg^{-1}$$

Capacité thermique molaire à pression constante C_{mP}

$$C_p = n C_{mP} \quad [C_{mP}] = J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$C_{mP} = M c_p$$

Pour un gaz parfait monoatomique $C_{mP} = \frac{5}{2} R$ pour n moles de gaz parfait monoatomique $H = \frac{5}{2} n RT$

Pour un gaz parfait diatomique $C_{mP} = \frac{7}{2} R$ pour n moles de gaz parfait monoatomique $H = \frac{7}{2} n RT$

Relations de Mayer :

$$dH = dU + d(PV) = dU + n R dT$$

Pour un gaz parfait $C_p - C_v = nR$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

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

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

$$C_{mv} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_{mP} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$c_v = \frac{R}{M(\gamma - 1)}$$

$$c_p = \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)}$$

Remarque : pour une transformation à pression constante d'un système soumis uniquement aux actions mécaniques de pression $\Delta H = Q_p$

3-5 Energie interne et enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible :

$$C_p = C_v = C \quad \text{d'où} \quad \Delta U = \Delta H = C \Delta T$$

Quelques valeurs numériques de capacités thermiques massiques :

eau liquide : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ (valeur élevée)

éthanol : $c_{eth} = 2,46 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

glace : $c_{glace} = 2,06 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

cuiivre : $c_{Cu} = 0,385 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

4-Second principe :

Enoncé :

L'évolution d'un système fermé est reliée à la fonction d'état extensive l'entropie S . Sa variation entre deux états du système est telle que $\Delta S = S_e + S_{créée}$

S_e est l'entropie d'échange $S_e = \sum \frac{Q_i}{T_{si}}$ Q_i = énergie thermique reçue par le système de la part d'un thermostat de température T_{si} .

$S_{créée}$ est la création d'entropie $S_{créée} \geq 0$, $S_{créée} = 0$ pour une transformation réversible ,
 $S_{créée} > 0$ pour une transformation irréversible .

Interprétation microscopique de l'entropie :

L'entropie S d'un système est une fonction d'état extensive qui quantifie (« qui compte ») le nombre d'états microscopiques accessibles au système (c'est-à-dire positions et vitesses des molécules) qui soient compatibles avec son état macroscopique (c'est-à-dire ses variables d'état). Elle est d'autant plus élevée que ce nombre est élevé.

Pour un système isolé à l'équilibre thermodynamique, $S = k_B \ln \Omega$ où Ω est le nombre de microétats accessibles, et $k_B = \frac{R}{N_A}$ la constante de Boltzmann.

Qualitativement :

→ si le volume V augmente, alors il y a davantage de positions accessibles aux molécules donc S est toujours une fonction croissante de V .

→ si la température T augmente, alors il y a plus d'agitation thermique, c'est-à-dire davantage de vitesses accessibles aux molécules, donc S est toujours une fonction croissante de T .

→ si la pression P augmente, aucune interprétation systématique n'est possible et il n'y a pas de dépendance universelle de l'entropie vis-à-vis de la pression .

Système isolé :

$$S_e = 0, \Delta S = S_{créée} \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé ne peut que croître au cours d'une transformation .

L'état d'équilibre d'un système isolé est celui où son entropie est maximale .

Transformation adiabatique réversible : l'entropie reste constante : transformation isentropique .

Variation d'entropie d'un gaz parfait entre un état 1 (P_1, V_1, T_1) et un état 2 (P_2, V_2, T_2) :

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

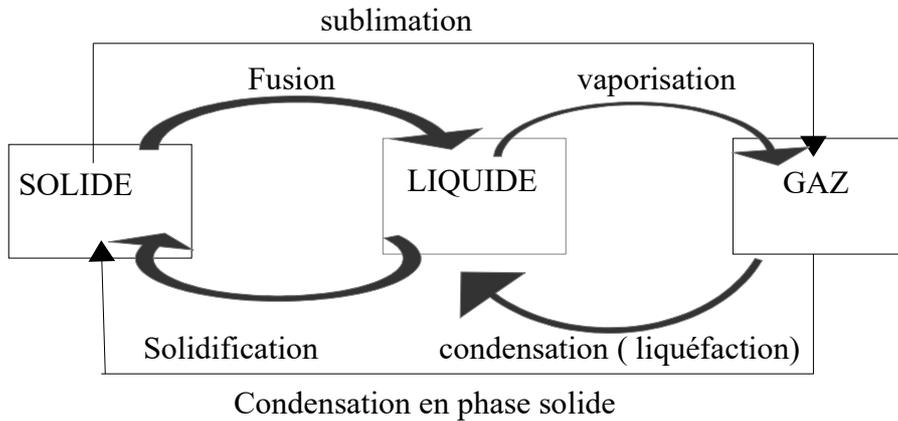
Pour une transformation adiabatique réversible on retrouve la relation de Laplace :

