

Introduction

I - Description d'un système thermodynamique

1 - Les différentes échelles

On distingue trois échelles de description de la matière :

- l'échelle **macroscopique** (notre échelle),
- l'échelle **microscopique** (échelle atomique),
- l'échelle **mésoscopique** (échelle intermédiaire, petite par rapport à notre échelle mais grande devant l'échelle microscopique).

Grâce à cette échelle mésoscopique intermédiaire, les propriétés locales macroscopiques de la matière sont vues comme une moyenne (sur un grand nombre) du comportement individuel microscopique des particules.

On appelle **libre parcours moyen** ℓ la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs successifs. Les molécules étant beaucoup plus proches les unes des autres dans un liquide que dans un gaz, le libre parcours moyen sera beaucoup plus élevé dans un gaz que dans un liquide.

Dans un liquide, le libre parcours moyen est de l'ordre de la distance intermoléculaire soit $\ell \simeq 10 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Dans un gaz, aux température et pression usuelles, il est de l'ordre du micromètre $\ell \simeq 1 \mu\text{m}$.

2 - Définitions

Un **système thermodynamique** est un système constitué d'un très grand nombre de particules ($N \# \mathcal{N}_A$) délimité par une surface fermée $\mathcal{S}$, fictive ou réelle dite surface de contrôle.

On distingue 3 types de systèmes :

- ISOLÉ : un système est dit isolé s'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur,
- FERMÉ : un système qui n'échange pas de matière, uniquement de l'énergie

avec l'extérieur,

- OUVERT : un système qui peut échanger matière et énergie.

3 - Variables d'état

Les variables d'état sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système thermodynamique.

Exemples : la masse m , le volume V , la température T , la pression P , la vitesse d'ensemble $\vec{v}_e$, la quantité de matière n .

a) La pression P

Le **pression** d'un système thermodynamique homogène, notée P et exprimée en pascals (Pa) peut être définie comme le rapport de la force $d\vec{F}_M$ exercée par le système sur la surface élémentaire dS_M d'un détecteur qui sert à la mesurer :

$$d\vec{F}_M = P(M) \cdot dS_M \vec{n}$$

avec $\vec{n}$ le vecteur unitaire normale à la surface élémentaire dS_M dirigé du système vers l'extérieur.

Dimension : $[P] = M.L^{-1}.T^{-2}$.

b) La température

La température d'un système homogène notée T et exprimée en kelvins (K) se mesure grâce à un thermomètre. D'un point de vue microscopique elle correspond à l'énergie cinétique des particules (agitation thermique).

c) Variables extensives ou intensives

On distingue deux types de variables d'état : les **variables extensives** qui dépendent de la taille du système et les **variables intensives** qui sont définies localement.

Exemples de variables extensives : la masse m , le volume V , la charge q , la quantité de matière n , ...

Exemples de variables intensives : la pression P , la température T , la masse volumique ρ , ...

Notations : soit X une grandeur extensive,

on note X_m la **grandeur molaire** associée : $X_m = \frac{X}{n}$

et x la **grandeur massique** associée : $x = \frac{X}{m}$

Exemple : soit V le volume, V_m = volume molaire et v = volume massique.

Ordres de grandeur : pour une phase condensée $v_c = \frac{1}{\rho_c} \approx 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$;

pour les gaz $v_g = \frac{1}{\rho_g} \approx 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $V_m = 22,4 \text{ L}$ à 0°C sous une pression de $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

4 - Équilibre thermodynamique

Un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque toutes ses variables d'état demeurent constante au cours du temps et qu'il n'y a pas d'échange macroscopique d'énergie avec le milieu extérieur.

On a :

- **équilibre mécanique** - pression uniforme dans le système et égalité des pressions de part et d'autre d'une paroi mobile ;
- **équilibre thermique** - température uniforme dans le système et égalité des températures de part et d'autre d'une paroi diathermane ;
- **équilibre de diffusion** - concentration homogène, équilibre diphasé spécifique.

Pour un système à l'équilibre thermodynamique les variables d'état sont liées par une relation du type $f(P, T, V, n) = 0$ appelée **équation d'état**.

II - Le gaz parfait

1 - Le modèle du gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant assez bien le comportement des gaz réels à basse pression.

Hypothèses du modèle :

- Les particules qui composent le gaz sont ponctuelles,
- Il n'y a pas d'interaction entre les particules.

a) Approche historique (macroscopique)

Entre le XVII^e et le XIX^e siècle plusieurs lois ont été établies expérimentalement à partir de gaz suffisamment dilués.

Loi de Boyle (1662) : à température constante une même masse de gaz occupe un volume inversement proportionnel à la pression. *Cette loi est aussi appelée loi de Boyle-Mariotte, Mariotte ayant énoncé cette loi 13 ans plus tard après avoir eu connaissance de la loi de Boyle.*

Loi de Charles (1787) : à volume constant, la pression d'une quantité déterminée de gaz est proportionnelle à la température absolue (en Kelvin).

Loi de Gay-Lussac (1808) : à pression constante, le volume occupé par une quantité déterminée de gaz est proportionnel à la température absolue (en Kelvin).

Loi d'Avogadro (1811) : à pression et température constantes, il y a dans le même volume, le même nombre de molécules.

b) Approche microscopique, distribution des vitesses

Définitions

— Le vecteur vitesse moyen est défini par :

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$$

— La valeur moyenne de la norme de la vitesse est définie par :

$$\langle \|\vec{v}\| \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|\vec{v}_i\|$$

— La **vitesse quadratique moyenne**, notée v^* , est définie par

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$$

À propos de la distribution des vitesses d'un système à l'équilibre

- Toutes les vitesses moyennes sont indépendantes du temps lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique.
- La **densité moléculaire** $n^* = \frac{N}{V}$ est **uniforme**.
- La **distribution des vitesses** est **homogène** : deux volumes mésoscopiques distincts possèdent la même distribution des vitesses.
- La **distribution des vitesses** est **isotrope** : pour un gaz macroscopiquement au repos, les différentes directions des vitesses sont équivalentes. Cela signifie que la valeur moyenne du vecteur vitesse d'une molécule est nulle $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$.

