

Thermodynamique I – Description d'un système à l'équilibre

Les différentes échelles de description

Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen ℓ_c des particules dans un fluide est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives.

- Dans un gaz à pression et température ambiantes, $\ell_c \approx 0,1 \mu\text{m}$; dans un liquide, $\ell_c \approx 1 \text{ nm}$.

Échelle mésoscopique

L'échelle mésoscopique a est définie telle qu'un volume a^3 soit considérée comme :

- microscopiquement grand (il contient un grand nombre de molécules);
- macroscopiquement petit (il est considéré comme ponctuel à l'échelle du système étudié).
- Un volume mésoscopique a^3 est considéré comme un volume élémentaire, noté $d\tau$.

Un système peut être envisagé à trois échelles de description :

- l'échelle microscopique caractérisée par le libre parcours moyen ℓ_c ;
- l'échelle mésoscopique a ;
- l'échelle macroscopique L , dimension caractéristique du système.

Ces échelles sont telles que

$$\ell_c \ll a \ll L.$$

Description cinétique d'un gaz

Distribution des vitesses moléculaires d'un gaz parfait monoatomique

Un gaz parfait monoatomique est constitué d'atomes rigoureusement ponctuels, sans interactions entre eux.

- Le gaz parfait est un modèle, qui permet de décrire correctement un gaz réel lorsque sa pression n'est pas trop élevée.

Dans l'hypothèse du chaos moléculaire dans un gaz parfait à l'équilibre, la loi de distribution des vitesses moléculaires du gaz est

- **homogène** : la répartition des vitesses des molécules contenues dans un volume mésoscopique $d\tau$ est indépendante de la position de ce volume;
- **isotrope** : les vitesses des molécules d'un volume $d\tau$ sont également réparties dans toutes les directions de l'espace. Il n'y a aucune direction privilégiée, c'est-à-dire aucun mouvement d'ensemble des molécules dans une direction particulière;
- **stationnaire** : la répartition des vitesses ne dépend pas du temps; cela découle de l'équilibre thermodynamique du gaz.

Vitesse quadratique moyenne

On peut définir des grandeurs moyennes relatives aux $N \gg 1$ molécules contenues dans un volume mésoscopique $d\tau$:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i.$$

La vitesse quadratique moyenne des molécules d'un gaz est définie par

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

où $\langle v^2 \rangle$ désigne la valeur moyenne du carré de la vitesse des molécules du gaz.

- La vitesse quadratique moyenne n'est pas égale à la vitesse moyenne : $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \neq \langle v \rangle$.

Pression cinétique

La pression en un point M d'un gaz est définie à partir de la force moyenne $d\vec{F}$ s'exerçant sur une surface mésoscopique d'aire dS_M centrée en M :

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

où \vec{n} est le vecteur unitaire ($\|\vec{n}\| = 1$), normal à la surface du solide en M , dirigé du gaz vers le solide.

La pression cinétique d'un gaz parfait monoatomique est donnée par

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2,$$

où n^* est la densité moléculaire du gaz, u la vitesse quadratique moyenne et m la masse des molécules.

Température cinétique

La température cinétique T d'un gaz parfait monoatomique est définie par

$$\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T,$$

où m est la masse d'un atome, u sa vitesse quadratique moyenne et $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann.

La température s'exprime en kelvins (K).

- Le terme $\frac{1}{2} m u^2$ représente l'énergie cinétique moyenne d'un atome.

Système thermodynamique

Un système thermodynamique est une partie de l'univers délimitée par une surface fermée, appelée frontière, contenant un grand nombre de particules microscopiques.

- La frontière peut être une surface réelle (paroi d'un récipient) ou fictive.
- La frontière peut être mobile : le système peut se déformer.
- La frontière sépare le système de l'**extérieur**.

Un système thermodynamique peut être :

- **ouvert** s'il échange de la matière avec l'extérieur;
- **fermé** s'il n'échange pas de matière, mais peut échanger de l'énergie avec l'extérieur;
- **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

Grandeur extensive, grandeur intensive

Une grandeur est dite extensive lorsqu'elle est additive lors de la réunion de deux systèmes dis-joints.

Exemples : le volume, la masse, la charge électrique.

Une grandeur est dite intensive lorsqu'elle est indépendante de la quantité de matière qui constitue le système.

Exemples : la température, la pression.

- Une grandeur extensive est définie sur la totalité du système.
- Une grandeur intensive est définie localement, en un point¹ du système.
- Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

Toute grandeur n'est pas nécessairement intensive ou extensive : l'aire de la frontière d'un système n'est ni intensive ni extensive.

Bilan de grandeur extensive, grandeur conservative

Soit X une grandeur extensive relative à un système \mathcal{S} . La variation de cette grandeur entre deux instants t_1 et t_2 est notée $\Delta X = X(t_2) - X(t_1)$.

La variation d'une grandeur extensive X relative à un système \mathcal{S} entre les instants t_1 et t_2 s'écrit sous la forme du bilan

$$\Delta X = X_{\text{reçu}} + X_{\text{créé}}$$

où $X_{\text{reçu}}$ est la quantité de la grandeur X reçue par le système à travers sa frontière Σ et $X_{\text{créé}}$ est la quantité de la grandeur X créée au sein du système.