$$PV^\gamma = cste \quad T V^{(\gamma-1)} = cste \quad T^\gamma P^{(1-\gamma)} = cste$$

Variation d'entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible :

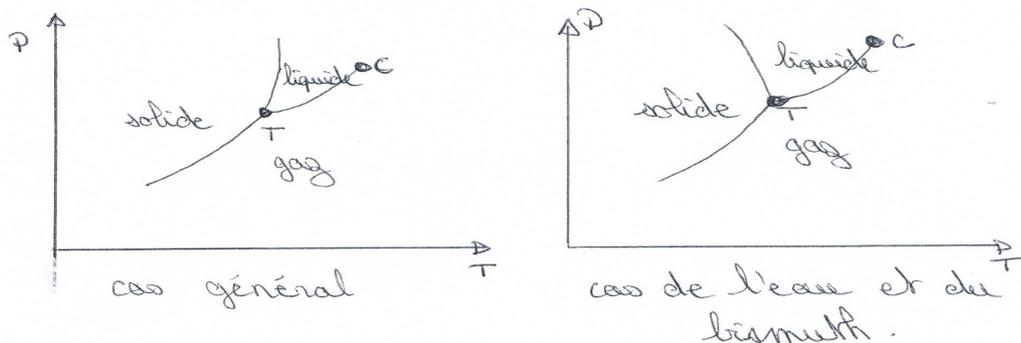
$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

5- Equilibre d'un corps pur sous plusieurs phases :



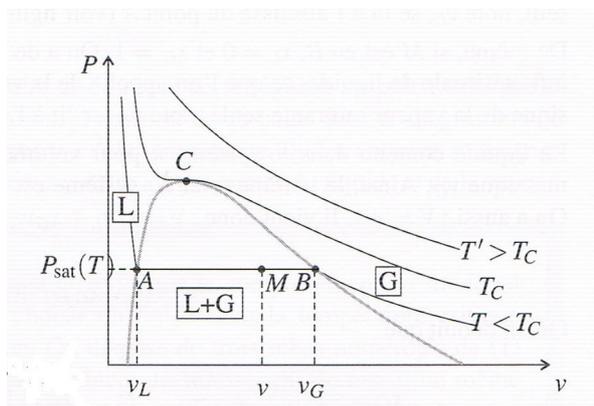
5-1 Diagramme d'équilibre :

Diagramme pression – température :



T : point triple , coexistence des trois phases , caractéristique pour chaque corps pur
 ex eau : $P_T=611 Pa$ $T_T=273,16 K$

Diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide vapeur :



v = volume massique du système

La courbe en cloche s'appelle **courbe de saturation** . La partie de la courbe de saturation située à gauche de C est appelée courbe d'ébullition . La partie de la courbe de saturation située à droite de C est appelée courbe de rosée .

C : point critique au delà de ce point il n'y a plus de différence entre les propriétés du liquide et de la vapeur .

Remarque : stockage des fluides :

Lorsque l'on souhaite stocker un fluide il est important que son volume massique soit supérieur au volume massique critique afin qu'une augmentation de température (à v constante) ne provoque pas une forte augmentation de pression (isothermes beaucoup plus pentues à gauche du point critique) .

