Chap th1 : révisions de thermodynamique

I. Le premier principe

Enoncé : pour un **système fermé**, la variation d'énergie interne ajoutée de la variation d'énergie mécanique macroscopique est égale à la somme du travail et du transfert thermique échangés par le système avec le milieu extérieur.

Pour une transformation infinitésimale ou élémentaire (soit entre t et $t+dt$), le premier principe s'écrit:

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

Pour une transformation finie entre l'état initial A et l'état final B, le premier principe s'écrit:

$$\Delta U + \Delta E_m = W + Q$$

Observez bien les notations:

Les notations d et Δ ne s'appliquent qu'à U et E_m car ce sont des grandeurs que l'on peut mesurer à tout instant lorsque le système est à l'équilibre, on peut donc exprimer les variations de ces grandeurs entre deux états d'équilibre:

$dU = U(t+dt) - U(t)$ $\qquad dE_m = E_m(t+dt) - E_m(t)$ $\qquad$ Rq : variation = final − initial

$\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dU$ $\qquad \Delta E_m = E_{m_B} - E_{m_A}$

U et E_m s'appellent des fonctions d'état (exp : enthalpie H, entropie S)

Les notations d et Δ ne s'appliquent pas à W et Q car le travail et l'énergie thermique sont des grandeurs échangées, ce ne sont pas des grandeurs qui varient. Pour W et Q on utilise la notation δ pour désigner un travail ou un transfert thermique élémentaire.

Au sujet de W et Q :

W, Q, δW et δQ sont des grandeurs algébriques. Elles sont positives quand elles sont reçues par le système et négatives quand elles sont données pas le système au milieu extérieur.

Par exemple:

dans une compression, le système reçoit du travail soit $W > 0$
($P\uparrow$, $V\downarrow$)

dans une détente, le système donne du travail au milieu extérieur soit $W < 0$
($P\downarrow$, $V\uparrow$)

dans une vaporisation, le système reçoit du transfert thermique soit $Q > 0$
(liquide → vapeur)

Cas particulier : une transformation au cours de laquelle il n'y a pas de transfert thermique s'appelle une transformation adiabatique

Au sujet de U : l'énergie interne est une fonction d'état qui représente l'énergie mécanique d'origine ~~macro~~ microscopique du système. Elle s'exprime en Joule

Au sujet de E_m : c'est l'énergie mécanique macroscopique du système soit $E_m = E_c + E_p$ macroscopique. On tient compte de ce terme uniquement dans les situations où l'énoncé nous donne la vitesse du fluide (vitesse d'un gaz à l'entrée et à la sortie d'une turbine) ou l'altitude du fluide (hauteur d'un fluide avant et après un barrage).

II. **Le second principe**

Enoncé: pour un **système fermé**, la variation d'entropie est égale à l'entropie échangée ajoutée de l'entropie créée.

Pour une transformation infinitésimale: $(t \to t + dt)$

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \delta S_c = 0 : \text{transformation réversible} \\ \delta S_c > 0 : \text{" irréversible} \end{cases}$$

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

Pour une transformation finie: $(A \to B)$

$$\Delta S = S_e + S_c \quad \text{avec} \quad \begin{cases} S_c = 0 : \text{transf. réversible} \\ S_c > 0 \quad \text{" irréversible} \end{cases}$$

$$S_e = \frac{Q}{T_{ext}}$$

Les unités: S, S_c et S_e sont $J.K^{-1}$

Observez bien les notations: les notations d et Δ ne s'appliquent qu'à S car c'est une fonction d'état que l'on peut mesurer à tout instant lorsque le système est à l'équilibre, on peut donc calculer ses variations entre deux états d'équilibre.

S fonction d'état comme U et E_m

$dS = S(t+dt) - S(t)$

$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS$

Remarque: le second principe sert à calculer l'entropie créée. Quand on trouve $S_c > 0$, on conclut que la transformation est irréversible et on précise d'où viennent les irréversibilités, elles proviennent de tous les phénomènes de diffusion : diffusion de particules des fortes vers les faibles concentrations, diffusion de chaleur des fortes vers les faibles températures,... Quand on trouve $S_c = 0\ J.K^{-1}$ on conclut que la transformation est réversible.

