Classe de PCSI

Cours de physique

Année 2024-2025

Fiches Bilan

L'énergie : conversions et transferts
Thermodynamique

Chapitre n°17. Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre

Chapitre n°18. Énergie échangée par un système au cours d'une transformation. Premier principe. Bilans d'énergie

Chapitre n°19. Deuxième principe. Bilans d'entropie

Chapitre n°20. Machines thermiques

CAMILLE VERNET
Collège • Lycée • Cpge

Chapitre n°17 Système thermodynamique à l'équilibre

Ce qu'il faut savoir

I. Généralités sur les systèmes thermodynamiques

1. Système thermodynamique

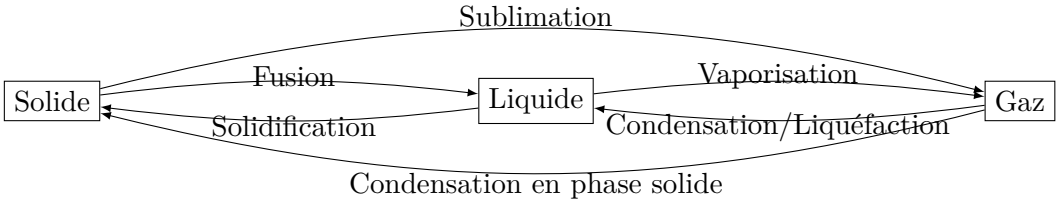
a) **Systèmes thermodynamiques :** ensemble de corps délimité dans l'espace par une surface fermée réelle ou virtuelle. Tout ce qui ne fait pas partie du système constitue l'extérieur ou reste de l'univers.

b) **Échanges avec l'extérieur**

- Un système fermé est un système qui n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, il échange de l'énergie.
- Un système isolé est un système qui n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.
- Un système ouverte est un système qui échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

2. Un **corps pur** est un corps ne comportant qu'une seule espèce physico-chimique caractérisée par une formule chimique précisant l'état physique.

État solide	État liquide	État gazeux
État le plus condensé et le plus souvent ordonné	État condensé et désordonné	État dispersé et désordonné
– disposition régulière – distances entre entités très faibles (en contact) – forces d'interaction très importantes, avec de nombreux voisins	– disposition irrégulière – distances entre entités très faibles (en contact) – forces d'interaction très importantes, avec de nombreux voisins assurant la cohésion du solide.	– entités en agitation perpétuelle, sans position fixe. – distances entre entités très élevées – forces d'interaction très faibles
Incompressible Indilatable	Incompressible Indilatable	Très compressible Dilatable
– **volume propre** – **forme propre**	– **volume propre** – **pas de forme propre : s'écoule**	– **pas de volume propre** – **pas de forme propre : s'écoule**
État condensé		**État fluide**



3. Échelles d'observations

- **Échelle macroscopique** : C'est notre échelle, son ordre de grandeur est de 1 m. À cette échelle, la matière parait continue. L'état du système est défini par la connaissance de grandeurs mesurables à notre échelle (volume V, quantité de matière n, température T ...).
- **Échelle microscopique** : C'est l'échelle des particules élémentaires du système. Son ordre de grandeur est de 10^{-10} m. À cette échelle, la matière est discontinue. L'état du système est déterminé par la connaissance des N vecteurs position et des N vecteurs vitesse.
- **Échelle mésoscopique** : C'est l'échelle intermédiaire entre les échelles microscopique et macroscopique, à la fois très petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique. Le système correspond à un volume $\mathrm{d}\tau$ assez grand, c'est-à-dire qui contient un nombre de particules suffisant pour donner un sens aux grandeurs thermodynamiques, mais suffisamment petit pour avoir accès à la valeur locale de la grandeur.

II. Description microscopique de la matière

1. Le **libre parcours moyen** est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs successifs.

$$\boxed{\ell pm_{(\text{gaz})} \approx 1\ \mu\text{m} \gg \ell pm_{(\text{liquide})} \approx 0,1\ \text{nm}}$$

2. Distribution des vitesses

- Les molécules dans un fluide sont en mouvement incessant. Ce mouvement est dû à l'agitation thermique.
- La densité moléculaire est uniforme.
- La distribution des vitesses est isotrope : les différentes directions de l'espace sont équivalentes.

On définit la **vitesse quadratique moyenne** :

$$v^* = \sqrt{\left\langle v^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i^2} \neq 0$$

3. La **température cinétique** est une mesure macroscopique de l'agitation thermique à l'échelle microscopique.
L'**énergie cinétique moyenne par atome d'un gaz parfait monoatomique** s'écrit :

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

4. La **pression** est un scalaire positif tel que la force exercée par les particules sur une paroi de surface S est : $\overrightarrow{F_{\text{gaz}\to\text{paroi}}} = PS\overrightarrow{n_{\text{gaz}\to\text{ext}}}$
La pression cinétique d'un gaz parfait est proportionnelle à la masse des particules, à la densité moléculaire et à la vitesse quadratique moyenne.

$$P = \frac{1}{3}mn^*(v^*)^2$$

III. Description macroscopique

1. Grandeurs d'état

a) Les **variables d'état** sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir (décrire) l'état d'un système thermodynamique.

b)
- Une variable d'état extensive est une grandeur qui dépend de la taille du système : elle est proportionnelle à la quantité de matière (ou à la masse). ex : V, n, m
- Une variable d'état intensive est une grandeur qui ne dépend pas de la taille du système. ex : P, T,

c) À toute grandeur extensive A , on associe :
- une grandeur massique : $a = \dfrac{A}{m}$
- une grandeur molaire : $A_m = \dfrac{A}{n}$

2. Équilibre thermodynamique

a) Un système est à l'**équilibre thermodynamique macroscopique** si ses grandeurs d'état ne varient pas ET s'il n'y a aucun transfert de matière ou d'énergie entre l'extérieur et le système.

b) L'**équilibre mécanique** suppose qu'il n'y a aucun mouvement macroscopique de matière dans le système.
- la pression P du système est la même en tout point du système
- $P = P_{\text{ext}}$ au niveau des parois déformables (et si on néglige les frottements)

c) L'**équilibre thermique** impose que :
- la température T du système est la même en tout point du système
- $T = T_{\text{ext}}$ au niveau des parois diathermanes (permettant les transferts thermiques)

3. L'**équation d'état** est la relation vérifiée par les variables d'état du système à l'équilibre thermodynamique.

IV. Systèmes modèles

1. Gaz parfait :

- Équation d'état :

$$PV = nRT$$

avec P en Pascal (Pa), V en m^3, n en mol, $R = 8,314$ J $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ mol^{-1} la constante des gaz parfaits, et T en kelvin (K).