Pour T donnée, l'ébullition se fait à pression constante = pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$.
 Pour P donnée, l'ébullition se fait à température constante = température d'ébullition $T_{eb}(P)$

Pour caractériser la composition d'un mélange liquide vapeur (point M), on introduit les fractions massiques en vapeur x_G et en liquide x_l .

$$x_G = \frac{m_G}{m_G + m_l} \quad \text{et} \quad x_l = \frac{m_l}{m_G + m_l} \quad x_G + x_l = 1$$

En A $x_l = 1, x_G = 0$, en B $x_l = 0, x_G = 1$

Le volume massique au point M vaut $v = x_G v_G + (1 - x_G) v_l$

v_l = volume massique du liquide saturant seul .

v_G = volume massique de la vapeur saturante seule .

A partir du diagramme de clapeyron , on peut calculer la fraction massique en un point M d'un mélange liquide vapeur à partir de la connaissance des volumes massiques à la température T de changement d'état

$$x_G = \frac{AM}{AB} = \frac{v - v_l}{v_G - v_l} \quad \text{th des moments chimiques de même} \quad x_l = 1 - x_G = \frac{BM}{AB} = \frac{v_G - v}{v_G - v_l}$$

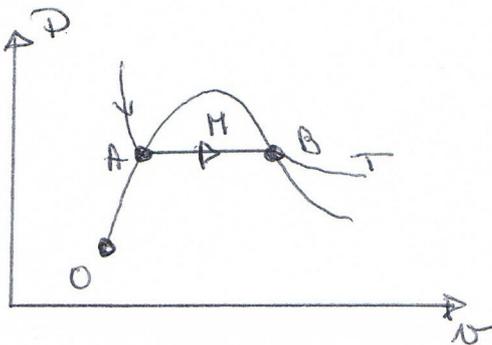
5-2 Les autres fonctions d'état :

Enthalpie massique de changement d'état : chaleur latente massique de changement d'état .

L'enthalpie massique de vaporisation est la variation d'enthalpie au cours de la vaporisation à pression et à température constante d'un kilogramme de liquide . On la note l_v ou h_v .

Variation d'enthalpie et d'entropie Pour une masse m les variations d'enthalpie sont :

$$l_v(T) = \Delta h_{A-B} = h_B - h_A > 0$$



De même on introduit les enthalpies massiques ou chaleurs latentes massiques de fusion et de sublimation

Variation d'enthalpie et d'entropie

Pour une masse m les variations d'enthalpie sont :

Pour une vaporisation : $\Delta H = m l_v(t)$

Pour une liquéfaction : $\Delta H = -m l_v(t)$

Le changement d'état étant réversible et à température constante :

Pour une vaporisation : $\Delta S = \frac{m l_v(T)}{T}$

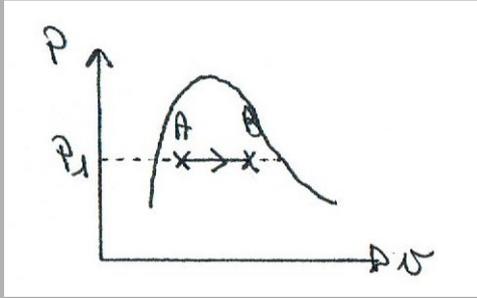
Pour une liquéfaction : $\Delta S = \frac{-m l_v(T)}{T}$

S'il y a vaporisation seulement d'une fraction massique x_G de la masse m , entre A et M par exemple :

$$\Delta H = H_M - H_A = m x_G l_v(T)$$

$$\Delta S = S_M - S_A = \frac{m x_G l_v(T)}{T}$$

Passage d'un état A à un état B : les formules ci-dessous (à bien connaître) englobent les précédentes et sont donc utilisables dans tous les cas de figure lors d'un changement d'état total ou partiel .



Soient x_A et x_B les fractions massiques en vapeur aux points A et B .

$$\Delta h_{AB} = (x_B - x_A) l_v(T) \quad \text{et} \quad \Delta s_{AB} = \frac{\Delta h_{AB}}{T} = (x_B - x_A) \frac{l_v(T)}{T}$$

T étant la température de changement d'état .