- Les termes $X_{\text{reçu}}$ et $X_{\text{créé}}$ sont algébriques; par convention², ils sont positifs si la grandeur X est effectivement reçue par le système (par création en son sein ou par échange à travers la frontière).
- On note avec le symbole Δ la **variation** d'une grandeur entre deux instants, qui s'écrit donc comme la différence de deux termes : $\Delta X = X(t_2) - X(t_1)$, soit « grandeur finale » – « grandeur initiale ». En revanche, les termes $X_{\text{reçu}}$ et $X_{\text{créé}}$ ne sont pas des variations de la grandeur X mais des **quantités** de grandeur X ; on les note donc sans le symbole Δ .
- Lors d'une transformation dite « élémentaire », se produisant pendant une durée dt très courte, le bilan s'écrit $dX = \delta X_{\text{reçu}} + \delta X_{\text{créé}}$: une variation élémentaire est notée dX tandis qu'une petite quantité est noté δX .

La forme générale d'un bilan est donc

1. C'est-à-dire sur un volume mésoscopique centré sur le point considéré.
2. Cette convention est générale à la thermodynamique : on compte positivement ce qui est reçu par le système.

$$\begin{array}{c} \text{variation} \\ \text{dans le temps} \end{array} = \begin{array}{c} \text{quantité reçue à} \\ \text{travers la} \\ \text{frontière} \end{array} + \begin{array}{c} \text{quantité créée} \\ \text{dans le volume} \end{array}$$

Une grandeur X extensive est dite conservative si son terme de production est nul en toutes circonstances :

$$X_{\text{créé}} = 0.$$

Le bilan d'une grandeur extensive conservative s'écrit alors sous la forme générale

$$\Delta X = X_{\text{reçu}}.$$

- Si une grandeur conservative relative à un système varie, ce ne peut être que par échange avec l'extérieur à travers la frontière; une telle grandeur ne peut être créée ou ne peut disparaître au sein du système.
- La charge électrique Q et l'énergie \mathcal{E} sont des grandeurs extensives conservatives.

Équation d'état d'un fluide homogène

Un système thermoélastique est un système dont le comportement thermodynamique est entièrement décrit par les grandeurs P , V et T .

- C'est le cas d'un solide, d'un liquide homogène ou d'un gaz homogène. En revanche, un milieu magnétique (comme un aimant) n'est pas un système thermoélastique.

Un fluide est dit homogène lorsque ses grandeurs intensives, en particulier sa masse volume, sont uniformes.

L'état d'équilibre d'un système thermodynamique est complètement défini par la donnée d'un petit nombre de grandeurs appelées **variables d'état**.

L'état d'un système constitué de n moles d'un fluide homogène est défini par la donnée de sa pression P , de sa température T , de son volume V .

- Il est plus général de décrire un fluide homogène par sa pression P , sa température T et son volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$, qui est une grandeur intensive.

Une équation d'état d'un système à l'équilibre est une relation entre ses variables d'état. Pour un fluide homogène, elle est de la forme $f(p, V, T) = 0$.

- On peut l'écrire à l'aide de grandeurs intensives sous la forme $f(p, V_m, T) = 0$.

Cas du gaz parfait

La pression et la température du gaz parfait monoatomique sont reliés par son équation d'état

$$PV = nRT$$

où V est le volume occupé par le gaz et n la quantité de gaz exprimée en moles.

- La pression est exprimée en pascals (Pa), la température en kelvins (K) et le volume en mètres cube (m^3).

Cas d'une phase condensée indilatable et incompressible

Une phase condensée est dite :

- incompressible si son volume ne varie pas sous l'effet d'une variation de pression;
- indilatable si son volume ne varie pas sous l'effet d'une variation de température.

L'équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable s'écrit

$$V_m \simeq \text{cte},$$

où V_m est le volume molaire du corps considéré.

Énergie interne d'un système**Énergie cinétique microscopique**

L'énergie cinétique microscopique e_c d'un système est la somme des énergies cinétiques des particules qui le constituent dans le référentiel dans lequel le fluide est au repos :

$$e_c = \sum_{i=1}^N e_{c,i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2.$$

- L'énergie cinétique microscopique du système ne dépend pas du référentiel d'étude.

Énergie potentielle interne

L'énergie potentielle interne e_p d'un système est la somme des énergies potentielles de toutes les interactions entre les constituants microscopiques du système. Elle ne dépend pas du référentiel d'étude.

- On *postule* que toutes les interactions entre constituants élémentaires dérivent d'une énergie potentielle.

Énergie interne

L'énergie interne U d'un système est la somme de son énergie cinétique microscopique (agitation thermique) et de son énergie potentielle interne :

$$U = e_c + e_p.$$

Elle est indépendante du référentiel d'étude.

Énergie interne du gaz parfait monoatomique

L'énergie interne de n moles d'un gaz parfait monoatomique ne dépend que de la température de ce gaz :

$$U(T) = \frac{3}{2} nRT.$$

Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

On dit qu'un système thermodynamique obéit à la première loi de Joule si son énergie interne ne dépend que de la température : $U(T)$.

- Le gaz parfait obéit à la première loi de Joule.

La capacité thermique à volume constant d'un système qui obéit à la première loi de Joule est définie par

$$C_v = \frac{dU}{dT}.$$

Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

- C'est une grandeur extensive, construite comme le rapport d'une grandeur extensive (U) sur une grandeur intensive (T).