2 - Pression cinétique dans un GPM

La pression exercée par le GPM (gaz parfait monoatomique) sur les parois résulte des chocs élastiques des atomes sur ces parois.

On a P la pression au sein d'un GPM, $P = \frac{1}{3} n^* m v^{*2}$ avec n^* densité particulaire (nombre d'atomes par unité de volume), m la masse d'un atome et v^* la vitesse quadratique moyenne des atomes. Connaître la démonstration !

3 - Température cinétique du GPM

On définit la **température cinétique** T d'un gaz parfait monoatomique (GPM) en équilibre thermodynamique comme une mesure de l'énergie cinétique moyenne par atome.

$$\langle E_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$$

avec k_B = constante de Boltzmann = $1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.
 T température cinétique en Kelvin (K).

4 - Équation d'état du GPM

On pose : $R = \mathcal{N}_A \times k_B = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: constante des gaz parfaits.

Équation d'état des gaz parfaits monoatomiques : $PV = nRT$.

5 - Énergie interne du GPM

On appelle énergie interne notée U_{GPM} d'un GPM la somme des énergies cinétiques de ses atomes. On montre que

$$U_{\text{GPM}} = \frac{3}{2} nRT$$

6 - Généralisation aux GP polyatomiques

- Équation d'état :

$$PV = nRT$$

- Énergie interne : elle correspond à la somme des énergies cinétiques de translation des particules, des énergies cinétiques de rotation et des énergies de vibration des molécules.

Première loi de Joule : L'énergie interne d'un GP ne dépend que de sa température : $U_{\text{GP}}(T)$.

III - Modèle idéal des phases condensées

On appelle phases condensées les liquides et les solides.

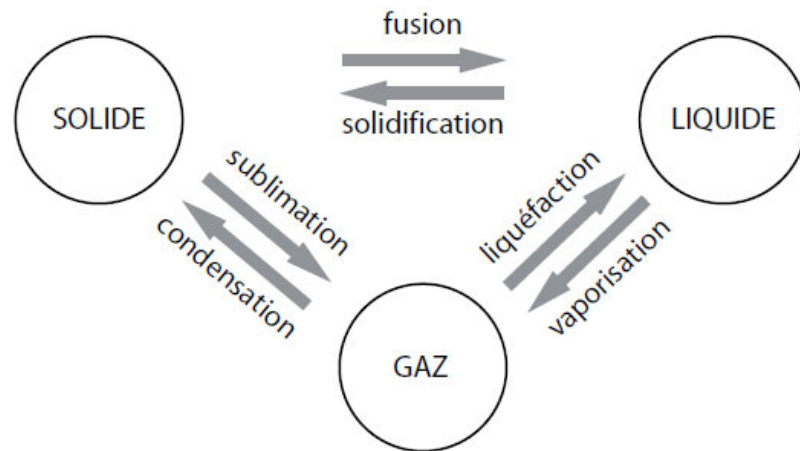
Une phase condensée a pour caractéristique une masse volumique beaucoup plus importante que les gaz. Elle est généralement peu compressible (V presque indépendant de P) et peu dilatable (V presque indépendant de T).

On choisit généralement le modèle d'une phase condensée idéale indilatable et incompressible (PCII) dont l'équation d'état peut s'écrire

$$V = nV_m = \text{cste}$$

IV - Système diphasé

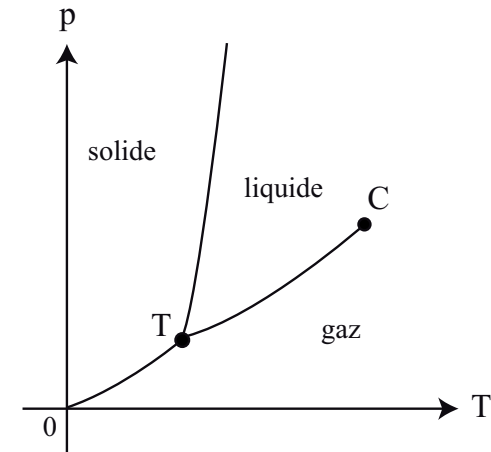
1 - Les diverses transitions de phase



2 - Corps pur en équilibre sous deux phases

a) Diagramme d'équilibre (P, T)

Pour un corps pur donné, on peut tracer le graphe des couples (P, T) correspondant à chaque équilibre.



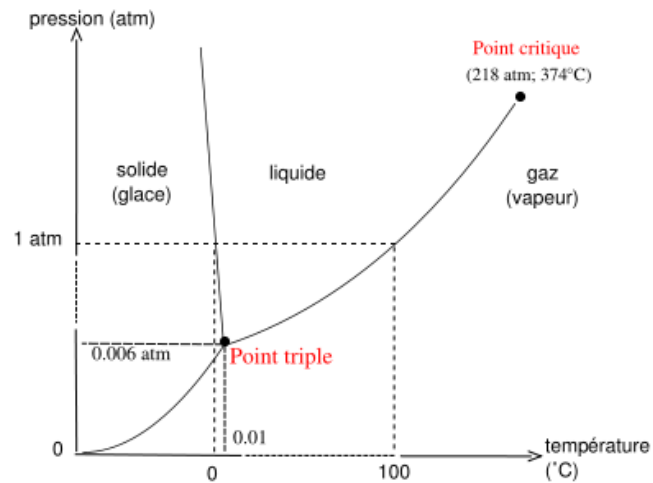
Ce diagramme est constitué de 3 courbes issues du même point T séparant différents domaines (courbes de sublimation, fusion et vaporisation).

Ces 3 courbes correspondent à l'équilibre monovariant du corps pur diphasé et traduisent la relation $P = \Pi(T)$.

Elles séparent des domaines correspondant à l'équilibre divariant du corps pur monophasé.