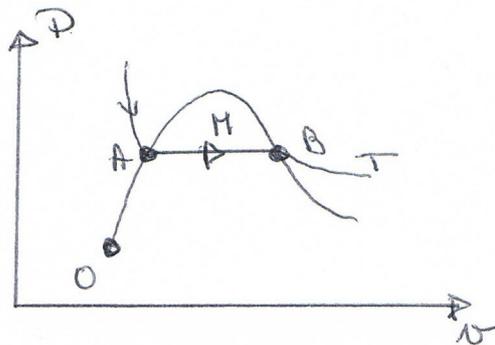
5-3 Capacité thermique du liquide saturant seul :

Liquide saturant seul : point représentatif sur la courbe d'ébullition .

c = capacité thermique massique du liquide saturant seul .

$\Delta H = m c (T_A - T_O) = \Delta U$ pour une variation $T_A - T_O$ de température le long de la courbe d'ébullition

5-4 Calcul de l'enthalpie et de l'entropie en un point du mélange :



Pour calculer l'enthalpie en M on part d'un point de référence O sur la courbe d'ébullition et on considère le chemin O -> A puis A -> M .

Pour une masse m :

Variation d'enthalpie : $\Delta H = m c (T_A - T_O) + m x_G l_v(T_A)$

Variation d'entropie : $\Delta S = m c \ln\left(\frac{T_A}{T_O}\right) + m x_G \frac{l_v(T_A)}{T_A}$

5-5 Expressions des fonctions d'état à partir des grandeurs tabulées :

Pour calculer les enthalpies et entropies d'un système liquide vapeur on dispose également de grandeurs tabulées : les enthalpies et entropies massiques du liquide saturant h_l et de la vapeur saturante h_G de la vapeur saturante à la température de changement d'état (ces valeurs dépendent de la température de changement d'état) . En un système liquide vapeur de fraction massique en vapeur x_G

$$H = m (x_G h_G + (1 - x_G) h_l)$$

$$S = m (x_G s_G + (1 - x_G) s_l)$$

Remarque 1 :

Lorsqu'on connaît l'enthalpie massique h (ou l'entropie massique ou le volume massique) d'un système à une température T et les grandeurs massiques relatives au liquide saturant et à la vapeur saturante à T alors on connaît l'état du système .

Si $h < h_l$ (ou $s < s_l$ ou $v < v_l$) le système est totalement liquide .

Si $h_l < h < h_v$ (ou $s_l < s < s_v$ ou $v_l < v < v_v$) le système est à l'équilibre liquide vapeur

Si $h > h_v$ (ou $s > s_v$ ou $v > v_v$) le système est totalement sous forme vapeur

Remarque 2 :

Le théorème des moments chimiques peut également s'exprimer à partir des enthalpies ou entropie massiques :

$$x = \frac{h - h_l(T)}{h_v(T) - h_l(T)}$$

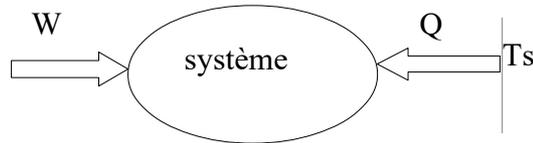
$$x = \frac{s - s_l(T)}{s_v(T) - s_l(T)}$$

6- Machines thermiques :

Permettent une conversion énergie thermique – énergie non thermique .

Le système (en général un fluide) décrit un cycle au cours duquel il échange de l'énergie thermique avec une ou plusieurs sources (ou thermostat) .

6-1 Cycle monotherme :



Le système reçoit un travail W , de l'énergie thermique Q de la part d'une source à la température T_s . L'ensemble système et source est thermiquement isolé .

Au cours d'un cycle , pour le système :

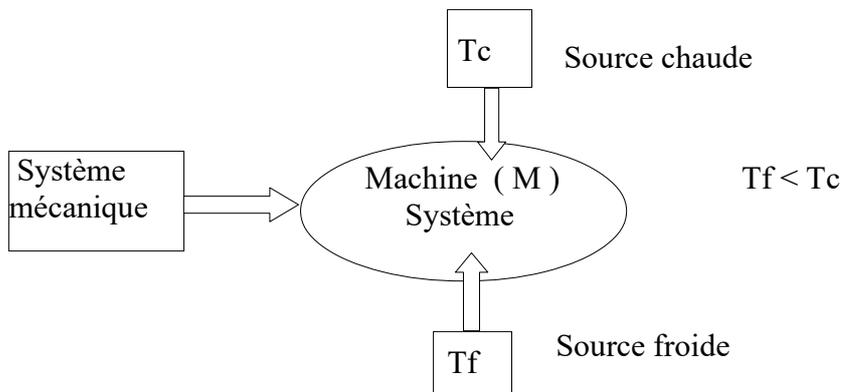
$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \Delta S = S_{crée} + \frac{Q}{T_s} = 0$$

$$S_{crée} \geq 0 \quad Q \leq 0 \quad W \geq 0$$

Le système reçoit de l'énergie mécanique et fournit de l'énergie thermique à l'extérieur . Un cycle monotherme ne peut être moteur .