La capacité thermique à volume constant du gaz parfait **monoatomique** a pour expression

$$C_v = \frac{3}{2} nR.$$

La capacité thermique à volume constant du gaz parfait **diatomique** dépend de la température, en fonction du nombre de degrés de liberté excités des molécules.

température	$T < T_{\text{rot}}$	$T_{\text{rot}} < T < T_{\text{vib}}$	$T > T_{\text{vib}}$
nombre de degrés de liberté	3	5	7
énergie interne	$U = \frac{3}{2} nRT$	$U = \frac{5}{2} nRT$	$U = \frac{7}{2} nRT$
C_v	$\frac{3}{2} nR$	$\frac{5}{2} nR$	$\frac{7}{2} nR$

- Pour certains gaz diatomiques, comme le diazote, le dioxygène, on a $C_v = \frac{5}{2} nR$ aux températures usuelles.
- Aux températures usuelles, la capacité thermique à volume constant de l'air est $C_v = \frac{5}{2} nR$.

On définit deux grandeurs intensives :

- la capacité thermique molaire à volume constant $C_{v,m} = \frac{C_v}{n}$ pour un système contenant n moles de molécules;
- la capacité thermique massique à volume constant $c_v = \frac{C_v}{m}$ pour un système de masse m .

Du gaz réel au gaz parfait

- À densité fixée, un gaz se rapproche du gaz parfait si la température est suffisamment élevée (le terme e_c devient grand devant e_p).
- À température fixée, un gaz se rapproche du gaz parfait si la pression est suffisamment faible (le terme e_p devient négligeable devant e_c). En particulier, pour tous les gaz :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV}{nT} = R.$$

Corps pur diphasé en équilibre

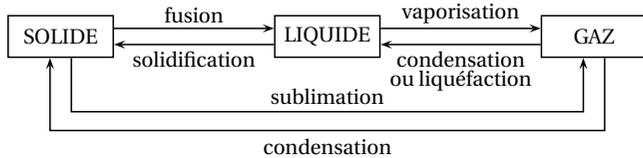
Un corps est dit pur lorsqu'il est constitué d'un seul type de constituant chimique.

Un constituant chimique est une entité représentée par une formule chimique (atome, ion, molécule, cristal).

On parle de corps pur par opposition aux mélanges.

Une **phase** d'un corps pur est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives décrivant le corps pur sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

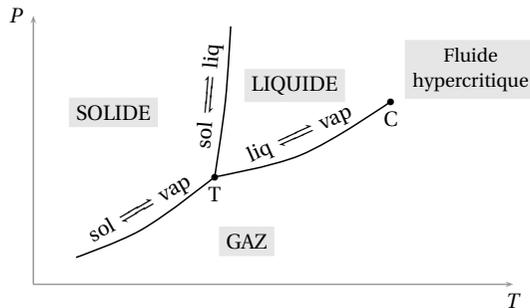
La matière usuelle peut exister sous trois phases : solide, liquide et gaz.



Lorsque la phase gazeuse ne cohabite pas avec une des deux autres phases correspondantes, on parle de **gaz** ou de **vapeur sèche**.

Lorsque la phase gazeuse est en équilibre avec le liquide ou le solide, on parle de **vapeur saturante**.

Diagramme de phase



► Chaque domaine représentant une phase pure (liquide, solide ou gaz) correspond à une région du plan (P, T) .

Les variables d'état T et P ne sont pas indépendantes l'une de l'autre lorsqu'il y a équilibre entre deux phases.

La coexistence de deux phases en équilibre se traduit par une relation $P(T)$ représentée par une courbe dans le diagramme de phases (P, T) , appelée **courbe d'équilibre** ou **courbe de saturation**.

Pression de vapeur saturante

La pression d'une vapeur en équilibre avec la phase condensée du corps pur à une température T est appelée pression de vapeur saturante : $P_{\text{sat}}(T)$.

La courbe représentant $P_{\text{sat}}(T)$ dans le diagramme (P, T) est appelée courbe de saturation, ou courbe d'équilibre.

À une température T donnée :

si $P < P_{\text{sat}}(T)$, on est en présence de vapeur sèche ;

si la vapeur est saturante (coexistence du liquide), on a $P = P_{\text{sat}}(T)$;

si $P > P_{\text{sat}}(T)$, seule la phase liquide existe.

Le point triple T est l'unique point où les phases solide, liquide et vapeur coexistent.

Il est situé à l'intersection des trois courbes d'équilibre solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur.

Le point triple de l'eau a pour coordonnées $T_T = 273,16 \text{ K}$ et $P_T = 611 \text{ Pa}$.

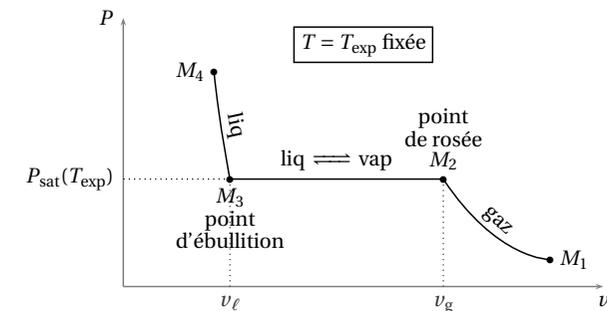
Le point critique C est l'extrémité de la courbe d'équilibre liquide-vapeur au-delà de laquelle on ne peut plus observer de transition liquide-vapeur.

Au-delà du point critique, on parle de fluide hypercritique.