- Les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits à basse densité moléculaire, c'est-à-dire à « haute température » et « basse pression ». Alors les molécules peuvent être assimilés à des points matériels sans interaction entre elles.

2. Phases condensées incompressibles et indilatables.

- Modèle des phases condensées : le volume ne dépend ni de la température (indilatable) ni de la pression (incompressible).
- L'équation d'état s'écrit alors $V(T,P) = n \times V_{m0}$, où V_{m0} est une constante.

Volumes molaires :

$$\boxed{V_{m(\text{gaz})} \approx 10^{-2}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \gg V_{m(\text{liquide})} \approx 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} > V_{m(\text{solide})} \approx 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Volumes massiques :

$$\boxed{v_{(\text{gaz})} \approx 1\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \gg v_{(\text{liquide})} \approx 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} > v_{(\text{solide})} \approx 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

V. Énergie interne et capacité thermique à volume constant

1. L'**énergie interne (U)** d'un système thermodynamique est la somme des énergies cinétiques d'agitation thermique des particules du système et des énergies potentielles d'interactions entre les particules constituant le système. C'est une grandeur extensive et additive. USI : Joule (J)
2. La **capacité thermique à volume constant** d'un système thermodynamique mesure la variation d'énergie interne du système lors d'une variation de la température le volume du système restant constant.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

C'est une grandeur extensive et additive. USI : J $\cdot$ K^{-1}

Capacité thermique molaire à volume constant : $C_{Vm} = \dfrac{C_V}{n}$ en J $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ mol^{-1}

Capacité thermique massique à volume constant : $c_V = \dfrac{C_V}{m}$ en J $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ kg^{-1}

3. Cas du gaz parfait

- **Pour un gaz parfait monoatomique** :

$$U^{GPM} = \sum \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mNv*^2 = \frac{3}{2}Nk_BT$$

$$U^{GPM} = \frac{3}{2}nRT \quad \text{et} \quad C_V^{GPM} = \frac{3}{2}nR$$

- L'énergie interne molaire d'un **gaz parfait** ne dépend que de la température : $U_m^{GP}(T)$.

$$\Delta U = U(T_F) - U(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} nC_{Vm}(T)\mathrm{d}T = nC_{Vm}(T_F - T_I)$$

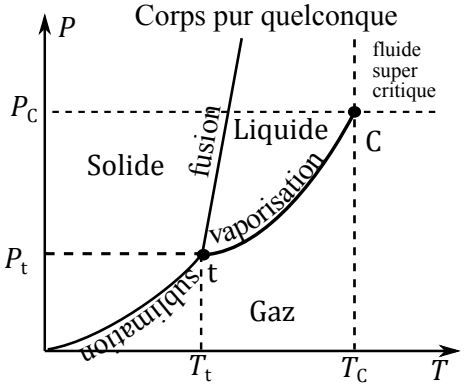
4. Cas d'une phase condensée indilatable et incompressible

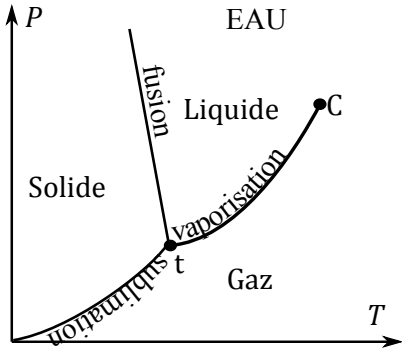
L'énergie interne molaire d'une phase condensée ne dépend que de la température : $U_m^{\varphi c}(T)$

$$\Delta U = U(T_F) - U(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} mc_V \mathrm{d}T = mc_V(T_F - T_I)$$

VI. Corps pur diphasé à l'équilibre

1. Diagramme (P, T)



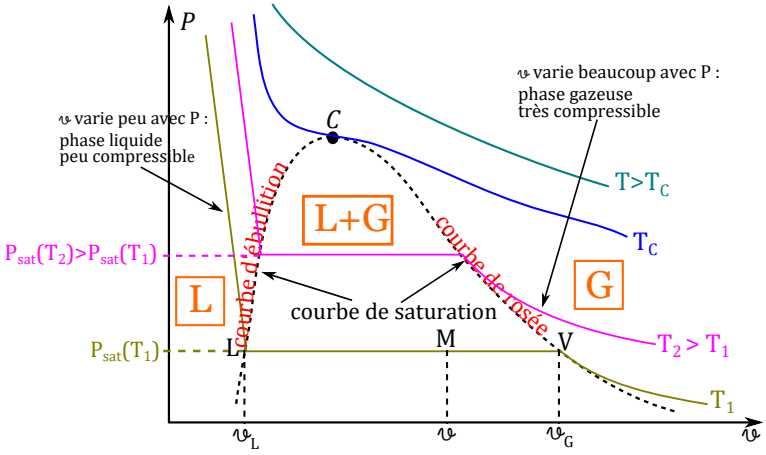


Le point d'intersection des trois courbes d'équilibre sous deux phases est appelé **point triple t**. Le point triple est l'état unique de température et de pression où **coexistent en équilibre** les états solide, liquide et gaz d'un même corps pur.

Au-delà du point critique le liquide et le gaz sont indiscernables, ils ont les mêmes propriétés physiques (masse volumique, indice optique ...) : fluide supercritique

En un point d'une courbe d'équilibre, il y a équilibre diphasé du corps pur : la température impose la pression.

2. Diagramme (P, v) pour l'équilibre liquide-vapeur



Théorème des moments :

$$x_G = \frac{m_G}{m} = \frac{\overline{LM}}{\overline{LV}} = \frac{v - v_L(T)}{v_G(T) - v_L(T)}$$

$$x_G\overline{MV} = x_L\overline{LM}$$

$$x_L = 1 - x_G$$

3. Comment déterminer l'état final en présence d'un changement d'état liquide/vapeur ?

- Calculer le volume massique du système : $v = \dfrac{V}{m}$.
- Comparer v au volume massique de la phase liquide v_L et de la phase gazeuse v_G (données fournies ou lues sur un diagramme (P, v)).
- Conclure :
  - Si $v < v_L$: alors le système est entièrement à l'état liquide. La pression dans le système est supérieure à la pression de vapeur saturante à la température T du système, et peut être lue sur le diagramme (P, v).
  - Si $v > v_G$: alors le système est entièrement à l'état gazeux. La pression dans le système est inférieure à la pression de vapeur saturante à la température T du système.