6-2 Cycle ditherme :

Machine thermique en contact avec deux sources .



La machine décrit un ou plusieurs cycles :

$$\Delta U_M = 0 = W + Q_C + Q_f$$

$$\Delta S_M = 0 = S_{crée} + \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_f}{T_f}$$

$$S_{crée} \geq 0$$

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

inégalité de Clausius

Remarque :

- Pour N sources $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$
- Dans le cas où les cycles sont réversibles l'inégalité de Clausius devient une égalité .
- Cette inégalité est valable uniquement pour des thermostats parfaits c'est à dire évoluant à température constante .

a- Moteur thermique :

La machine fournit du travail mécanique à l'extérieur $W < 0$

$$\Delta U_M = 0 \quad -W = Q_C + Q_f > 0$$

$$\Delta S_M = 0 \quad \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_C}{T_C} \leq 0 \quad \text{or} \quad \frac{-Q_f}{T_f} - \frac{Q_C}{T_C} < 0$$

En additionnant les deux inégalités on obtient $Q_C \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_f} \right) < 0$

$$T_f < T_C \quad \text{d'où} \quad Q_C > 0 \quad \text{d'après l'inégalité de Clausius} \quad Q_f < 0$$

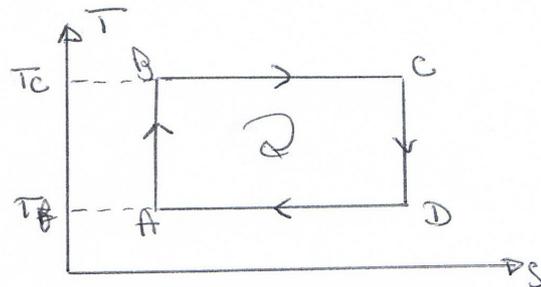
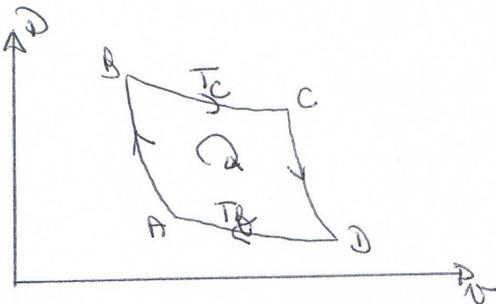
La machine prélève de l'énergie thermique à la source chaude , fournit du travail mécanique et de l'énergie thermique à la source froide .

Rendement : $\rho = \frac{\text{ce que l'on veut}}{\text{ce que cela coûte}}$

$$\rho = \frac{|W|}{|Q_C|} = \frac{-W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_f}{Q_C}$$

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad \frac{-Q_C}{T_C} \geq \frac{Q_f}{T_f} \quad \frac{Q_f}{Q_C} \leq -\frac{T_f}{T_C} \quad \text{d'où} \quad \rho \leq 1 - \frac{T_f}{T_C}$$

Le rendement est maximum quand le moteur décrit un cycle de Carnot réversible .



AB : compression isentropique (adiabatique réversible)

BC : détente isotherme réversible Tc

CD : détente isentropique

DA : compression isotherme Tf

$$W = - \oint_{\text{cycle}} P dV$$

b- Machine frigorifique ou pompe à chaleur :

On fournit du travail à une machine pour effectuer un transfert thermique dans le sens opposé au sens spontané c'est à dire de la source froide vers la source chaude .

$$W > 0 \quad Q_C + Q_F < 0 \quad \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

Ces relations seront vérifiées lorsque $Q_C < 0$ et $Q_F > 0$ c'est dire lors d'une transfert source froide vers source chaude .

