

Chap th1 : révisions de thermodynamique

I. Le premier principe

— nbre de notes cote

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:

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

Variation d'énergie interne dU $+ dE_m$ $= \delta W + \delta Q$ — transfert thermique échangé
variation d'énergie mécanique dE_m δW δQ — travail élémentaire échangé

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

$$\Delta U_{AB} + \Delta E_{mAB} = W_{AB} + Q_{AB} \quad \text{ou} \quad \Delta U + \Delta E_m = W + Q$$

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:

$$dU = U(t+dt) - U(t)$$

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = \int_A^B dU$$

U et E_m s'appellent des *fonctions d'état* car leurs variations ne dépendent pas du chemin suivi mais seulement des états initial et final.

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 *negatives*..... quand elles sont données par le système au milieu extérieur.

Par exemple:

dans une compression, le système *reçoit*..... du travail soit $W_{\text{compression}} > 0$

dans une détente, le système *fait*..... du travail au milieu extérieur soit $W_{\text{détente}} < 0$

dans une vaporisation, le système *reçoit*..... du transfert thermique soit $Q > 0$

Cas particulier : une transformation au cours de laquelle il n'y a pas de transfert thermique s'appelle une transformation *adiabatique* ($Q = 0$)

Au sujet de U : l'énergie interne est une fonction d'état qui représente l'énergie mécanique d'origine macroscopique 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: entre t et $t + dt$

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

entropie échangée

$$\delta S_c = 0 \quad \text{par une transformation réversible}$$

$$\delta S_c > 0 \quad \text{par une transformation irréversible}$$

Pour une transformation finie: entre A et B

$$\Delta S_{AB} = S_{eAB} + S_{cAB} \quad \text{avec} \quad S_{eAB} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{Q_{AB}}{T_{ext}}$$

pour $T_{ext} = \text{cte}$

$$S_{cAB} = 0 \quad \text{transf. réversible}$$

$$S_{cAB} > 0 \quad \text{transf. irréversible}$$

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

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.

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

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A = \int_A^B dS$$

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 $S_c = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ on conclut que la transformation est réversible.

Cas particulier: transformation adiabatique et réversible:
 $S_e = 0$ $S_c = 0$

d'où $\Delta S = 0$ son entropie est cte
 une adiabatique réversible porte
 aussi le nom d'isentrope

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):

$$P V^\gamma = \text{cte} \quad \text{soit} \quad P_I V_I^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$\text{GP: } P = \frac{nRT}{V} \quad \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{cte} \quad \text{ou} \quad T V^{\gamma-1} = \text{cte} \quad \text{soit} \quad T_I V_I^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

$$\text{GP: } V = \frac{nRT}{P} \quad P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{cte} \quad \text{ou} \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte} \quad \text{soit} \quad \frac{P_I^{1-\gamma} T_I^\gamma}{P_f^{1-\gamma} T_f^\gamma} = 1$$

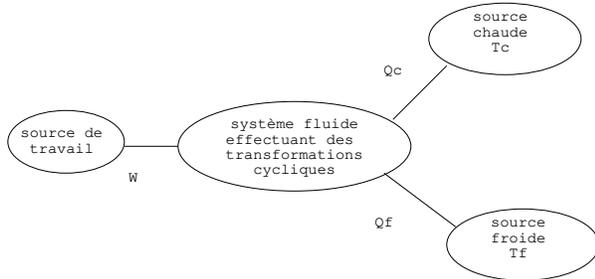
III. Application aux machines thermiques dithermes

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 *negatives* si le système les fournit au milieu extérieur.



Premier principe appliqué au système :

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

Second principe appliqué au système :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + \int dS_c \geq 0$$

Inégalité de Clausius:

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad \uparrow \text{égalité: si réversible}$$

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

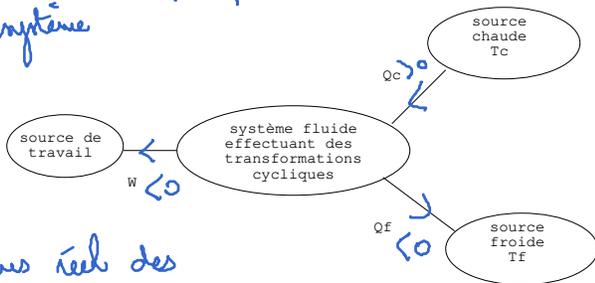
$$\eta \text{ ou } e = \frac{\text{Énergie valorisée ou produite}}{\text{Énergie consommée}}$$

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 $W > 0$).