Cas particulier : transformation adiabatique et réversible: $\Delta S = S_e + S_c = 0$

sans échange thermique : $S_e = 0$ $\qquad$ $S_c = 0$

entropie est cste

une transformation adiabatique et réversible est dite isentropique

Dans le cas d'un GP qui subit une transformation adiabatique réversible, le gaz suit les lois de Laplace (on note γ le coefficient isentropique):

(3 hypothèses)

$$PV^\gamma = \text{cste} \quad (P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma)$$

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad \frac{\cancel{nR}T}{V} \times V^\gamma = \text{cste} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cste} \quad (T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1})$$

$$V = \frac{nRT}{P} \qquad P\left(\frac{\cancel{nR}T}{P}\right)^\gamma = \text{cste} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cste} \quad (P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma)$$

Rq: $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$ donc $V_B^\gamma = \dfrac{P_A V_A^\gamma}{P_B} \Rightarrow V_B = \left(\dfrac{P_A}{P_B}\right)^{1/\gamma} \times V_A$

on divise tous les exposants par γ

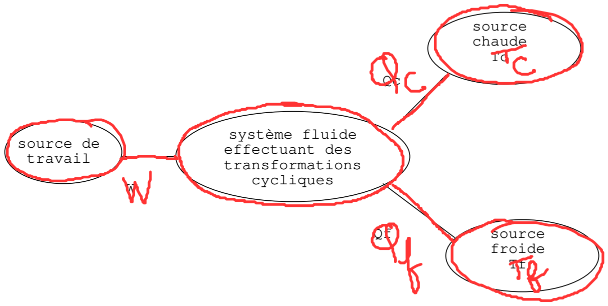
III. **Application aux machines thermiques dithermes**

1. Présentation

Les machines dithermes reposent sur les échanges d'énergie thermique et mécanique que réalise un système fluide avec:

- deux sources de chaleur de températures différentes, on appelle source chaude, la source de température T_c la plus élevée et source froide, la source de température T_f la plus basse (soit $T_c > T_f$)
- une "source" de travail

Le système fluide effectue des transformations cycliques. Pour un cycle, on note Q_c, Q_f, W les grandeurs échangées, elles sont comptées ...positives... si le système les reçoit vraiment et ...négatives... si le système les fournit au milieu extérieur.



Premier principe appliqué au système fluide pour 1 cycle:

$$\Delta U_{cycle} = W + Q_c + Q_f = 0$$

Second principe appliqué au système fluide pour 1 cycle:

$$\Delta S_{cycle} = S_e + S_c = 0 \quad \text{avec} \quad S_c \geq 0, \quad S_e = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F}$$

Inégalité de Clausius:

$$S_e = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

On définit le rendement (aussi appelée efficacité) d'une machine thermique par le rapport:

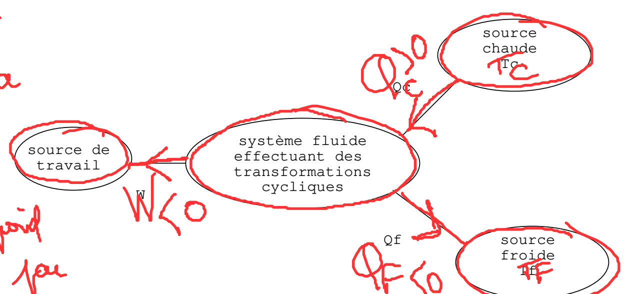
$$\eta = \frac{\text{énergie valorisée (ou produite)}}{\text{énergie coûteuse}}$$

Il existe deux types de machines thermiques: les moteurs (ces machines fournissent de l'énergie mécanique au milieu extérieur soit $W < 0$) et les récepteurs (ces machines reçoivent de l'énergie mécanique du milieu extérieur $W > 0$). ← fonctionnent avec une prise électrique

2. Les moteurs

le moteur fournit du travail au milieu extérieur : $W < 0$

(le transfert thermique va du chaud vers le froid en passant par le système)



rendement d'un moteur: $\boxed{\eta = \frac{-W}{Q_C}}$ (énergie valorisée : travail W, énergie coûteuse : Q_C)

Théorème de Carnot:

$$\boxed{\eta \underset{\text{réversible}}{\overset{\text{irréversible}}{\leq}} \eta_C = 1 - \frac{T_F}{T_C}}$$

Démonstration du théorème de Carnot:

$$\Delta U_{cycle} = W + Q_C + Q_F = 0$$

$$\Delta S_{cycle} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + \underbrace{S_C}_{\geq 0} = 0$$

donc $\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

or $\frac{Q_C}{T_C} \leq -\frac{Q_F}{T_F}$, $Q_C > 0$

$$\frac{T_F}{T_C} \leq -\frac{Q_F}{Q_C}$$

d'où $\frac{Q_F}{Q_C} \leq -\frac{T_F}{T_C}$

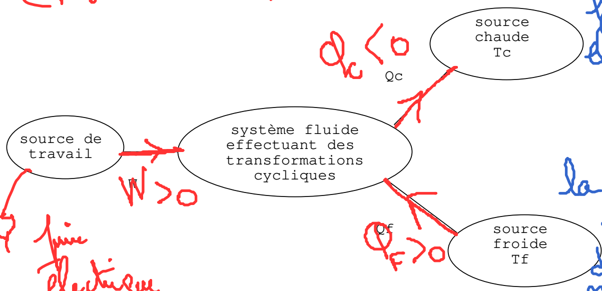
d'où $\eta \leq 1 - \frac{T_F}{T_C}$ transf. irréversible

transf. réversible $\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$

3. Les récepteurs

(1 seul schéma)

♡



$Q_c < 0$

$W > 0$

$Q_F > 0$

prise électrique

la source chaude reçoit du transfert thermique du fluide : elle reste chaude

la source froide donne du transfert thermique au fluide : elle reste froide

les récepteurs fonctionnent avec une prise électrique : le fluide reçoit du travail.