- Machine frigorifique :

Source froide : l'intérieur du réfrigérateur contenant les denrées à maintenir au froid .

Source chaude : pièce contenant le réfrigérateur .

Le but étant de prélever de l'énergie à la source froide , on définit l'efficacité .

$$e = \left| \frac{Q_F}{W} \right| \quad \boxed{e = \frac{Q_F}{W}} \quad \text{avec } W > 0 \text{ et } Q_F > 0$$

$$W = -Q_F - Q_C$$

$$e = \frac{-Q_F}{Q_F + Q_C} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_C}{Q_F}}$$

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{Q_C}{Q_F} \leq \frac{-T_C}{T_F} \quad e \leq \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

L'efficacité est maximale pour un cycle réversible .7

Exemple : systèmes à condensation .

• **Pompe à chaleur :**

Source chaude : habitation à chauffer ($Q_C < 0$) .

Source froide : air extérieur ou grande quantité d'eau (lac) .

Le but est de fournir de l'énergie thermique à la source chaude .

$$\boxed{e = \left| \frac{Q_C}{W} \right| = \frac{-Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_C + Q_F} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}}} \quad 1 + \frac{Q_F}{Q_C} \geq 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

$$e \leq \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C}} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

7- Formulation des premier et second principes pour une transformation élémentaire :

Une transformation finie peut-être découpée en une suite continue d'évolution infinitésimale .

7-1 Premier principe :

Enoncé :

Pour une transformation inifinitésimale entre t et t+dt , d'un système fermé , le premier principe s'écrit :

$$\boxed{dE_m + dU = dE_C + dE_p + dU = \delta W + \delta Q}$$

dE_m est la variation élémentaire d'énergie mécanique .

dU est la variation élémentaire d'énergie interne .

δW est le travail élémentaire reçu algébriquement par le système au cours de la transformation élémentaire .

δQ est l'énergie thermique élémentaire reçue algébriquement par le système au cours de la transformation élémentaire .

Attention aux notations :

dE_m et dU sont des variations de fonctions entre t et t+dt alors que δW et δQ ne sont pas des variations de fonctions mais des petites quantités de travail et d'énergie thermique reçus .

Variation élémentaire d'énergie interne :

Pour un gaz parfait : $\boxed{dU = C_v dT}$

Pour une phase condensée : $\boxed{dU = C dT}$

Variation élémentaire d'enthalpie :

$$dH = dU + d(PV)$$

Pour un gaz parfait : $\boxed{dH = C_p dT}$

Pour une phase condensée : $dH = C dT$

7-2 Second principe :

L'évolution d'un système est reliée à la fonction d'état extensive entropie S qui varie lors d'une transformation infinitésimale de :

$$dS = \delta S_e + \delta S_{créée}$$

δS_e est liée aux échanges entre le système et le milieu extérieur : entropie d'échange .

$\delta S_{créée}$ est liée aux modifications internes du système : création d'entropie .

$\delta S_{créée} > 0$ pour un processus irréversible

$\delta S_{créée} = 0$ pour un processus réversible

- Transformation réversible :

$$\delta S_{créée} = 0 \quad dS = \delta S_e = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad T = \text{température du système}$$

- Transformation irréversible :

$$\delta S_{créée} > 0 \quad \delta S_e = \sum \frac{\delta Q_i}{T_{si}}$$

δQ_i = énergie thermique reçue par le système de la part d'un thermostat de température T_{si} .

7-3 Identités thermodynamiques , calculs de variations d'entropie :

H , S et U étant des fonctions d'état , pour calculer leurs variations entre un état initial et un état final , on peut imaginer un chemin réversible fictif partant du même état initial et aboutissant au même état final .