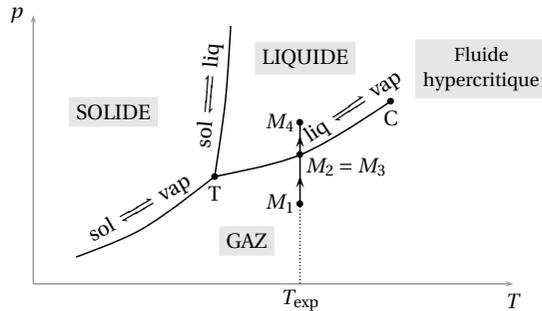
Diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron d'un système est la représentation de la pression en fonction du volume massique : $P(v)$.

On représente une famille de courbes isothermes appelée **isotherme d'Andrews**.



Représentation de l'évolution $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3 \rightarrow M_4$ dans le diagramme de phase $P(T)$:



- Lorsqu'un corps pur *seul* est dans un état d'équilibre liquide-vapeur, la pression est la même dans les phases liquide et vapeur, égale à la pression de vapeur saturante $p_{sat}(T)$ à la température considérée.

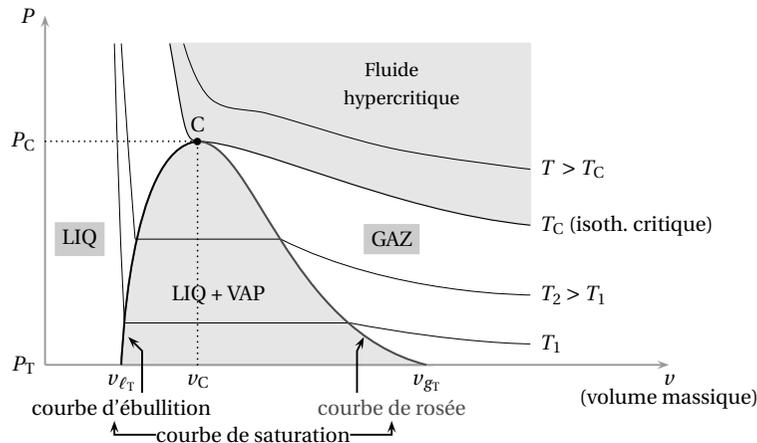
La courbe de saturation est définie par l'ensemble des extrémités des paliers de liquéfaction. Elle est constituée de deux parties :

- la courbe de rosée, joignant les points de rosée (partie droite) ;
- la courbe d'ébullition, joignant les points d'ébullition (partie gauche).

Le domaine sous la courbe de saturation correspond à la coexistence du liquide et de la vapeur (vapeur saturante) à l'équilibre.

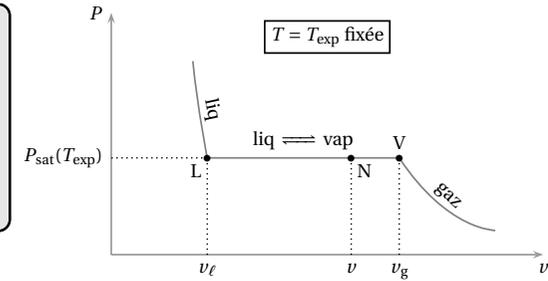
En dessous de l'isotherme critique T_C , la partie à droite de la courbe de rosée correspond au domaine de la vapeur sèche, et la partie à gauche de la courbe d'ébullition correspond au domaine du liquide.

Au-dessus de l'isotherme critique se trouve le domaine du fluide hypercritique.



Le titre massique en vapeur d'un mélange diphasé liquide-vapeur peut se déduire graphiquement à partir du diagramme de Clapeyron; son expression est donnée par la **règle des moments**

$$x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{LN}{LV}$$



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

Dans le cas de l'eau en présence d'une atmosphère inerte, il faut considérer la *pression partielle* de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse pour mener l'étude thermodynamique : ainsi, dans un diagramme (P, T) d'un corps pur, l'ordonnée est la pression partielle en ce corps pur. La pression partielle d'une éventuelle atmosphère inerte ne figure pas sur le graphe.

L'**ébullition** est la formation de bulles de vapeur d'eau au sein de la phase liquide. Elle se produit :

- quand la température dans le liquide devient supérieure à la température d'équilibre diphasé T_{eq} pour la pression considérée ;
- quand la pression dans le liquide devient inférieure à la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$ à la température T considérée.

Ce phénomène est observé quand la phase liquide devient instable dans les conditions de température et de pression considérées.

- Dans le cas où $P < P_{sat}(T)$, on parle de **cavitation**.
- L'ébullition est un phénomène hors d'équilibre; on ne peut représenter l'état du système dans le diagramme (P, T) , la pression et la température n'étant d'ailleurs pas uniformes au sein du système.

L'évaporation est un phénomène de changement d'état qui a lieu à la surface libre d'un liquide en présence d'une atmosphère inerte, à une température inférieure à la température d'ébullition.

Thermodynamique

II — Échanges d'énergie

Transformation thermodynamique

Lorsque les variables d'état d'un système varient au cours du temps, on dit que ce système subit une transformation.

Dans le cas d'un système fluide, au moins une des grandeurs parmi sa température T , sa pression p et son volume V varient lors d'une transformation.

On appelle **chemin** suivi par le système l'ensemble des états intermédiaires du système lors de la transformation.

Un système cesse d'évoluer lorsqu'il est dans un état d'équilibre thermodynamique : il atteint alors l'état final de la transformation qu'il subit. L'état final d'une transformation est donc un état :

- d'équilibre mécanique interne (pression du fluide uniforme) et avec l'extérieur (équilibre mécanique des parties mobiles);
- d'équilibre thermique interne (température du fluide uniforme) et avec l'extérieur si les échanges thermiques le permettent.