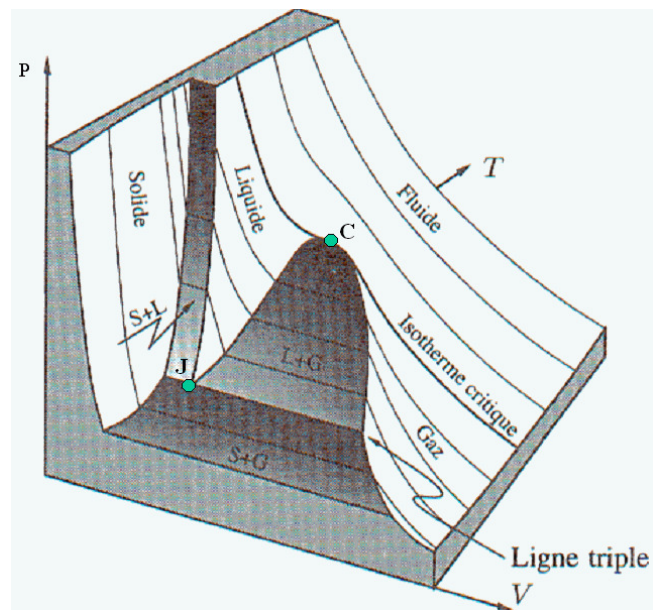
- 3 zones de stabilité : solide (basse température et haute pression) ; gaz (basse pression et haute température) ; liquide (pression et température intermédiaire) ;
- La pression d'équilibre liquide-gaz à la température T est appelée **pression de vapeur saturante** et est notée $P_{\text{sat}}(T)$.
- Le **point triple** est le point du diagramme (P, T) où les trois phases gaz, liquide et solide **coexistent à l'équilibre**.
- Le **point critique** est le point du diagramme (P, T) au-delà duquel le changement d'état liquide-gaz n'est plus visible. Au-delà de ce point, on parle de fluide hypercritique ou supercritique.

Le cas particulier de l'eau :



La courbe de fusion donnant $P(T)$ a une pente négative (exception assez rare !)

b) Équilibre du corps pur



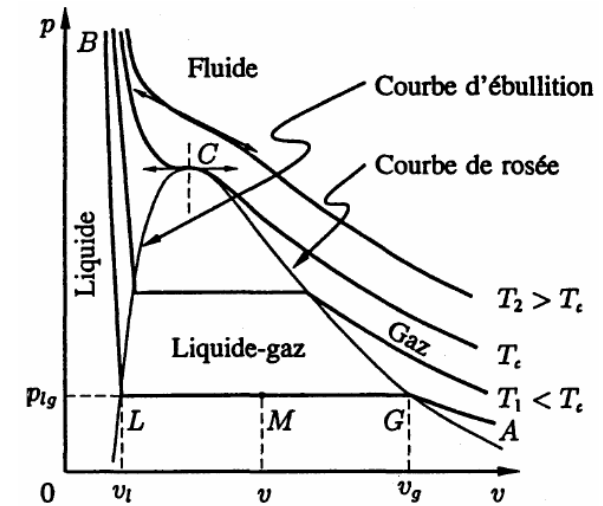
c) Diagramme (P, v) pour l'équilibre liquide-gaz

appelé aussi **diagramme de Clapeyron**.

Isothermes d'Andrews

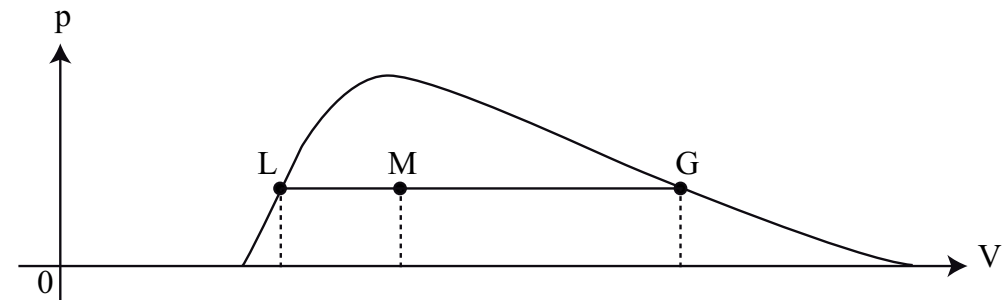
On étudie l'allure des isothermes pour un corps pur donné :

Pour l'équilibre liquide-gaz (l)-(g) :



Théorème des moments

À une température donnée et une pression donnée, les différents états d'équilibre M du corps pur diphasé sont situés sur le segment LG .



Pour un point M appartenant à la zone de changement d'état liquide-gaz, les fractions massiques de liquide x_l et de gaz x_g s'obtiennent graphiquement à partir des points L et G qui limitent le palier de changement d'état par

$$x_l = \frac{MG}{LG} \text{ et } x_g = \frac{LM}{LG}$$

3 - Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'**évaporation de l'eau au niveau de la surface de contact avec l'atmosphère**. L'équilibre n'a pas lieu entre l'eau liquide et la vapeur d'eau seule, mais entre l'eau liquide et la valeur d'eau au sein de l'atmosphère. On utilise alors la pression partielle en vapeur d'eau dans l'atmosphère.

a) Pression partielle

On considère un mélange gazeux contenant une quantité de matière totale de gaz n_{tot} , dont la pression est P_{tot} , contenue dans un volume V et à la température T . Le mélange est constitué de plusieurs constituants A_i ayant une quantité de matière n_i .

• On définit la **fraction molaire** en A_i par :

$$x_i = \frac{\text{quantité de matière de } A_i}{\text{quantité de matière totale de gaz}} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \in [0, 1]$$

• On appelle **pression partielle** d'un constituant A_i d'un mélange gazeux, la **pression P_i qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul l'ensemble du volume offert au mélange**.