Calcul de variations d'entropie :

→ Gaz parfait passant d'un état 1 à un état 2 :

Remarque: les expressions différentielles de dS permettent de retrouver la loi de Laplace

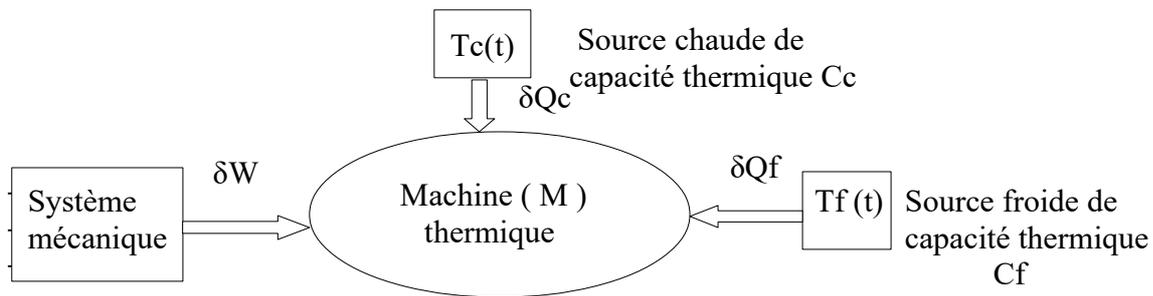
Phase condensée incompressible et indilatable :

Le volume massique d'une telle entité étant négligeable devant celui d'un gaz , les identités thermodynamiques deviennent :

$$dU = dH = C dT \quad \text{d'où} \quad \Delta S = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

7-4 Machine thermique avec sources de températures variables :

Les sources chaudes et froides ont des températures $T_c(t)$ et $T_f(t)$ qui varient au cours du temps .



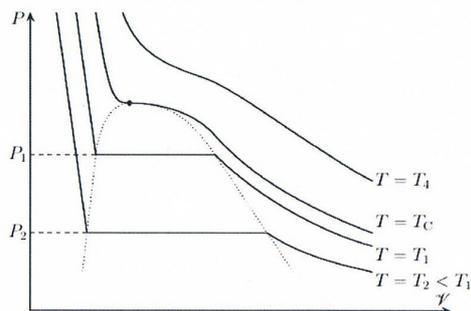
La machine fonctionne selon une série de cycles infinitésimaux .

Lors du cycle ayant lieu entre t et $t+dt$, on peut considérer que les sources ont une température qui reste constante .

En appliquant le premier et second principe à la machine (ou plus exactement au fluide circulant dans la machine) entre t et $t+dt$ on obtient :

Pour résoudre le problème, il faut également appliquer le premier principe, entre t et $t+dt$, à la source chaude qui reçoit l'énergie thermique $-\delta Q_c$ et à la source froide qui reçoit l'énergie thermique $-\delta Q_f$:

7-5 Forme des courbes dans un diagramme de Clapeyron :



Dans le domaine vapeur :

Si on assimile la vapeur sèche à un gaz parfait, on peut écrire :

$$dh = c_p dT \quad ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{M} \frac{dv}{v} \quad M = \text{masse molaire} \quad c_v \text{ et } c_p \text{ capacités thermiques}$$

massiques

Les isobares sont horizontales .

Les isochores sont verticales .

Les isothermes sont des arcs d'hyperbole $P = \frac{RT}{Mv}$ avec T constante

Les isenthalpes sont des isothermes .

Les isentropes (ou isentropiques) sont des arcs d'hyperbole plus pentues que les isothermes

$$P = \frac{cste}{v^\gamma}$$

$$\text{Effectivement } ds = \frac{R}{M(\gamma-1)} \frac{dT}{T} + \frac{R}{M} \frac{dv}{v} \quad \text{or } Pv = \frac{R}{M} RT \quad \text{d'où } \frac{dP}{P} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$$

$$\text{ce qui nous donne } ds = \frac{R}{M(\gamma-1)} \left(\frac{dP}{P} + \frac{dv}{v} \right) + \frac{R}{M} \frac{dv}{v} = \frac{R}{M(\gamma-1)} \left(\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dv}{v} \right)$$

$$\text{sur une isentrope } ds = 0 \quad \text{d'où } \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dv}{v} = 0 \quad \text{soit en intégrant } \ln(Pv^\gamma) = K \quad \text{ou encore}$$

$$Pv^\gamma = cste$$

Dans le domaine liquide :

$$dh = c dT \quad ds = c \frac{dT}{T} \quad c \text{ étant la capacité thermique massique du liquide}$$

Les isobares sont horizontales

Les isochores sont verticales

Les isothermes sont quasi verticales , ce sont des isenthalpes et également des isentropes .