Type de transformation	définition	commentaire
isochore	$V = \text{cte}$	Le volume du système reste constant
isotherme	$T = \text{cte}$	La température du système reste constante
isobare	$P = \text{cte}$	La pression du système reste constante
monobare	$P_{\text{ext}} = \text{cte}$	La pression extérieure reste constante

- Nous pouvons parler de « la » température ou de « la » pression du système si ces deux grandeurs intensives sont uniformes : elles ont alors la même valeur en tout point du système.

Travail des forces de pression

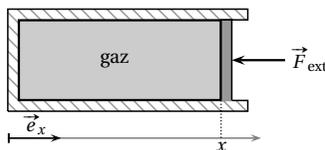
On appelle « actions de pression » toutes les actions extérieures qui s'exercent orthogonalement à la paroi d'un système.

Si la pression extérieure s'appliquant sur les parois du système est uniforme, le travail fourni au système {gaz + parois} par cette action de pression lors d'une évolution infinitésimale s'écrit

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

où dV est la variation de volume du système.

- Le système doit comprendre le gaz et la paroi mobile pour obtenir cette expression du travail reçu.
- Conventionnellement en thermodynamique on compte positivement une énergie effectivement reçue par le système, et négativement une énergie effectivement cédée à l'extérieur.
- Si une force $\vec{F}_{\text{ext}} = -F_{\text{ext}} \vec{e}_x$ s'exerce sur un piston de surface S , on peut considérer que le piston est soumis à la pression extérieure $P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{S}$.



Lors d'une détente ($dV > 0$), le travail fourni au système par les forces de pression extérieures est négatif. Le système fournit donc un travail positif à l'extérieur (il se comporte comme un moteur vis-à-vis de l'extérieur).

Lors d'une compression ($dV < 0$), le travail des forces de pression est positif : le système reçoit de l'énergie mécanique de la part de l'extérieur (il se comporte comme un récepteur vis-à-vis de l'extérieur).

Cas d'une transformation isochore

Les forces extérieures de pression ne travaillent pas lors d'une transformation isochore : $W = 0$.

Cas d'une transformation monobare

Lors d'une transformation monobare, le travail fourni au système par les forces extérieures de pression est donné par

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1).$$

Cas d'une transformation quasi stationnaire

Si les parois d'un système se déplacent à une vitesse très inférieure à la vitesse du son dans le gaz, on peut considérer que la pression est uniforme à chaque instant de l'évolution. On dit alors que le système évolue dans l'approximation des états quasi stationnaires pour les ondes de pression.

Lors d'une évolution quasi stationnaire, le travail des forces de pression reçu par le système {gaz} s'exprime en fonction de la pression au sein du système au cours de l'évolution :

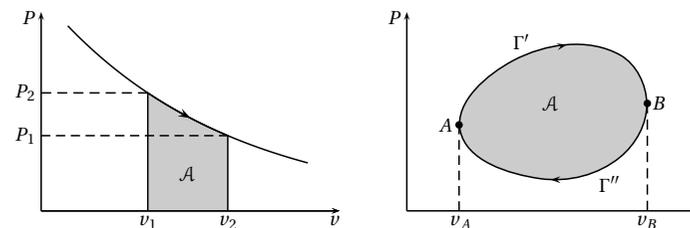
$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

- Pour mener le calcul, il faut connaître la loi donnant l'évolution de la pression P au cours de l'évolution.
- Si on considère le système {gaz+piston}, le travail reçu a la même expression si le piston a une vitesse initiale et une vitesse finale nulles.

Transformation	Propriété	Travail reçu par le gaz parfait de (1) à (2)
isochore	$V = \text{cte}$	$W = 0$
monobare	$P_{\text{ext}} = \text{cte}$	$W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$
isobare	$P = P_0 = \text{cte}$	$W = -P_0(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$
isotherme	$T = T_0 = \text{cte}$	$W = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT_0 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

Lien avec le diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron est la représentation graphique de la pression en fonction du volume massique : $P(v)$.



Dans un diagramme de Clapeyron, l'aire \mathcal{A} sous la courbe $p(v)$ représentant une évolution quasi stationnaire est la valeur absolue du travail des actions de pression reçu par l'unité de masse du gaz.

- Lors d'une détente, $V_2 > V_1$, donc $W_{1 \rightarrow 2} < 0$ et $W_{1 \rightarrow 2} = -m\mathcal{A}$;
- Lors d'une compression, $V_2 < V_1$, donc $W_{1 \rightarrow 2} > 0$ et $W_{1 \rightarrow 2} = +m\mathcal{A}$.

- Un système subit une transformation cyclique si l'état final est identique à l'état initial.

Lorsqu'un système subit une évolution cyclique, l'aire du cycle dans le diagramme de Clapeyron représente, en valeur absolue, le travail massique reçu par le système sur un cycle :

$$\mathcal{A} = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{m}$$

- Si la courbe est parcourue dans le sens rétrograde, $W_{\text{cycle}} < 0$: le cycle est moteur, le système cède du travail à l'extérieur.
- Si la courbe est parcourue dans le sens direct, $W_{\text{cycle}} > 0$: le cycle est récepteur, le système reçoit du travail de la part de l'extérieur.

- Le travail reçu par un système lors d'une transformation dépend du chemin suivi pour aller de l'état final à l'état initial.

Transfert thermique

Le transfert thermique est la quantité d'énergie reçue par le système au niveau microscopique, au cours d'une transformation. On le note Q .