← cycle décrit dans le sens horaire
← cycle décrit dans le sens trig

2. Les moteurs

les signes sont comptés par rapport au système



→ sens réel des échanges

rendement d'un moteur: $\eta = -\frac{W}{Q_c}$

Théorème de Carnot:

$\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$
le rendement maximal: (rendement de Carnot) est pour une machine avec des transformations réversibles

Démonstration du théorème de Carnot:

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

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} + \int dS_c \geq 0$$

$$\eta = -\frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

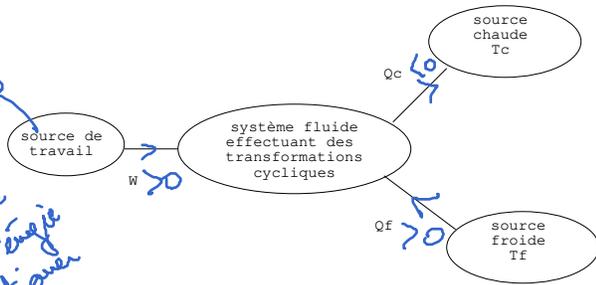
$$\text{or } \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \quad \text{soit} \quad \frac{Q_f}{T_f} \leq -\frac{Q_c}{T_c}$$

$$Q_c > 0 \quad \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$$

$$\downarrow \text{ or } \quad \boxed{\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}}$$

3. Les récepteurs

fini électrique la machine reçoit de l'énergie pour fonctionner



On distingue deux catégories:

- Les pompes à chaleur (notées PAC) : elles servent à fournir du transfert thermique à la source chaude pour la maintenir à T élevée ou pour la réchauffer.

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

Théorème de Carnot:
$$e_{PAC} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Démonstration du théorème de Carnot:

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

$$\Delta S_{système} = 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c \geq 0$$

$$e_{PAC} = \frac{-Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$$

ou $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \geq 0$ donc $\frac{Q_f}{T_f} \leq -\frac{Q_c}{T_c}$
 avec $Q_c < 0$: $\frac{Q_f}{Q_c} \geq -\frac{T_f}{T_c}$
 $1 + \frac{Q_f}{Q_c} \geq 1 - \frac{T_f}{T_c}$ soit $e_{PAC} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$

- Les machines frigorifiques : elles servent à prélever du transfert thermique à la source froide pour la maintenir à basse température ou pour la refroidir.

Efficacité :
$$e_{frigo} = \frac{Q_f}{W}$$

Théorème de Carnot:

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

$$\Delta S_{système} = 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c \geq 0$$

$$e_{frigo} = \frac{Q_f}{-Q_c - Q_f} = \frac{1}{-1 - \frac{Q_c}{Q_f}}$$

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

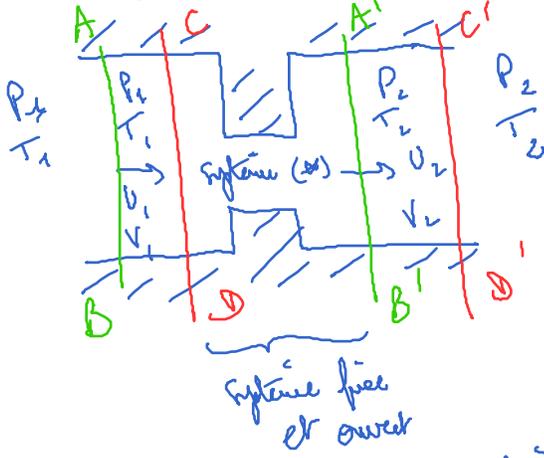
$$\frac{Q_c}{T_c} \leq -\frac{Q_f}{T_f} \quad \text{et} \quad \frac{Q_c}{Q_f} \leq -\frac{T_c}{T_f}$$

donc $-1 - \frac{Q_c}{Q_f} \geq -1 + \frac{T_c}{T_f}$

et
$$e_{frigo} \leq \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

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.



Soit le système fermé et mobile :
 * compris entre AB et A'B' à t
 * compris entre CD et C'D' à $t + \Delta t$

on néglige les variations d' E_{pot} et d' E_c

On applique le 1^{er} principe à ce système fermé et mobile : $\Delta U + \Delta E_{em} = W + Q$

$$\Delta U = U(t + \Delta t) - U(t) = \left[U_2 + \cancel{U^k(t + \Delta t)} \right] - \left[U_1 + \cancel{U^k(t)} \right] = U_2 - U_1$$

régime stationnaire

$Q = 0$ parois adiabatiques et système de T homogène à gauche et à droite

$$W = \underbrace{-P_1(0 - V_1)}_{\text{travail de compression à l'admission du fluide}} - \underbrace{P_2(V_2 - 0)}_{\text{travail de détente au repoussement du fluide}} \quad (W = - \int P_{ext} dV)$$

d'où $U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$ soit $U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$

$$\boxed{H_1 = H_2}$$

la détente de Joule-Thomson est isenthalpique

Rq: par un GE: H ne dépend que de T donc $T_1 = T_2$