    La pression peut être lue sur le diagramme (P, v) s'il est fourni.

    La pression peut être calculée avec la loi des gaz parfaits si l'hypothèse est faite.
  - Si $v \in [v_L, v_G]$: alors le système est à l'équilibre liquide-gaz. La pression dans le système est égale à la pression de vapeur saturante à la température T du système.

    La proportion dans la phase liquide ou dans la phase gaz est déterminée avec le théorème des moments.

4. Équilibre en présence d'une atmosphère inerte

Les raisonnements menés précédemment pour l'équilibre d'un corps pur peuvent être adaptés en raisonnant sur la pression partielle en vapeur d'eau dans l'atmosphère.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 en augmentant la pression partielle en eau dans l'atmosphère : de l'eau liquide devient donc de la vapeur d'eau, on parle d'évaporation.
L'état final peut donc 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.

Ce qu'il faut savoir faire

- Reconnaître un système ouvert/fermé/isolé.
- Déterminer le caractère extensif ou intensif d'une grandeur d'état.
- Appliquer la condition d'équilibre mécanique.
- Appliquer la condition d'équilibre thermique.
- Utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.
- Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.
- Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron et d'Amagat.
- Établir l'expression de la pression cinétique.
- Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.
- Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température.
- Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P, v) : utiliser le théorème des moments.
- Utiliser la notion de pression partielle pour adapter les connaissances sur l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur au cas de l'évaporation en présence d'une atmosphère inerte.

Chapitre n°18 Premier principe – Bilans d'énergie

Ce qu'il faut savoir

I. Transformations et échanges d'énergie

1. Si le milieu extérieur exerce des contraintes sur le système alors on dit que le **système subit une transformation**, c'est-à-dire qu'il passe d'un état à un autre. Ceci se traduit par une variation des grandeurs d'état et s'accompagne ou non de transferts avec l'extérieur.

2. Transformations usuelles

- Une transformation est **isochore** quand le volume du système est constant au cours de la transformation.
- Une transformation est **isobare** quand la pression du système est définie tout au long de la transformation et garde une valeur constante.
- Une transformation **monobare** est une transformation au cours de laquelle la pression exercée par le milieu extérieur sur les parois mobiles du système garde une valeur constante : $P_{\text{ext}} = \text{cste}$.
- Une transformation est **isotherme** quand la température du système est définie tout au long de la transformation et garde une valeur constante.
- Une transformation **monotherme** est une transformation au cours de laquelle la température du milieu extérieur avec lequel le système échange de l'énergie par transfert thermique (via des parois diathermanes) garde une valeur constante : $T_{\text{ext}} = \text{cste}$.

3. Travail des forces de pression

a) Travail élémentaire des forces de pression :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}\mathrm{d}V$$

b) Travail des forces de pression au cours d'une transformation quelconque :

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P_{\text{ext}}\mathrm{d}V$$

c) Travail des forces de pression au cours d'une transformation avec équilibre mécanique à chaque instant (réalisée suffisamment lentement pour qu'à chaque instant $P = P_{\text{ext}}$) :

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P\mathrm{d}V$$

4. a) Le **transfert thermique** est un transfert d'énergie microscopique désordonnée. Il existe trois types de transfert thermique : la **conduction** (grâce aux collisions entre particules), la **convection** (mouvement macroscopique du fluide), **rayonnement** (mise en jeu d'ondes électromagnétiques, existe dans le vide).

b) Une **transformation adiabatique** est une transformation au cours de laquelle $Q = 0$.
Une transformation réelle pourra être modélisée par une transformation adiabatique si elle est rapide par rapport aux durées caractéristiques de transfert thermique ou si les parois sont épaisses (athermanes).

c) Un **thermostat** est un système thermodynamique échangeant du transfert thermique sans que sa température ne change. Au contact d'un thermostat la transformation du système est monotherme.

d) Une transformation réelle est **isotherme** si le système est en contact avec un thermostat et si la transformation est lente (équilibre thermique réalisé à chaque instant).

II. Premier principe

1. L'**énergie totale d'un système thermodynamique** est $\mathscr{E} = \mathscr{E}_{m,\text{macro}} + U = \mathscr{E}_{c,\text{macro}} + \mathscr{E}_{p,\text{ext}} + U$

2. Énoncé du premier principe.

a) À tout système thermodynamique est associée une fonction d'état extensive appelée énergie interne et notée U.
Au cours d'une transformation d'un **système FERMÉ** entre deux états d'équilibre thermodynamique, la variation de l'énergie totale du système est égale à la somme des travaux et des transferts thermiques reçus algébriquement par le système :

$$\Delta\mathscr{E} = \mathcal{W} + \mathcal{Q} \Leftrightarrow \Delta\mathscr{E}_m + \Delta U = \mathcal{W}_{\text{tot}} + \mathcal{Q}$$

b) Pour un **système macroscopiquement au repos** ($\Delta\mathscr{E}_c = 0$) et soumis à aucune force conservative ($\Delta\mathscr{E}_p = 0$), le premier principe s'écrit

$$\Delta U = W + Q$$

3. Méthode des bilans d'énergie

① Définir précisément le **système fermé** étudié.

② Préciser proprement les **états d'équilibre initial et final** de la transformation étudiée, en listant les paramètres connus pour les deux états :

EI	$\longrightarrow$	EF
$T_I =$		$T_F =$
$P_I =$		$P_F =$
$V_I =$		$V_F =$

Préciser également la **nature particulière de la transformation** : adiabatique, isotherme, ...

③ Écrire le **premier principe entre les deux états d'équilibre** définis à l'étape précédente (le plus souvent le système est macroscopiquement au repos) : $\Delta U = \mathcal{W}_{\text{tot}} + \mathcal{Q}$.

④ **Calculer $\Delta U = U_F - U_I$.**
L'énergie interne étant une fonction d'état, ***la variation de U est indépendante du chemin suivi***.

⑤ **Calculer le travail $\mathcal{W}_{\text{tot}} = \mathcal{W}_{\text{pression}} + \mathcal{W}_{\text{autres}}$**, avec :

- transformation quelconque : $\mathcal{W}_{\text{pression}} = \int_{V_I}^{V_F} -P_{\text{ext}}\mathrm{d}V$, avec P_{ext} la pression extérieure au système.
- transformation infiniment lente et mécaniquement réversible : $\mathcal{W}_{\text{pression}} = \int_{V_I}^{V_F} -P\mathrm{d}V$, avec P la pression du système.
- $\mathcal{W}'$: travaux des autres forces non conservatives (autres que les forces de pression)
  Par exemple : travail électrique $W_{\text{élec}} = \int_{EI}^{EF} u(t)i(t)\mathrm{d}t$.