Les différents types de transfert thermique

Convection La convection thermique est un transfert d'énergie thermique, par rapport à un référentiel donné, dû à un transport macroscopique de matière dans ce référentiel. Elle peut être libre, ou forcée quand le mouvement du fluide est imposé par un opérateur extérieur au système.

Rayonnement Le rayonnement thermique est un transfert d'énergie par une onde électromagnétique située principalement dans l'infrarouge. La longueur d'onde pour laquelle un maximum d'énergie est rayonnée dépend de la température du corps.

Diffusion La diffusion thermique est un transfert thermique d'origine microscopique (transmission de proche en proche du mouvement d'agitation thermique) au sein d'un milieu matériel dans lequel la température n'est pas uniforme. Ce transfert se fait des zones de températures élevées aux zones de basses températures et tend à rendre uniforme la distribution de température.

- Le transfert par rayonnement thermique est le seul pouvant avoir lieu dans le vide.
- La convection est le mode de transfert thermique principal dans les fluides.
- La conduction existe dans tous les corps matériels mais est souvent masquée par la convection dans les fluides.

Transformation adiabatique

Une transformation est dite adiabatique si le système n'échange aucune énergie thermique avec l'extérieur au cours de son évolution : $Q = 0$.

- Un paroi qui ne permet pas les transferts thermiques est dite adiabatique, athermane¹ ou calorifugée. On dit alors que le système est calorifugé, ou thermiquement isolé.
- Dans la pratique, on peut considérer une transformation comme adiabatique si elle est « suffisamment rapide » pour que le transfert thermique n'ait pas le temps de se faire avec l'extérieur : il faut que la durée de la transformation soit petite devant le temps caractéristique du transfert par diffusion à travers la paroi.
- Il ne suffit pas que le transfert thermique soit globalement nul pour que la transformation soit adiabatique, il faut qu'il soit nul à chaque instant de l'évolution.

Par définition, un système isolé n'échange pas d'énergie avec l'extérieur, donc en particulier pas de transfert thermique.

Un système isolé subit une transformation adiabatique.

Thermostat

On appelle thermostat (ou source d'énergie thermique) tout système fermé qui peut échanger de l'énergie thermique en gardant une température constante et uniforme.

- Un thermostat n'échange pas d'énergie sous forme de travail.
- La température du thermostat reste uniforme à chaque instant.
- On rencontre parfois la dénomination désuète de « source de chaleur ».
- Le thermostat est un modèle; un système réel s'en approchera d'autant plus qu'il est « grand » : sa capacité thermique doit être très grande devant la capacité thermique du système avec lequel il est en contact.

Transformation monotherme

Un système subit une transformation monotherme s'il ne reçoit un transfert thermique Q que d'un seul thermostat à la température T_s .

- Le système n'est pas nécessairement en contact avec le thermostat pendant toute la durée de son évolution. Quand il n'est pas en contact avec le thermostat, il ne peut échanger de l'énergie avec l'extérieur que sous forme de travail lors d'une étape adiabatique.
- On peut étendre cette définition, en parlant de transformation polytherme lorsque le système reçoit successivement des échanges thermiques Q_i de la part de plusieurs thermostats, aux températures $T_{s,i}$, séparées par d'éventuelles étapes adiabatiques au cours duquel il reçoit (algébriquement) de l'énergie sous forme de travail.

Transformation isotherme

Un système subit une transformation isotherme si sa température reste constante tout au long de son évolution.

- Il ne faut pas confondre transformation isotherme et transformation adiabatique : la température du système peut varier lors d'une transformation adiabatique. De même, un système peut échanger un transfert thermique en gardant une température constante (cf. les transitions de phase).

1. Une paroi qui permet les transferts thermiques est dite diathermane.

Thermodynamique

III — Premier principe. Bilans d'énergie

Le premier principe de la thermodynamique

Conservation de l'énergie

L'énergie \mathcal{E} d'un système est une grandeur extensive conservative; le bilan d'énergie s'écrit sous la forme générale

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{éch.}}$$

Si l'énergie d'un système varie, ce ne peut être que par échange avec l'extérieur.

- On ne peut créer ou faire disparaître de l'énergie; elle ne peut que se transformer d'une forme à une autre.
- La grandeur $\mathcal{E}_{\text{éch}}$ représente la *quantité d'énergie* reçue algébriquement par le système pendant sa transformation, par échange avec l'extérieur à travers la frontière séparant le système de l'extérieur.
- La grandeur $\Delta\mathcal{E}$ représente la *variation d'énergie* du système, différence entre l'énergie finale et l'énergie initiale : $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$.

Énergie totale d'un système

L'énergie totale d'un système est définie par :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c + U.$$

- \mathcal{E}_c est son énergie cinétique macroscopique, qui dépend du référentiel d'étude.
- $U = e_c + e_p$ est son énergie interne, indépendante du référentiel d'étude, somme de son énergie cinétique microscopique (agitation thermique) et de son énergie potentielle interne e_p (énergie potentielle d'interactions entre les constituants microscopiques du système).

- L'énergie totale d'un système isolé est constante : $\Delta\mathcal{E} = 0$.

Le premier principe sous forme de bilan

➤ L'énergie totale $U + \mathcal{E}_c$ d'un système est une **grandeur conservative**, dont le bilan s'écrit sous la forme générale

$$\Delta U + \Delta\mathcal{E}_c = W + Q$$

où W et Q sont respectivement le travail et le transfert thermique reçus par le système au cours de la transformation.