Je paie pour faire passer du transfert thermique du froid vers le chaud (en passant par le fluide)

On distingue deux catégories:

- *Les pompes à chaleur* (notées PAC) : les récepteurs servent dans ce cas à réchauffer la source chaude ou à la maintenir à haute température

Efficacité : ♡ $\boxed{e = \dfrac{-Q_c}{W}}$

Théorème de Carnot: $\boxed{e_{PAC} \leq e_{PAC\,Carnot} = \dfrac{T_c}{T_c - T_F}}$ ♡

ici c'est T_c car on veut faire du chaud

$T_c - T_F$ petit veut dire que c'est facile de faire passer de la chaleur du froid vers le chaud : e grande

Démonstration du théorème de Carnot:

$\Delta U_{cycle} = W + Q_c + Q_F = 0$

$\Delta S_{cycle} = 0 = \dfrac{Q_c}{T_c} + \dfrac{Q_F}{T_F} + \underbrace{S_c}_{\geq 0}$

donc $\dfrac{Q_c}{T_c} + \dfrac{Q_F}{T_F} \leq 0$

$e = \dfrac{-Q_c}{W} = \dfrac{+Q_c}{Q_c + Q_F} = \dfrac{1}{1 + \dfrac{Q_F}{Q_c}}$

$\dfrac{Q_F}{T_F} \leq -\dfrac{Q_c}{T_c}$ $\quad Q_c < 0$

$\dfrac{Q_F}{Q_c} \geq -\dfrac{T_F}{T_c}$

donc $1 + \dfrac{Q_F}{Q_c} \geq 1 - \dfrac{T_F}{T_c}$

donc $e = \dfrac{1}{1 + \dfrac{Q_F}{Q_c}} \leq \dfrac{1}{1 - \dfrac{T_F}{T_c}} = \dfrac{T_c}{T_c - T_F}$

- *Les machines frigorifiques* : elles servent à garder la source froide à basse T ou à refroidir la source froide

Efficacité : $\boxed{e = \dfrac{+Q_F}{W}}$ ♡

Théorème de Carnot: $\boxed{e_{Frigo} \leq e_{Frigo\,Carnot} = \dfrac{T_F}{T_c - T_F}}$

on veut faire du froid

Plus $T_c \approx T_F$, plus le transfert thermique du froid vers le chaud est facile : e grande

$\Delta U_{cycle} = W + Q_c + Q_F = 0$

$\Delta S_{cycle} = 0 = \dfrac{Q_c}{T_c} + \dfrac{Q_F}{T_F} + \underbrace{S_c}_{\geq 0}$

donc $\dfrac{Q_c}{T_c} + \dfrac{Q_F}{T_F} \leq 0$

$e = \dfrac{Q_F}{W} = \dfrac{Q_F}{-Q_c - Q_F} = \dfrac{1}{-\dfrac{Q_c}{Q_F} - 1}$

$e = \dfrac{-1}{1 + \dfrac{Q_c}{Q_F}}$

$\dfrac{Q_c}{T_c} \leq -\dfrac{Q_F}{T_F}$ $\quad Q_F > 0$

$\dfrac{Q_c}{Q_F} \leq -\dfrac{T_c}{T_F}$

d'où $1 + \dfrac{Q_c}{Q_F} \leq 1 - \dfrac{T_c}{T_F}$

$\dfrac{1}{1 + \dfrac{Q_c}{Q_F}} \geq \dfrac{1}{1 - \dfrac{T_c}{T_F}}$

$e = \dfrac{-1}{1 + \dfrac{Q_c}{Q_F}} \leq \dfrac{-1}{1 - \dfrac{T_c}{T_F}} = \dfrac{T_F}{T_c - T_F}$

IV. **Application à la détente de Joule-Thomson**

Un fluide traverse une canalisation horizontale aux parois calorifugées présentant un obstacle (étranglement ou paroi semi-perméable). Loin de l'obstacle en amont, le fluide est homogène, sa température et sa pression sont notées P_1 et T_1, loin de l'obstacle en aval, le fluide est homogène sa température et sa pression sont notées P_2 et T_2. On fait les hypothèses suivantes: l'écoulement est stationnaire ou permanent, l'écoulement est suffisamment lent pour que l'on néglige les variations d'énergie cinétique. Il n'y a pas non plus de variation d'énergie potentielle macroscopique.