Chap th1 : révisions de thermodynamique

I. **Le premier principe**

nbre de moles cstt

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:

$$\underbrace{dU}_{\text{variation d'énergie interne}} + \underbrace{dE_m}_{\text{variation d'énergie mécanique}} = \underbrace{\delta W}_{\text{travail élémentaire échangé}} + \underbrace{\delta Q}_{\text{transfert thermique échangé}}$$

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

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

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 état 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 ...négatives... quand elles sont données pas le système au milieu extérieur.

Par exemple:

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

dans une détente, le système ...fournit... du travail au milieu extérieur soit $W_{détente} < 0$

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 $t+dt$

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

$\delta S_c = 0$ pour une transformation réversible

$\delta S_c > 0$ pour une transformation irréversible

Pour une transformation finie: entre A et B

$$\Delta S_{AB} = S_{e_{AB}} + S_{c\,AB} \quad \text{avec} \quad S_{e_{AB}} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} \underset{\text{pour } T_{ext} = \text{cte}}{=} \frac{Q_{AB}}{T_{ext}}$$

$S_{c_{AB}} = 0$ transf. réversible

$S_{c_{AB}} > 0$ transf irréversible

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.

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

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

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

Cas particulier : transformation $\underbrace{\text{adiabatique}}_{S_e = 0}$ et $\underbrace{\text{réversible}}_{S_c = 0}$: d'où $\Delta S = 0$ son entropie est cste

une adiabatique réversible porte aussi le nom d'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):

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

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

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

III. Application aux machines thermiques dithermes

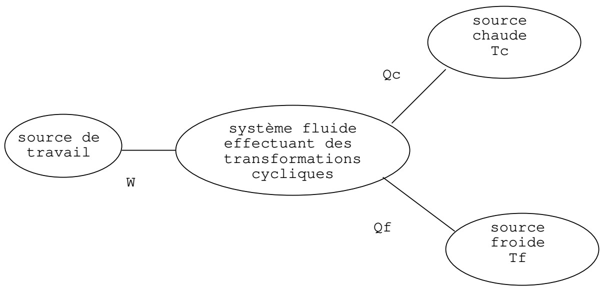
1. Présentation

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 :

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

Second principe appliqué au système :

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

Inégalité de Clausius:

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

égalité : si réversible

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

$$\eta \text{ ou } e = \frac{\text{Energie valorisée ou produite}}{\text{Energie coûteuse}}$$

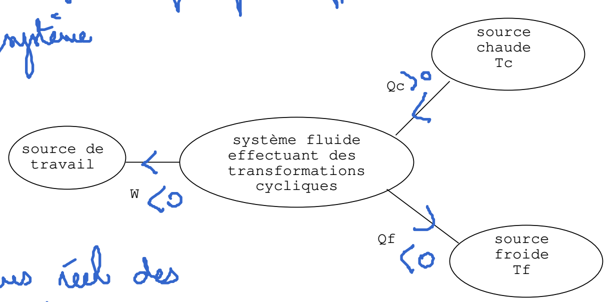
cycle décrit dans le sens horaire

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 trigo

2. Les moteurs

le signes sont comptés par rapport au système



→ sens réel des échanges

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

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:

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

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

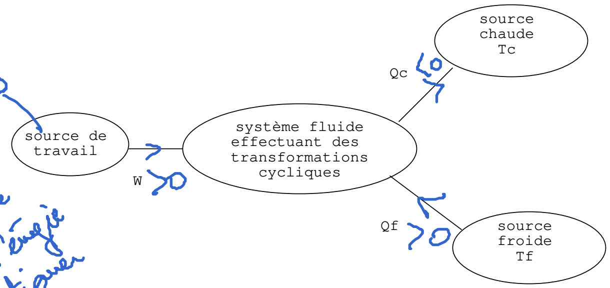
$$\eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_F}{Q_c} = 1 + \frac{Q_F}{Q_c}$$

or $\dfrac{Q_F}{T_F} + \dfrac{Q_c}{T_c} \leq 0$ soit $\dfrac{Q_F}{T_F} \leq -\dfrac{Q_c}{T_c}$

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

d'où $\boxed{\eta \leq 1 - \dfrac{T_F}{T_c}}$

3. Les récepteurs



fourni 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:

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

$$\Delta S_{cycle} = 0 = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + \overbrace{S_c}^{\geq 0}$$

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

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

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

$$\Delta S_{cycle} = 0 = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + \overbrace{S_c}^{\geq 0}$$

$$e_{frigo} = \frac{Q_F}{-Q_C - Q_F} = \frac{1}{-1 - \frac{Q_C}{Q_F}}$$

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

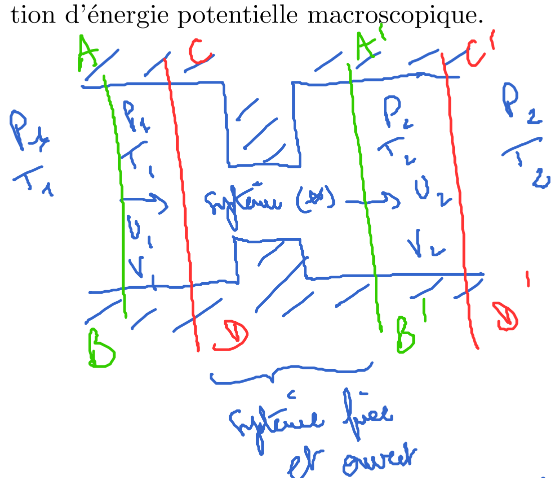
$\frac{Q_C}{T_C} \leq -\frac{Q_F}{T_F}$ et $\frac{Q_C}{Q_F} \leq -\frac{T_C}{T_F}$ $(Q_F > 0)$

donc $-1 - \frac{Q_C}{Q_F} \geq -1 + \frac{T_C}{T_F}$

et $\boxed{e_{frigo} \leq \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1} = \frac{T_F}{T_C - T_F}}$

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 + Δt

On néglige les variations d'E_p et d'E_c

On applique le 1er principe à ce système fermé et mobile : $\Delta U + \underbrace{\Delta E_m}_{0} = W + Q$

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

régime stationnaire

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

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

d'où $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$ soit $U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$

$$\boxed{H_1 = H_2}$$

la détente de Joule Thomson est isenthalpique

Rq : pour un GP : H ne dépend que de T donc $\underline{T_1 = T_2}$