- L'énergie interne U est une **fonction d'état** : elle ne dépend que de l'état macroscopique du système.
- L'énergie interne U est une **grandeur extensive**.
- La variation de l'énergie interne entre deux états ne dépend que de l'état initial et de l'état final; elle est indépendante du chemin suivi : $\Delta U = U_2 - U_1$.
- Si l'état initial est égal à l'état final, la transformation est dite cyclique. La variation de l'énergie interne d'un système est nulle lorsque ce système subit une transformation cyclique : $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$.

La variation de l'énergie totale d'un système est nulle lorsqu'il subit une transformation cyclique; le bilan d'énergie s'écrit alors

$$W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0.$$

Écriture simplifiée du bilan d'énergie

Dans la plupart des transformations subies par des systèmes gazeux, on peut négliger la variation d'énergie cinétique du système devant la variation d'énergie interne. Le bilan d'énergie du premier principe s'écrit alors

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

Enthalpie d'un système

L'enthalpie d'un système fluide à la pression uniforme p et de volume V est définie par

$$H = U + pV$$

où U est l'énergie interne du système.

- L'enthalpie est une **fonction d'état**; elle a la dimension d'une énergie et s'exprime en joules (J).
- L'enthalpie est une **grandeur extensive**.

Seconde loi de Joule

On dit qu'un système obéit à la seconde loi de Joule si son enthalpie ne dépend que de la température.

- L'enthalpie molaire du gaz parfait ne dépend que de la température du gaz : $H_m(T) = U_m(T) + RT$.
- L'enthalpie molaire d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T : $H_m(T) \approx U_m(T)$.

Capacité thermique à pression constant

La capacité thermique d'un système obéissant à la seconde loi de Joule est définie par

$$C_p = \frac{dH}{dT}.$$

- La capacité thermique à pression constante est une grandeur extensive, dont l'unité SI est le $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Cette relation est valable tant que la phase condensée ne subit pas de transition de phase.

- Si C_p est indépendante de la température, la variation de l'enthalpie du système entre deux états est relié à la variation de sa température entre ces états selon $\Delta H = C_p \Delta T$.

Coefficient adiabatique

Le coefficient adiabatique d'un fluide homogène est défini par

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

C'est une grandeur sans dimension, telle que $\gamma > 1$.

Cas du gaz parfait

Les capacités thermiques à pression constante et à volume constant du gaz parfait vérifient la **relation de Mayer** :

$$C_p - C_v = nR.$$

- On a donc $C_p > C_v$.

Pour le gaz parfait :

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}.$$

- Pour un gaz parfait monoatomique, $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$. Pour un gaz parfait diatomique, $\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$.
- L'air pouvant être considéré comme un gaz parfait diatomique dans les conditions usuelles, on retiendra $\gamma \approx 1,40$.

Cas d'une phase condensée

L'enthalpie molaire d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T :

$$\Delta H_m \approx \Delta U_m = C_m \Delta T$$

où C_m est la capacité thermique molaire du corps sous la phase considérée.

- La capacité thermique massique de l'eau liquide à la pression atmosphérique et à température ambiante est $c \approx 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Premier principe pour une transformation monobare

Lors d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final, le premier principe peut s'écrire sous la forme du bilan d'enthalpie :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p.$$

- L'équilibre mécanique initial et finale signifie $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$.

Transition de phase

L'enthalpie massique $L_{\alpha \rightarrow \beta}$ de la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ d'un corps pur à la température T est définie par

$$L_{\alpha \rightarrow \beta} = h_\beta - h_\alpha$$

où h_α est l'enthalpie massique du corps pur dans la phase α , et h_β son enthalpie massique dans la phase β à la température T .

- L'enthalpie massique de transition de phase s'exprime en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Elle correspond à l'énergie thermique qu'il faut fournir (algébriquement) à un kilogramme de ce corps pour le faire passer de la phase α à la phase β à la température T constante, sous la pression constante $P_{\alpha, \beta}(T)$ d'équilibre des deux phases.
- L'enthalpie massique de la transition de phase est aussi appelée chaleur latente massique.
- L'enthalpie massique de la transition de phase inverse $\beta \rightarrow \alpha$ est opposée d'après la définition : $L_{\beta \rightarrow \alpha} = -L_{\alpha \rightarrow \beta}$.
- L'enthalpie massique de transition de phase dépend de la température. En particulier l'enthalpie massique de vaporisation diminue quand la température augmente, pour s'annuler à une certaine température appelée température critique.
- En ordre de grandeur, on a $L_{\text{fus}} \approx 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pour l'eau, $L_{\text{fus}} \approx 3,3 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 0°C .
- En ordre de grandeur, on a $L_{\text{vap}} \approx 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pour l'eau, $L_{\text{vap}} \approx 2,5 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 100°C sous 1 bar.

Thermodynamique

IV — Deuxième principe. Bilans d'entropie

Énoncé

À tout système thermodynamique est associée une fonction d'état S , appelée **entropie**.

- L'entropie est une grandeur extensive, dont la valeur s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.
- L'entropie est une grandeur non conservative; sa variation $\Delta S = S_2 - S_1$ au cours d'une transformation d'un système fermé d'un état (1) vers un état (2) est donnée par le bilan

$$\Delta S = S_{\text{reçu}} + S_{\text{créé}}$$

avec $S_{\text{créé}} \geq 0$.

- Pour une transformation irréversible, $S_{\text{créé}} > 0$.
- Dans le cas limite d'une transformation réversible, $S_{\text{créé}} = 0$.