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} = x_i P_{\text{tot}} < P_{\text{tot}}$$

b) Phénomène d'évaporation

On considère un mélange d'air et d'eau à une température T où l'eau liquide peut exister. Ce système peut être à l'équilibre sous plusieurs formes selon les valeurs respectives de la pression partielle P_{eau} en eau dans l'atmosphère et de la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$ de l'eau à la température T :

- si $P_{\text{eau}} < P_{\text{sat}}(T)$, alors le système est monophasé : une phase vapeur (mélange {eau vapeur + air}) ;
- si $P_{\text{eau}} = P_{\text{sat}}(T)$, alors le système est diphasé : une phase liquide (eau liquide) et une phase vapeur (mélange {eau vapeur + air}) ;
- si $P_{\text{eau}} > P_{\text{sat}}(T)$, alors le système est diphasé : une phase liquide (eau liquide) et une phase vapeur (air seul).

On considère un **système hors d'équilibre** constitué d'eau liquide et d'un mélange air et vapeur d'eau tel que $P_{\text{eau}} < P_{\text{sat}}(T)$. Le système doit évoluer vers un état d'équilibre, alors de l'**eau liquide passe à l'état vapeur** : on parle d'**évaporation**. L'état d'équilibre final peut prendre 2 formes :

- la pression partielle de l'eau n'atteint jamais $P_{\text{sat}}(T)$ et l'eau liquide s'évapore complètement ;
- la pression partielle de l'eau devient égale à $P_{\text{sat}}(T)$ et l'état final est diphasé.

V - Énergie interne et capacité calorifique

L'énergie interne, notée U d'un système thermodynamique au repos est la somme des énergies des particules qui le composent (énergies cinétiques (translations et rotations), énergie de vibration et énergies potentielles d'interaction entre les particules).

U s'exprime en joules (J).

U est une fonction d'état extensive : à l'équilibre thermodynamique U ne dépend que d'un petit nombre de variables d'état (classiquement $U(T, V)$), et $U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$.

On lui associe l'énergie interne molaire notée U_m et l'énergie interne massique notée u :

$$U = nU_m = mu$$

On définit $\mathcal{C}_V$, la capacité thermique à volume constant :

$$\mathcal{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ en J.K}^{-1}$$

On note $\mathcal{C}_{Vm}$ la capacité thermique molaire à volume constant :

$$\mathcal{C}_{Vm} = \frac{\mathcal{C}_V}{n} \text{ en J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

et c_V la capacité thermique massique à volume constant :

$$c_V = \frac{\mathcal{C}_V}{m} \quad \text{en } \text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

Rappel : un gaz parfait suit la première loi de Joule : U_{GP} ne dépend que de la température. On a alors $\mathcal{C}_V = \left(\frac{\partial U_{\text{GP}}}{\partial T}\right)_V = \frac{dU_{\text{GP}}}{dT}$ ou

$$dU_{\text{GP}} = \mathcal{C}_V dT.$$

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, $\mathcal{C}_V = \left(\frac{\partial U_{\text{PCII}}}{\partial T}\right)_V$ or

$$dU_{\text{PCII}} = \left(\frac{\partial U_{\text{PCII}}}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U_{\text{PCII}}}{\partial V}\right)_T dV$$

avec $dV = 0$, d'où

$$dU_{\text{PCII}} = \mathcal{C}_V dT.$$

En résumé :

Modèle du fluide	Équation d'état	Énergie interne
		Capacité thermique à volume constant
Gaz parfait monoatomique (GPM)	$PV = nRT$	$U_{\text{GPM}} = \frac{3}{2}nRT$ $C_V = \frac{3}{2}nR$
Gaz parfait (GP)	$PV = nRT$	$U_{\text{GP}} = U_{\text{GP}}(T), dU_{\text{GP}} = C_V(T)dT$ avec $C_V \geq \frac{3}{2}nR$
Phase condensée (PCII)	$V = \text{constante}$	$dU_{\text{PCII}} = C_V(T)dT$

Énergie échangée, premier principe

I - Transformations d'un système thermodynamique

1 - Système étudié

On appelle **transformation thermodynamique** le passage d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre, appelé état initial, à un nouvel état d'équilibre, appelé état final.

Lorsqu'on étudie une transformation, il faut toujours bien préciser le système étudié noté Σ . On choisit systématiquement des **systèmes fermés**.

Pour parler d'équilibre thermodynamique, trois conditions doivent être respectées :

- condition d'équilibre mécanique ;
- condition d'équilibre thermique ;
- condition d'équilibre de diffusion.

État initial	Transformation	État final
$\Sigma(P_i, T_i, V_i, n)$	transferts énergétiques	$\Sigma(P_f, T_f, V_f, n)$

2 - Transformations particulières

Une **transformation quasistatique** est constituée d'une succession d'états d'équilibre infiniment voisins. En pratique une transformation quasistatique est infiniment lente (lenteur des échanges thermiques).

Une transformation est dite **réversible** si elle est quasistatique et renversible (le chemin inverse a un sens physique). Cela suppose l'absence de tout phénomène irréversible :

- pas d'inhomogénéités (densité, concentration, température),
- pas de réaction chimique,

- pas de phénomènes dissipatifs (frottements, effet Joule).

Transformation **isochore** - le volume du système est constant au cours de la transformation.

$$V = \text{cste}$$

Transformation **isobare** - la pression est définie tout au long de la transformation et reste constante.

$$P = \text{cste} = P_i = P_f$$

Transformation **monobare** - la pression exercée par l'extérieur sur les parois mobiles du système reste constante.

$$P_{\text{ext}} = P_0 = P_f$$

Transformation **isotherme** - la température du système est définie tout long de la transformation et reste constante.

$$T = \text{cste} = T_i = T_f$$

Transformation **monotherme** - la température extérieur est constante.

$$T_{\text{ext}} = T_0 = T_f$$

II - Transfert d'énergie sous forme de travail

1 - Rappel sur le travail

Le travail (d'une force) est défini dans le cours de mécanique de la façon suivante : lorsque le point d'application M de la force $\vec{F}$ agissant sur un système Σ effectue un déplacement élémentaire $d\vec{OM}$, le travail élémentaire **reçu** par le système Σ vaut $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{OM}$.