Le travail dépend du chemin suivi

⑥ **En déduire le transfert thermique à l'aide du 1er principe** $\mathcal{Q} = \Delta U - \mathcal{W}_{\text{tot}}$ (ou $\mathcal{Q} = \Delta\mathscr{E} - \mathcal{W}_{\text{tot}}$).
Le transfert thermique dépend du chemin suivi.

III. Enthalpie d'un système

1. Définitions

■ L'**enthalpie** d'un système thermodynamique à l'équilibre thermodynamique est définie par

$$H = U + PV$$

USI : Joule (J)

■ La **capacité thermique à pression constante** d'un système thermodynamique mesure la variation d'enthalpie du système lors d'une variation de la température la pression restant constante.

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

C'est une grandeur extensive et additive. USI : $\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1}$

2. Gaz parfait

■ L'**enthalpie molaire d'un gaz parfait** s'écrit : $H_m^{GP}(T) = U_m^{GP}(T) + RT$, elle ne dépend que de la température.

■ Les **capacités molaires des gaz parfaits** sont reliées par :

$$C_{Pm}^{GP} = C_{Vm}^{GP} + R$$

- En définissant $\gamma = \dfrac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$, on peut écrire :

$$C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } C_{Pm} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$$

- La **variation de l'enthalpie d'un gaz parfait** s'écrit

$$\Delta H^{GP} = \int_{T_i}^{T_f} n\ C_{Pm}^{GP}(T)\ \mathrm{d}T = nC_{Pm}(T_f - T_i)$$

3. Phases condensées incompressibles et indilatables

- L'**enthalpie molaire (ou massique)d'une phase condensée** est environ égale à l'énergie interne molaire (ou massique) ($PV_m \ll U_m$), donc H_m ne dépend que de la température : $H_m = H_m(T)$.
- Les phases condensées étant très peu dilatables et très peu incompressibles, la capacité thermique à pression constante et la capacité thermique à volume constant sont presque égales : $C_{Pm}^{\varphi c} \approx C_{Vm}^{\varphi c}$, on parlera donc de la **capacité thermique d'une phase condensée**.
- La capacité thermique massique de l'eau liquide vaut $c_{\text{eau},l} = 4,18\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- La **variation de l'enthalpie d'une phase condensée** s'écrit

$$\Delta H^{\varphi c} \approx \Delta U^{\varphi c} \approx \int_{T_i}^{T_f} m\ c\ \mathrm{d}T \approx m\ c\ (T_f - T_i)$$

4. Premier principe sous la forme d'un bilan d'enthalpie

Au cours d'une **transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'EI et l'EF, c'est-à-dire** $P_I = P_{\text{ext}} = P_F$, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H = W_{\text{autres}} + Q$$

avec W_{autres} le travail autre que celui des forces de pression.
Souvent $W_{\text{autres}} = 0$, alors $\Delta H = Q$.

IV. Bilans d'enthalpie en présence de transition de phase

1. L'enthalpie massique de transition de phase

d'un corps pur passant de la phase φ_1 à la phase φ_2, à la température T et à la pression d'équilibre $P = P_{\text{éq}}(T)$, est la différence des enthalpies massiques d'un corps pur dans la phase φ_2 et dans la phase φ_1, à la même température T et à la pression d'équilibre $P = P_{\text{éq}}(T)$:

$$\Delta_{\varphi_1 \to \varphi_2} h(T) = h_{\varphi_2}(T) - h_{\varphi_1}(T) \text{ en } \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

L'enthalpie massique de fusion s'écrit ainsi : $\Delta_{\text{fus}} h(T) = h_L(T) - h_S(T)$
Enthalpie massique de vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} h(T) = h_V(T) - h_L(T) = -\Delta_{\text{liq}} h(T)$
Enthalpie massique de sublimation : $\Delta_{\text{sub}} h(T) = h_V(T) - h_S(T) = -\Delta_{\text{cond}} h(T)$

2. Application du 1er principe en présence d'un changement d'état

Suivre la méthode générale, et pour exprimer la variation d'enthalpie du (sous-)système en présence d'un changement d'état :

- Définir un **chemin imaginaire** menant de l'état initial à l'état final faisant apparaître des étapes au cours desquelles, il se produit :
  - soit un changement d'état isobare et isotherme, la pression et la température du (sous-)système sont constantes ;
  - soit un changement de température du (sous-)système sans changement d'état.
- Exprimer la variation d'enthalpie pour chaque étape du chemin imaginaire :
  - si le (sous-)système subit un changement d'état complet ($\varphi_1 \to \varphi_2$) : $\Delta H = m\Delta_{\varphi_1 \to \varphi_2} h(T)$;
  - si le (sous-)système subit un changement d'état partiel ($\varphi_1 \to \varphi_2$) : $\Delta H = m(x_{2f} - x_{2i})\Delta_{\varphi_1 \to \varphi_2} h(T)$
  - si le (sous-)système subit un changement de température : $\Delta H = C_P \Delta T$

Ce qu'il faut savoir faire

- Définir le système.
- Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final.
- Utiliser le vocabulaire usuel : évolution isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme.
- Calculer le travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable.
- Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron.
- Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : cnoduction, convection et rayonnement.
- Proposer de manière argumentée le modèle limite le mieux adapté à une situation réelle entre une transformation adiabatique et une transformation isotherme.
- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail W et transfert thermique Q.
- Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.
- Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange.
- Calculer le transfert thermique Q sur un chemin donné connaissant le travail W et la variation de l'énergie interne ΔU.
- Exprimer l'enthalpie molaire $H_m(T)$ d'un gaz parfait à partir de l'énergie interne.
- Comprendre pourquoi l'enthalpie molaire H_m d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T.
- Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final.
- Connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.

Chapitre n°19 Deuxième principe et bilan d'entropie

Ce qu'il faut savoir

I. Deuxième principe

1. Nécessité d'un deuxième principe

- Le premier principe est un principe de conservation, mais ne permet pas de déterminer le sens des transformations possibles. Le deuxième principe fournit un principe d'évolution.
- Une transformation thermodynamique est réversibles si les contraintes extérieures varient continûment et suffisamment lentement pour que le système soit toujours à l'équilibre et si on peut inverser le sens de la transformation par un changement infinitésimal des contraintes extérieures.
- Une transformation réelle est nécessairement irréversible.
- Les sources d'irréversibilité sont nombreuses : frottements, inhomogénéités (de pression, de température, de densité moléculaire ...).

2. Énoncé du deuxième principe

a) À tout système thermodynamique est associée une fonction d'état extensive, notée S, et appelée entropie.

b) Au cours d'une transformation d'un **système fermé** entre deux états d'équilibre thermodynamique, on a :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

— avec $S_{\text{éch}}$, l'**entropie échangée** reçue algébriquement par le système au cours de la transformation. Au cours de la transformation, si le système est en contact avec des thermostats différents de températures constantes $T_{\text{ext},i}$:

$$S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext},i}}$$

avec

· $T_{\text{ext},i}$ la température constante du thermostat extérieur au système, traversée par le transfert thermique Q_i,

· Q_i le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation, en contact avec l'extérieur de température $T_{\text{ext},i}$ constante

— et l'**entropie créée** $S_{\text{créée}}$, qui est nécessairement positive ou nulle :

· $S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation réelle irréversible

· $S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible

· si $S_{\text{créée}} < 0$ la transformation est impossible

II. Loi de Laplace

est une relation vérifiée par les variables d'état T, P, V

— d'un **système fermé d'un gaz parfait** (de coefficient γ constant),

— au cours d'une transformation **adiabatique réversible**,

— n'échangeant que du travail des forces de pression.

$$\begin{aligned} PV^\gamma &= \text{cste} = P_iV_i^\gamma = P_fV_f^\gamma \\ TV^{\gamma-1} &= \text{cste} = T_iV_i^{\gamma-1} = T_fV_f^{\gamma-1} \\ T^\gamma P^{1-\gamma} &= \text{cste} = T_i^\gamma P_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma P_f^{1-\gamma} \end{aligned}$$

III. Entropie lors d'une transition de phase

1. L'**entropie massique de transition de phase** d'un corps pur passant de la phase φ_1 à la phase φ_2, à la température T et à la pression d'équilibre $P = P_{\text{éq}}(T)$, est la différence des entropies massiques d'un corps pur dans la phase φ_2 et dans la phase φ_1, à la même température T et à la pression d'équilibre $P = P_{\text{éq}}(T)$:

$$\Delta_{\varphi_1\to\varphi_2} s(T) = s_{\varphi_2}(T) - s_{\varphi_1}(T) \text{ en } \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$$

Entropie massique de fusion : $\Delta_{\text{fus}} s(T) = s_L(T) - s_S(T) = -\Delta_{\text{sol}} s(T)$
Entropie massique de vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} s(T) = s_V(T) - s_L(T) = -\Delta_{\text{liq}} s(T)$
Entropie massique de sublimation : $\Delta_{\text{sub}} s(T) = s_V(T) - s_S(T) = -\Delta_{\text{cond}} s(T)$

2. Lors d'un **changement d'état réalisé à la température T constante**, les entropie et enthalpie massiques de changement d'état sont reliées par :

$$\Delta_{\varphi_1\to\varphi_2} s(T) = \frac{\Delta_{\varphi\to\varphi_2} h(T)}{T}$$

IV. Bilans d'entropie

1. Définir le **système fermé** étudié.
2. **Préciser proprement les états d'équilibre initial et final** de la transformation étudiée, en listant les paramètres connus pour les deux états :

EI	$\longrightarrow$	EF
$T_I =$		$T_F =$
$P_I =$		$P_F =$
$V_I =$		$V_F =$

   Préciser également **la nature particulière de la transformation** : adiabatique, isotherme, ...
3. Écrire le **deuxième principe entre les deux états d'équilibre** définis à l'étape précédente : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$.
4. Calculer la **variation d'entropie du système $\Delta S = S_f - S_i$**.
   - Pour calculer les variations d'entropie, on utilise l'expression de l'entropie adaptée au système étudié.
   - Dans le cas où le système est composé de plusieurs sous-systèmes, utiliser le fait que S est additive et calculer la variation d'entropie pour chaque sous-système.
5. Calculer l'**entropie échangée**
   - Si la transformation est adiabatique / le système est calorifugé, alors $S_{\text{éch}} = 0$
   - Sinon, on détermine l'expression de l'entropie échangée avec la relation $S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext},i}}$.

     Les transferts thermiques entre le système et l'extérieur se calculent avec le 1er principe de la thermodynamique.

     ⚠ L'entropie échangée dépend du chemin suivi.
6. **Déterminer l'entropie créée** par application du 2e principe :

$$S_{\text{crée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$$

7. **Interpréter** :
   - Si $S_{\text{créée}} > 0$, alors la transformation est irréversible (réelle) => trouver les causes !
   - Si $S_{\text{créée}} = 0$, alors la transformation est réversible
   - si $S_{\text{créée}} < 0$, alors la transformation est impossible
8. **En présence d'un changement d'état**, suivre la même méthode que précédemment.

   Pour exprimer la **variation d'entropie lors d'une transformation faisant intervenir un changement d'état**, il faut :
   - Définir un **chemin imaginaire** menant de l'état initial à l'état final faisant apparaître des étapes au cours desquelles, il se produit :
     - soit un changement d'état isobare et isotherme, la pression et la température du (sous-)système sont constantes ;
     - soit un changement de température du (sous-)système sans changement d'état.
   - Exprimer la **variation d'entropie pour chaque étape du chemin imaginaire** :
     - si le (sous-)système subit un changement d'état complet : $\Delta S = m\Delta_{\varphi_1\to\varphi_2} s(T) = m\frac{\Delta_{\varphi_1\to\varphi_2} h(T)}{T}$;
     - si le (sous-)système subit un changement d'état partiel :
       $\Delta S = m(x_{2f} - x_{2i})\Delta_{\varphi_1\to\varphi_2} s(T) = m(x_{2f} - x_{2i}) \times \frac{\Delta_{\varphi_1\to\varphi_2} h(T)}{T}$
     - si le (sous-)système subit un changement de température (sans changement d'état), il faut utiliser les expressions fournies de l'entropie.

V. Interprétation statistique de l'entropie

À un état macroscopique donné, un macroétat (caractérisé par P, T, V), peuvent correspondre un grand nombre Ω d'états microscopiques, ou microétats.
L'entropie d'un macroétat est reliée au nombre Ω de microétats par la formule de Boltzmann

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

(avec $k_B = 1,38.10^{-23}$ J $\cdot$ K^{-1} la constante de Boltzmann).

Ce qu'il faut savoir faire

- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.
- Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.
- Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.
- Exploiter l'extensivité de l'entropie.
- Connaitre la loi de Laplace et ses conditions d'application.
- Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : $\Delta h_{12}(T) = T\Delta s_{12}(T)$.