Remarque : le travail reçu par le système est une grandeur algébrique. Si W est positif, le travail est effectivement reçu par le système.

2 - Travail électrique

Le transfert énergétique peut également se faire sous forme électrique. Un dipôle quelconque $\mathcal{D}$ soumis à la tension u et parcouru par un courant d'intensité i reçoit entre t et $t + dt$ le travail élémentaire $\delta W = u \cdot i dt$ si u et i sont pris en convention récepteur.

3 - Travail des forces de pression

a) Expressions

Lors d'une transformation élémentaire (infinitésimale), le travail élémentaire des forces pressantes extérieures agissant sur le système est donné par

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

P_{ext} doit être **uniforme** sur les parois mobiles du système.

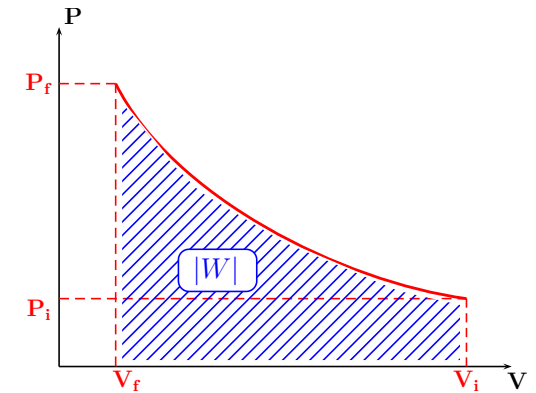
Pour une transformation finie : $W = \int_i^f \delta W = \int_i^f -P_{\text{ext}} dV$

Pour une transformation quasistatique et mécaniquement réversible (QS et MQ) :

$$P = P_{\text{ext}}, W = \int_i^f -P dV$$

b) Représentation

Le travail reçu par un système thermodynamique au cours d'une transformation finie s'identifie à l'opposé de l'aire algébrique sous la courbe décrivant la transformation en question dans le diagramme de Watt (P, V).



Au cours d'un cycle, la valeur absolue du travail reçu par le système s'identifie à l'aire du cycle dans le même diagramme. Le travail reçu est positif si le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique (cycle récepteur), le travail reçu est négatif si le cycle est parcouru dans le sens horaire (cycle moteur).

c) Exemples de travaux

Transformation **isochore** : $V = \text{cste}$, $W = 0$.

Transformation **monobare** : $P_{ext} = P_0$, $W = -P_0(V_f - V_i)$.

Transformation **isotherme réversible d'un GP** : $T = \text{cste} = T_i = T_f = T_0 \Rightarrow P_i V_i = P_f V_f = PV$, $W = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i}$.

III - Échanges d'énergie par transfert thermique

Un système thermodynamique peut recevoir de l'énergie sans intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle macroscopique = transfert thermique.

Les parois qui autorisent les transferts thermiques sont dites diathermes alors que celles qui les empêchent sont dites athermanes ou sont calorifugées.

On appelle **thermostat** un système thermodynamique susceptible d'échanger de l'énergie par transfert thermique tout en gardant une température uniforme et constante. Un système en contact avec un thermostat subit une transformation monotherme.

Une transformation **adiabatique** est une transformation pour laquelle le transfert thermique est nul ($Q = 0$). En pratique, les transferts thermiques étant lents, les transformations rapides peuvent être considérées comme adiabatiques.

IV - Le premier principe de la thermodynamique

1 - Énoncé

À tout système thermodynamique, on peut associer une fonction d'état extensive, notée U appelée **énergie interne**. Lors d'une transformation du système **fermé** entre deux états d'équilibre,

$$\Delta_{i \rightarrow f} U + \Delta_{i \rightarrow f} E_c = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f}$$

où U est l'énergie interne, E_c l'énergie cinétique macroscopique du système, $W_{i \rightarrow f}$ est le travail reçu par le système et $Q_{i \rightarrow f}$ est l'énergie reçue par le système sous forme de transfert thermique.

Pour un système isolé ($W = 0$, $Q = 0$), l'énergie se conserve.

Attention aux notations :

- $\Delta_{i \rightarrow f} U$, car c'est la **VARIATION de l'énergie interne** entre l'EI et l'EF :

$$\Delta_{i \rightarrow f} U = U_f - U_i.$$

ΔU ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non de la nature de la transformation.

- W et Q (sans rien devant), car c'est la **quantité d'énergie reçue par le système au cours de la transformation** de l'EI vers l'EF (terme de transfert). W et Q dépendent de la nature de la transformation suivie pour aller de l'EI vers l'EF.

Les deux formes d'énergie W et Q sont équivalentes ; il est possible de convertir l'une en l'autre (machines thermiques).

Premier principe entre deux états voisins :

À tout système thermodynamique, on peut associer une fonction d'état extensive, notée U appelée **énergie interne**.

Lors d'une transformation du système **fermé** entre deux états d'équilibre voisins,

$$dU + dE_c = \delta W + \delta Q$$

où U est l'énergie interne, E_c l'énergie cinétique macroscopique du système, δW est le travail élémentaire reçu par le système et δQ est le transfert thermique élémentaire reçu par le système.

2 - Enthalpie

Lors de transformations monobares avec $P_i = P_{ext} = P_0 = P_f$, il apparaît une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie, notée H .

Par définition,

$$H = U + PV$$

H est extensive et s'exprime en joules (J).

Lors d'une transformation monobare d'un système thermodynamique au repos avec $P_i = P_{ext} = P_0 = P_f$, on a :

$$\Delta H = Q_P + W_{autre}$$

avec W_{autre} travail des forces autres que les forces de pression.

À partir de l'enthalpie, on définit la capacité thermique, à pression constante :

$$\mathcal{C}_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

C'est une grandeur extensive, qui s'exprime en J.K^{-1} .