Chapitre n°20 Machines thermiques

Ce qu'il faut savoir

I. Modélisation des machines dithermes

1.
- Source de chaleur (thermostat) : système qui n'échange pas de travail, il n'échange que du transfert thermique. Une source de chaleur est de plus idéale si elle échange du transfert thermique sans que sa température ne varie.
- Machines thermiques : Une machine thermique est un dispositif dans lequel un fluide décrit un cycle qui permet une conversion continue d'énergie. Le fluide permet les échanges d'énergie entre les divers organes de la machine et le milieu extérieur.
- Moteur thermique fournit globalement du travail au milieu extérieur au cours d'un cycle : $W_{\text{cycle}} < 0$.
- Récepteur thermique : reçoit globalement du travail au cours d'un cycle : $W_{\text{cycle}} > 0$.

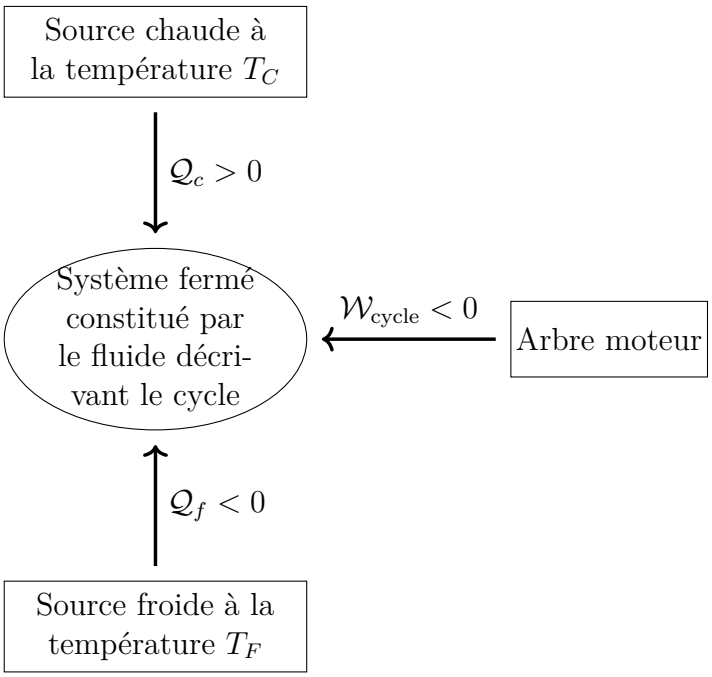
2. On cours d'un cycle, une **machine ditherme** reçoit algébriquement le travail W_{cycle}, le transfert thermique Q_C de la part de la source chaude (T_C) et le transfert thermique Q_F de la part de la source froide (T_F).

- Un **moteur** est une machine thermique qui reçoit du transfert thermique d'une source chaude et doit fournir du travail au milieu extérieur :
  - reçoit effectivement du transfert thermique de la part de la source chaude : $\mathcal{Q}_c > 0$;
  - fournit effectivement du travail à l'extérieur : $\mathcal{W}_{\text{cycle}} < 0$;
  - fournit effectivement du transfert thermique à la source froide : $\mathcal{Q}_f < 0$;

  Le rendement d'un moteur ditherme s'écrit :

  $$r = -\frac{W_{\text{cycle}}}{Q_C}$$

  OdG typique : $r \approx 0,30 < 1$



- Un **réfrigérateur** et **pompe à chaleur dithermes** sont des machines thermiques, qui ; grâce au travail reçu, prélèvent du transfert thermique à la source froide et fournissent du transfert thermique à la source chaude :
  - reçoivent effectivement du travail de la part de l'extérieur : $\mathcal{W}_{\text{cycle}} > 0$;
  - fournissent effectivement du transfert thermique à la source chaude : $\mathcal{Q}_c < 0$;
  - reçoivent effectivement transfert thermique de la part de la source froide : $\mathcal{Q}_f > 0$.

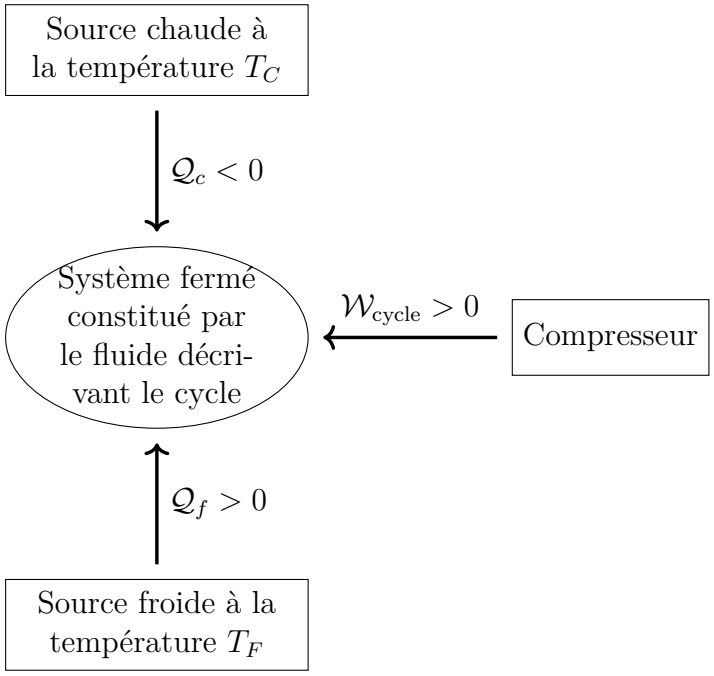
  L'efficacité d'un réfrigérateur ditherme s'écrit :

  $$e = \frac{Q_F}{W_{\text{cycle}}}$$

  L'efficacité d'une pompe à chaleur ditherme s'écrit :

  $$e = -\frac{Q_C}{W_{\text{cycle}}}$$

  OdG typiques : $e \approx 3 - 6 > 1$



II. Théorème de Carnot

1. L'efficacité d'une machine ditherme cyclique réelle est toujours inférieure ou égale à l'efficacité de Carnot obtenue dans le cas d'un cycle réversible, qui est maximale et qui ne dépend que de la température des deux sources de chaleur (thermostats).