On définit la capacité thermique molaire à pression constante : $C_{P,m} = \frac{1}{n}\mathcal{C}_p$ et la capacité thermique massique à pression constante : $c_P = \frac{1}{m}\mathcal{C}_p$.

3 - Transferts thermiques

Grâce au premier principe de la thermodynamique, on peut évaluer les transferts thermiques connaissant la variation d'énergie et le travail reçu : $Q = \Delta U + \Delta E_c - W$.

a) Transformation isochore d'un système au repos

Pour une transformation isochore d'un système au repos : $Q_v = \Delta U$

b) Transformation isobare d'un système au repos sans travail autre

Pour une transformation isobare d'un système au repos : $Q_P = \Delta H$

4 - Grandeurs énergétiques

a) Gaz parfait

Première loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température : $U(T)$.

Conséquence : $\mathcal{C}_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{dU}{dT}$.

$$\Delta_{i \rightarrow f} U = \int_i^f \mathcal{C}_V(T) dT$$

Deuxième loi de Joule : l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température : $H(T)$.

Conséquence : $\mathcal{C}_P = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{dH}{dT}$.

$$\Delta_{i \rightarrow f} H = \int_i^f \mathcal{C}_P(T) dT$$

Relation de Mayer : $\mathcal{C}_P - \mathcal{C}_V = nR$ ou $\mathcal{C}_{Pm} - \mathcal{C}_{Vm} = R$

On définit $\gamma = \frac{\mathcal{C}_P}{\mathcal{C}_V} = \frac{\mathcal{C}_{Pm}}{\mathcal{C}_{Vm}} > 1$

On en déduit : $\mathcal{C}_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $\mathcal{C}_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

Pour un gaz parfait monoatomique (GPM) : $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$; $C_{Pm} = \frac{5}{2}R$ et $\gamma = \frac{5}{3} \simeq 1,7$.

Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles : $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$; $C_{Pm} = \frac{7}{2}R$ et $\gamma = \frac{7}{5} \simeq 1,4$.

b) Phase condensée indilatable et incompressible

Équation d'état : $V = nV_m = \text{cste}$

L'enthalpie molaire (ou massique) d'une phase condensée incompressible et indilatable est environ égale à son énergie interne :

$$H_m \approx U_m$$

L'enthalpie molaire (ou massique) d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de la température : $H_m = H_m(T)$.

Les capacités thermiques à volume constant et à pression constante d'une phase

condensée sont environ égales :

$$C_V \approx C_P$$

Pour les phases condensées, on parle de **capacité thermique**, notée C (c , C_m). La variation de l'enthalpie molaire d'une phase condensée indilatable et incompressible entre un état initial où la température vaut T_i et un état final où la température vaut T_f s'écrit

$$\Delta H_m = H_m(T_f) - H_m(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_m(T) dT$$

Très souvent, C_m (resp. c) sera considérée indépendante de la température :

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \times C_m \times (T_F - T_I) \\ &= m \times c \times (T_F - T_I) \end{aligned}$$

À retenir : Capacité thermique massique de l'eau liquide :

$$c_{\text{eau},\ell} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

c) Système diphasé

On considère un corps en équilibre sous deux phases (gaz et liquide). Chaque sous-système homogène (masse m_G de gaz et masse m_L de liquide) contribue à la grandeur extensive enthalpie H (ou à l'énergie interne U) : $H = m_G h_G + m_L h_L$. On introduit les titres massiques $x_G = \frac{m_G}{m_G + m_L} = \frac{m_G}{m}$ et $x_L = \frac{m_L}{m} = 1 - x_G$. Soit $H = m[x_G h_G + (1 - x_G) h_L]$.

Lors d'une transformation du système corps pur en équilibre entre x_{Gi} et x_{Gf} à la pression et la température d'équilibre, $\Delta_{i \rightarrow f} H = m(x_{Gf} - x_{Gi})(h_G - h_L)$.

$$\Delta_{i \rightarrow f} H = m \Delta_{i \rightarrow f} x_G \Delta_{vap} h$$

$\Delta_{vap} h$ est l'enthalpie massique de vaporisation.

On définit les enthalpies massiques de changement d'état (transition de phase) $1 \rightarrow 2$:

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

V - Application : calorimétrie

La calorimétrie est l'étude des propriétés calorimétriques des corps, en particulier les capacités thermiques et les enthalpies de changement d'état.

Le calorimètre est un récipient composé d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle percé de petites ouvertures permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre et éventuellement une résistance chauffante. La cuve intérieure étant séparée de la paroi extérieure par de l'air, le système Σ constitué de la cuve intérieure et de son contenu est relativement bien isolé et on peut négliger sur la durée d'une expérience de travaux pratiques les échanges thermiques avec l'extérieur.

On devra tenir compte de la capacité thermique du calorimètre parce qu'elle n'est pas négligeable en général devant la capacité thermique de ce qu'il contient.

Les expériences dans un calorimètre se font à pression extérieure constante, le système étant en contact avec l'atmosphère par les petites ouvertures laissant passer le thermomètre et l'agitateur. On exploite alors le premier principe enthalpique et l'extensivité de l'enthalpie.

Deuxième principe

Afin de prendre en compte l'évolution des systèmes et les phénomènes irréversibles, nous introduisons une nouvelle fonction d'état, l'entropie.

I - Le deuxième principe

1 - Énoncé

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état extensive et additive appelée entropie et notée S telle que :

au cours d'une transformation d'un système fermé entre deux états d'équilibre i et f ,

$$\Delta_{i \rightarrow f} S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

avec $S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{i,\text{ext}}}$ terme d'échange

et $S_{\text{créée}} \geq 0$ terme de création.

Q_i est le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation en contact avec le thermostat à la température $T_{i,\text{ext}}$.

2 - Interprétation statistique

L'entropie est une mesure du désordre (ou du manque d'informations) : plus le désordre augmente (moins on a d'information sur le système), plus l'entropie augmente.