2. Comment établir les rendement/efficacité de Carnot ?

a) Écrire les deux principes sur un cycle :

$$0 = W_{\text{cycle}} + Q_c + Q_f \quad (1)$$
$$0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{\text{créée}} \quad (2)$$

b) Transformer le 2e principe sous la forme d'une inégalité en utilisant $S_{\text{créée}} \geq 0$: $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$.

c) Exprimer à l'aide du 1er principe la grandeur qui n'intervient pas dans l'efficacité/rendement de la machine étudiée en fonction des deux autres.

d) L'injecter dans l'inégalité issue du deuxième principe.

e) Mener les calculs pour faire apparaître le rendement/l'efficacité recherchée et obtenir une inégalité du type « $e \leq$ un truc qui ne dépend que de T_c et T_f ».

3. Efficacités et rendement de Carnot :

- Rendement de Carnot d'un moteur ditherme : $r_{m,C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$
- Efficacité de Carnot d'un réfrigérateur ditherme : $e_{R,C} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$
- Efficacité de Carnot d'une pompe à chaleur ditherme : $e_{P\text{à}C,C} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$

III. Étude d'une machine avec piston (ex : moteur à explosion)

Toutes les transformations du fluide ont lieu dans le même cylindre. S'agissant d'un système fermé « habituel » les calculs des grandeurs énergétiques échangées (transferts thermiques et travaux) se font en appliquant le premier principe pour un système fermé.

Ce qu'il faut savoir faire

- Analyser un dispositif concret (réfrigérateur, pompe à chaleur, ...) et le modéliser par une machine cyclique ditherme. *Il s'agit d'analyser le fonctionnement décrit par l'énoncé et en extraire les informations permettant de la modéliser par une machine cyclique ditherme.*
- Calculer le rendement ou l'efficacité d'une machine thermique à partir des énergies échangées au cours d'un cycle.
- Justifier le théorème de Carnot (efficacité maximale d'une machine ditherme), et l'utiliser.

GAZ PARFAIT

hyp = pas d'interaction particules ponctuelles

$PV = nRT$

Température $\frac{1}{2} m (v^*)^2 = \frac{3}{2} k_B T$

v^* : vitesse quadratique moyenne

Énergie interne $U_m(T)$

$\Delta U = n C_{Vm} \Delta T$

Enthalpie $H_m(T) = U_m(T) + RT$

$\Delta H = n C_{Pm} \Delta T$

$C_{Pm} = C_{Vm} + R$

GPM
$U_m = \frac{3}{2} RT$ $C_{Vm} = \frac{3}{2} R$
$H_m = \frac{5}{2} RT$ $C_{Pm} = \frac{5}{2} R$

Transfo adiabatique réversible ⇒ loi de Laplace
$PV^{\gamma} = cte$ (etc...)

Définitions générales

- Énergie interne $U = E_{cinéto} + E_{pint}$
  Capacité thermique à V constant $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
  Enthalpie $H = U + PV$
  Capacité thermique à P constant $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$
- Isochore $V = cst$
  Monobare $P_{ext} = cst$ Isobare $P_{syst} = cste$
  Monotherme $T_{ext} = cst$ Isotherme $T_{syst} = cste$
  Adiabatique $Q = 0$
- U, H, S = fonction d'état extensives
  variat° indépendante du chemin suivi
  $U(\mathcal{E}_1 \cup \mathcal{E}_2) = U(\mathcal{E}_1) + U(\mathcal{E}_2)$

1er principe

Système FERMÉ entre EI et EF

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

Système macroscopiquement au repos

$\Delta U = W + Q$

Transformat° monobare ET $P_I = P_{ext} = P_F$
ou isobare

$\Delta H = W' + Q$

Travail $W = W_P + W'$

× Travail des forces de pression
$W_P = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext}\, dV$

× Si transfo mécaniquement réversible
$P = P_{syst}$
$W_P = \int_{V_i}^{V_f} -P\, dV$

× W' = travail autre que W_P
$W' = W_{élec}$
$= \int_{t_i}^{t_f} u(t)\, i(t)\, dt$

Thermodynamique

Phases condensées

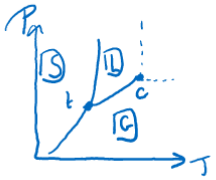
hyp : V_m indépendant de T et P
$V(T, P, n) = n \times \underbrace{V_m}_{\text{constant}}$

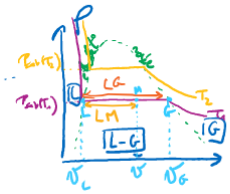
$H_m(T) \simeq U_m(T)$

$\Delta H \simeq \Delta U = mc\Delta T$

$(C_P \simeq C_V)$

Changement d'état





Théorème des moments : $x_G = \frac{LM}{LG} = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}$

Enthalpie massique de chgt d'état $\varphi_1 \to \varphi_2$ à T_{12} et $P_{ext}(T_{12})$ $\Delta_{\varphi_1 \to \varphi_2} h(T_{12}) = h_{\varphi_2}(T_{12}) - h_{\varphi_1}(T_{12})$

Entropie massique de chgt d'état $\varphi_1 \to \varphi_2$ à T_{12} et $P_{ext}(T_{12})$ $\Delta_{\varphi_1 \to \varphi_2} s(T_{12}) = s_{\varphi_2}(T_{12}) - s_{\varphi_1}(T_{12})$

$\Delta_{\varphi_1 \to \varphi_2} s(T_{12}) = \frac{\Delta_{\varphi_1 \to \varphi_2} h(T_{12})}{T_{12}}$

2ème principe

Syst. fermé entre EI et EF

$\Delta S = S_{éch} + S_{créée}$

entropie échangée : $S_{éch} = \sum \frac{Q_i}{T_{ext,i}}$

entropie créée : $S_{créée} \geq 0$

Comment calculer W_p et Q ?

mardi 7 mai 2024 22:47

Calculer le travail des forces de pression

EI $\xrightarrow[\text{à identifier}]{\text{contraintes}}$ EF

P_i, T_i, V_i → P_f, T_f, V_f

adiabatique

1er principe $\Delta U = W_p + \cancel{Q}^{\,0}$

$$\boxed{W_p = C_v(T_f - T_i)}$$

monobare à P_{ext} cste

$$W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext}\,dV$$

$$\boxed{W_p = -P_{ext}(V_f - V_i)}$$

isochore

$$\boxed{W_p = 0}$$

brutale

$$W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext}(V)\,dV$$

⚠

il faut connaître $V \mapsto P_{ext}(V)$

quasi-statique

$\forall t \quad P_{ext}(t) = P(t)$

$$\boxed{W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P(V)\,dV}$$

Il faut connaître $P : V \mapsto P(V)$

isobare

Pest constante

$P : V \mapsto P_A$ cste

$$W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P_A\,dV$$

cste

$$\boxed{W_p = -P_A(V_f - V_i)}$$

pression constante du système

isotherme d'un GP à T_0

$$W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P(V)\,dV$$

⚠ P varie, V varie

avec $P(V) = \dfrac{nRT_0}{V}$ ← volume au cours de la transformation

cste

$$W_p = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT_0}{V}\,dV = -nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\boxed{W_p = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}$$