La formule de BOLTZMANN permet d'interpréter cet aspect de l'entropie :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

avec Ω le nombre de micro-états (nombre d'états possibles à l'échelle microscopique)

pour un macro état donné (pour un même état observé à l'échelle macroscopique caractérisé par T, P, V, U), et k_B la constante de Boltzmann.

II - Entropie des systèmes usuels

1 - Gaz parfaits - Lois de Laplace

a) Expressions

L'entropie du gaz parfait a pour expression :

$$S(T, V) = S(T_{\text{ref}}, V_{\text{ref}}) + \mathcal{C}_V \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right)$$

avec $\mathcal{C}_V$ capacité thermique à volume constant du gaz parfait

ou

$$S(T, P) = S(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}}) + \mathcal{C}_P \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right)$$

avec $\mathcal{C}_P$ capacité thermique à pression constante du gaz parfait

b) Lois de Laplace

Lors d'une transformation adiabatique réversible (isentropique) d'un gaz parfait

$$PV^\gamma = \text{cste}, \text{ ou } P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cste}, \text{ ou } TV^{\gamma-1} = \text{cste}$$

Conséquence : en un point (P_0, V_0) d'un diagramme (P, V) , la pente d'une adiabatique réversible (isoS) est plus forte que celle d'une isotherme (isoT).

2 - Phase condensée indilatable et incompressible

L'entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépend que de la température.

On admet que pour un système de capacité thermique C (phase condensée incompressible, indilatable) :

$$S(T) = C \times \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + S(T_{\text{ref}})$$

On retrouve les mêmes relations en molaire et massique.

$$S(T) = nS_m(T) = ms(T)$$

$$S_m(T) = C_m \times \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + S_m(T_{\text{ref}})$$

$$s(T) = c \times \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + s(T_{\text{ref}})$$

3 - Entropie d'un système diphasé

On considère un corps pur de masse m sous deux phases notées 1 et 2, à la température T et la pression $P = P_{eq}(T)$ pression d'équilibre des deux phases. On note m_1 la masse du corps pur sous la phase 1, et m_2 la masse du corps pur sous la phase 2. L'entropie étant une grandeur extensive, on a

$$S(\Sigma) = m_1 s_1 + m_2 s_2 = m(x_1 s_1 + x_2 s_2)$$

avec s_1 entropie massique de la phase 1 et s_2 entropie massique de la phase 2, x_1 titre massique de la phase 1 et x_2 titre massique de la phase 2.

L'entropie massique de transition de phase $s_{1 \rightarrow 2}(T)$ d'un corps pur à la température T est la différence des entropies massiques du corps pur dans les phases 2 et 1, à la même température et à la pression d'équilibre des deux phases :

$$\Delta s_{12}(T) = s_2(T) - s_1(T) = \frac{\Delta h_{12}(T)}{T}$$

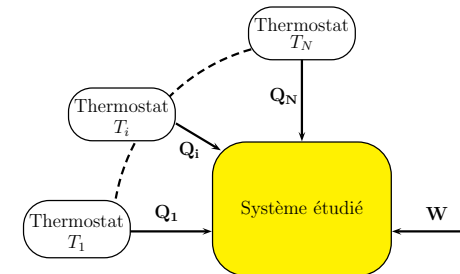
$\Delta s_{12}(T)$ s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Machines thermiques

Une machine thermique est une système qui permet l'échange travail-chaleur. Un fluide (agent thermique) subit des cycles de transformations au cours desquels il échange du travail et des transferts thermiques avec l'extérieur.

I - Bilans

On s'intéresse aux machines cycliques permettant une conversion continue d'énergie. Un fluide caloporteur (agent thermique) est successivement mis en contact avec des thermostats (température T_i) avec lesquels il échange un transfert thermique Q_i , et des sources mécanique avec lesquelles il échange un travail W :



Au cours d'un cycle $\Delta U = 0$. Or, d'après le premier principe, pour un système fermé au repos, $\Delta U = W + \sum_{i=1}^N Q_i$ soit :

$$\text{Bilan énergétique : } W + \sum_{i=1}^N Q_i = 0$$

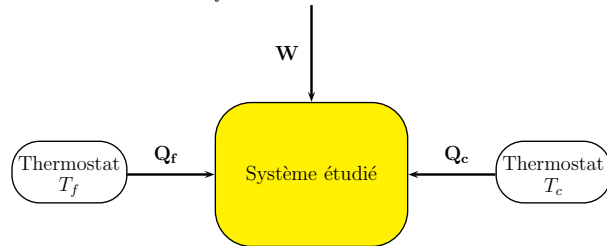
Au cours d'un cycle $\Delta S = 0$. Or, d'après le second principe $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créé}}$ avec $S_{\text{éch}} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i}$ et $S_{\text{créé}} \geq 0$.

$$\text{Inégalité de Clausius : } \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

II - Machines dithermes

1 - Généralités

On s'intéresse aux machines dithermes qui échangent de la chaleur avec deux thermostats de températures différentes $T_f < T_c$:



Bilan énergétique : $W + Q_f + Q_c = 0$

Inégalité de Clausius : $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$

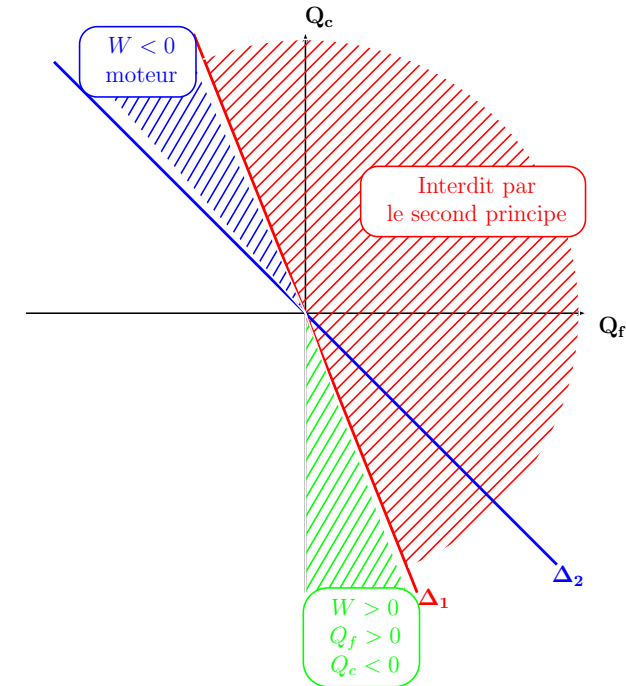
2 - Diagramme de Raveau

Le diagramme de Raveau, dû à Camille Raveau, est un diagramme permettant d'interpréter le travail d'une machine thermique ditherme en fonction de ses transferts thermiques avec sa source chaude et sa source froide. On considère le cas limite pour lequel $W = 0$ (droite Δ_2) et on distingue les cycles réversibles des autres (cycle impossible ou irréversible) (droite Δ_1).

Droite Δ_1 : $Q_c = -\frac{T_c}{T_f} Q_f$

Droite Δ_2 : $Q_c = -Q_f$.

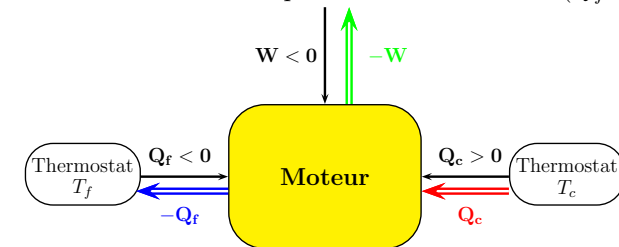
Sur le diagramme la zone bleue correspond à des cycles moteurs, la zone verte à des machines réfrigérantes (réfrigérateur, congélateur, climatiseur) ou à des pompes à chaleur (P.A.C.). La zone non hachurée est sans intérêt.



3 - Moteurs

Un moteur est tel que $W < 0$: le système fournit du travail à l'extérieur.

Lors du cycle le système reçoit un transfert thermique de la part du thermostat chaud ($Q_c > 0$) et fournit un transfert thermique au thermostat froid ($Q_f < 0$) :



Le rendement d'un moteur est le rapport entre l'énergie utile (le travail fourni $-W$) et l'énergie coûteuse ($Q_c > 0$) :

$$\eta_{\text{moteur}} = \frac{-W}{Q_c}$$

À cause du second principe, le rendement d'un moteur est limité : $0 < \eta_{moteur} < 1$.

Théorème de Carnot :

Le rendement d'un moteur est inférieur au rendement d'un moteur réversible fonctionnant entre les deux mêmes thermostats. Le rendement du moteur réversible ne dépend que des températures T_c et T_f des deux thermostats :

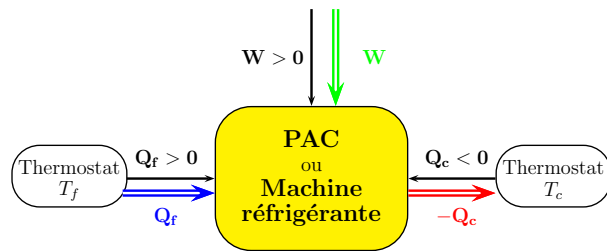
$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

Le cycle de Carnot est constitué de deux transformations isothermes réversibles aux températures T_f de la source froide et T_c de la source chaude, reliées par deux transformations adiabatiques réversibles (isentropiques)

À retenir : Ordres de grandeur de rendements de moteurs réel

Moteur à essence	Moteur diesel	Centrale nucléaire
$\approx 35\%$	$\approx 45\%$	$\approx 30\%$

4 - Pompe à chaleur ou machine réfrigérante



L'objectif d'une machine réfrigérante est de prélever un transfert thermique à la source froide grâce à un travail.

Son efficacité est le rapport de ce qui est récupéré ($Q_f > 0$, énergie utile) sur l'énergie coûteuse (le travail, W) :

$$e_{ref} = \frac{Q_f}{W}$$

La valeur de cette efficacité est quelconque : $e_{ref} > 0$.

On a

$$e_{ref} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Une pompe à chaleur fournit un transfert thermique à la source chaude grâce à un travail. L'efficacité d'une pompe à chaleur est le rapport entre l'énergie utile (la chaleur donnée à la source chaude $-Q_c$) et l'énergie coûteuse (le travail, W) :

$$e_{PAC} = \frac{-Q_c}{W}$$

Pour qu'une pompe à chaleur ait un intérêt, il faut que son rendement soit meilleur que celui d'une simple résistance électrique qui transforme intégralement du travail en chaleur : $e_{pac} > 1$.

On a

$$e_{PAC} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

À retenir : ordres de grandeur des efficacités des machines réceptrices

Réfrigérateur	Pompe à chaleur
$e_{ref} \approx 3$	$e_{PAC} \approx 3 \text{ à } 5$

La pompe à chaleur est de classe A selon les normes européennes si l'efficacité est supérieure à 3,65.

III - Cogénération

D'après <https://fr.wikipedia.org/wiki/Cogeneration>

La **cogénération** est la production simultanée de deux formes d'énergie différentes dans la même centrale. Le cas le plus fréquent est la production simultanée d'électricité et de chaleur utile par des moteurs thermiques ou des turbines à gaz.

La cogénération est une technique efficace d'utilisation des énergies fossiles et renouvelables, qui valorise une énergie généralement rejetée dans l'environnement, comme la chaleur.

L'idée de cogénération repose sur le fait que la production électrique dégage une grande énergie thermique à température moyenne, habituellement dissipée dans l'environnement. En réponse à une demande thermique (chauffage, eau chaude sanitaire, processus industriel, etc.), elle propose de valoriser la chaleur du cycle de génération électrique comme source thermique.