Calculer le transfert thermique

EI $\xrightarrow[\text{à identifier}]{\text{contraintes}}$ EF

P_i, T_i, V_i → P_f, T_f, V_f

adiabatique

$$\boxed{Q = 0}$$

- monobare P_{ext} = cte
  ET $P_i = P_{ext}$ et $P_f = P_{ext}$
- ou isobare

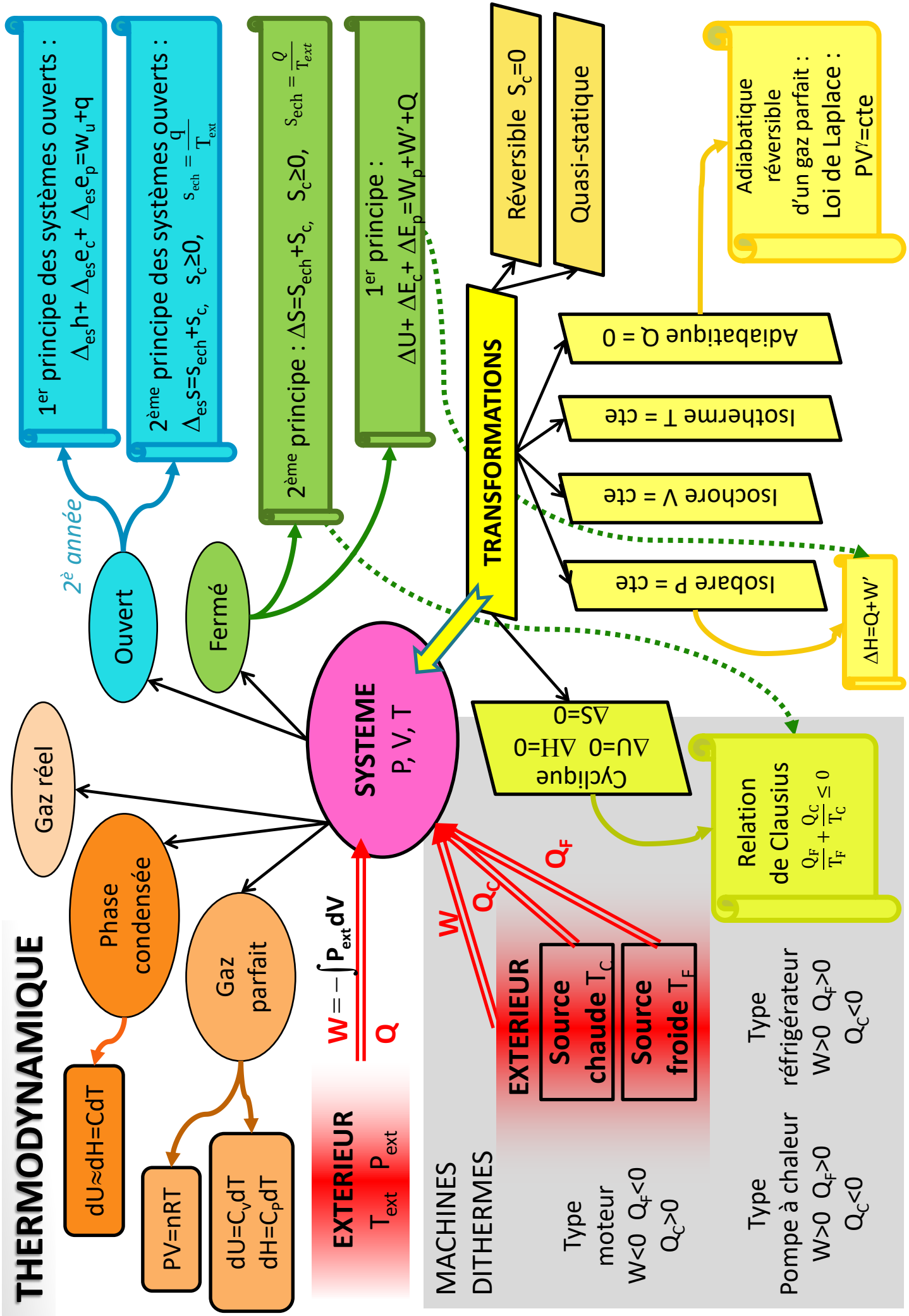
1er principe avec l'enthalpie

$$\boxed{\begin{aligned} Q &= \Delta H \\ Q &= n C_{pm} \times (T_f - T_i) \end{aligned}}$$

transformation quelconque

1er principe $Q = \Delta U - W_p$ à calculer au préalable

$\Delta U \to n C_{vm}(T_f - T_i)$


THERMODYNAMIQUE
Gaz réel
Phase condensée
Gaz parfait
dU≈dH=CdT
PV=nRT
dU=C_vdT
dH=C_pdT
2è année
Ouvert
Fermé
1er principe des systèmes ouverts :
Δ_es h+ Δ_es e_c+ Δ_es e_p=w_u+q
2ème principe des systèmes ouverts :
Δ_es s=s_ech+s_c, s_c≥0, s_ech = q/T_ext
2ème principe : ΔS=S_ech+S_c, S_c≥0, S_ech = Q/T_ext
1er principe :
ΔU+ ΔE_c+ ΔE_p=W_p+W'+Q
SYSTEME
P, V, T
W = −∫P_ext dV
Q
EXTERIEUR
T_ext P_ext
TRANSFORMATIONS
Réversible S_c=0
Quasi-statique
Adiabatique Q = 0
Isotherme T = cte
Isochore V = cte
Isobare P = cte
Adiabatique réversible d'un gaz parfait :
Loi de Laplace :
PV^γ=cte
ΔH=Q+W'
Cyclique
ΔU=0 ΔH=0
ΔS=0
Relation de Clausius
Q_F/T_F + Q_C/T_C ≤ 0
MACHINES DITHERMES
EXTERIEUR
Source chaude T_C
Source froide T_F
W
Q_C
Q_F
Type moteur
W<0 Q_F<0
Q_C>0
Type Pompe à chaleur
W>0 Q_F>0
Q_C<0
Type réfrigérateur
W>0 Q_F>0
Q_C<0