Cas d'une transformation cyclique

La variation de l'entropie d'un système fermé est nulle lorsqu'il subit une transformation cyclique, $\Delta S = 0$. Le bilan d'entropie s'écrit alors

$$S_{\text{créé}} + S_{\text{reçu}} = 0 \quad \text{avec} \quad S_{\text{créé}} \geq 0.$$

Cas d'un système isolé

L'entropie d'un système isolé ne peut que croître :

$$\Delta S = S_{\text{créé}} \geq 0.$$

Transformation irréversible, transformation réversible

L'évolution irréversible d'un système fermé d'un état (1) à un état (2) est caractérisée par $S_{\text{créé}} > 0$.

Le système ne peut suivre une telle évolution dans le sens inverse **en suivant le même chemin**, c'est-à-dire selon une transformation qui passerait par les mêmes états intermédiaires, tant pour le système que pour l'extérieur.

- Une évolution est irréversible si « le film de l'évolution passé à l'envers » conduit à une situation thermodynamiquement absurde.
- Les principales causes d'irréversibilité de la transformation d'un système sont :
 - la non-uniformité d'une grandeur intensive (au sein du système, et entre le système et le milieu extérieur si le système n'est pas calorifugé);
 - l'existence de phénomènes dissipatifs (frottements).

Une transformation est dite réversible si :

- elle est quasi stationnaire, c'est-à-dire si le système est en équilibre interne à tout instant (ses variables intensives sont uniformes);
- on peut à tout instant en inverser le sens par une modification infinitésimale des paramètres extérieurs.

Une transformation réversible d'un état (1) à un état (2) est telle que $S_{\text{créé}} = 0$.

Transformation adiabatique réversible

Si un système fermé subit une transformation adiabatique et réversible, alors son entropie reste constante tout au long de l'évolution, $S = \text{cte}$.
Une telle transformation est dite isentropique, $\Delta S = 0$ quels que soient les états initial et final.

Interprétation microscopique de l'entropie

L'entropie peut s'interpréter comme une mesure du désordre d'un système : un système structuré a une entropie plus faible qu'un système désordonné.

- La probabilité d'observer un système sous une forme désorganisée (où ses grandeurs intensives sont unimodales par exemple) est beaucoup plus élevée que la probabilité de l'observer dans un état structuré. Un système isolé évolue spontanément vers son état le plus probable, de façon irréversible.
- L'entropie d'un système dans un état macroscopique donné s'écrit

$$S = k_B \ln \Omega,$$

où Ω est le nombre d'états microscopiques réalisant cet état, et où k_B est la constante de Boltzmann.

Bilan d'entropie**Terme d'échange d'entropie**

L'entropie reçue par un système lors d'une transformation dépend du transfert thermique reçu par ce système.

Nature de l'évolution	Entropie échangée	Commentaire
Adiabatique	$S_{\text{reçu}} = 0$	
Monotherme	$S_{\text{reçu}} = \frac{Q}{T_0}$	Le système reçoit le transfert thermique Q de la part du thermostat à la température T_0
Polytherme	$S_{\text{reçu}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$	Le système reçoit le transfert thermique Q_i de la part du thermostat (i) à la température T_i

Entropie du gaz parfait

L'entropie de n moles de gaz parfait à l'équilibre est donnée par

$$S(T, V) = C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0,$$

où $S_0 = S(T_0, V_0)$ est l'entropie du gaz dans l'état (P_0, T_0, V_0) choisi comme origine.

- On peut écrire

$$S(p, V) = C_V \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + C_P \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0 \quad \text{et} \quad S(T, p) = C_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) + S_0.$$

La variation de l'entropie d'un système constitué de n mole de gaz parfait entre deux états d'équilibre (P_1, V_1, T_1) et (P_2, V_2, T_2) s'écrit en fonction de deux de ses variables d'état et son coefficient adiabatique.

Variables	Variation d'entropie
(T, V)	$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} \right)$
(T, p)	$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}}{T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}} \right)$
(p, V)	$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \right)$

Entropie d'une phase condensée idéale

L'entropie du système constitué d'une masse m de phase condensée ne dépend que de sa température,

$$S(T) = mc \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + S_0,$$

où $S_0 = S(T_0)$ pour une température T_0 choisie comme référence, et où c est la capacité thermique massique de la phase condensée, supposée indépendante de la température.

- La variation d'entropie d'une phase condensée entre un état initial d'équilibre à la température T_1 et un état final d'équilibre à la température T_2 s'écrit donc $\Delta S = mc \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$.

Bilan d'entropie pour un thermostat

L'évolution d'un thermostat échangeant un transfert thermique avec un système (Σ) est réversible. La variation d'entropie du thermostat est donnée par

$$\Delta S_{\text{therm}} = -\frac{Q}{T_0},$$

où Q est le transfert thermique reçu par le système (Σ) au contact avec le thermostat à la température T_0 .

- Si un système subit une évolution monotherme réversible, elle est nécessairement isotherme.

Loi de Laplace

On considère un système fermé constitué d'un gaz obéissant aux conditions suivantes :

- c'est un gaz parfait;
- son exposant adiabatique γ est constant.

S'il subit une transformation qui est :

- adiabatique,
- réversible.

alors pV^γ reste constant tout au long de la transformation,

$$pV^\gamma = P_0 V_0^\gamma,$$

où P_0 et V_0 sont la pression et le volume du gaz dans l'état initial.

Transition de phase

Considérons la transition de phase isobare $\alpha \rightarrow \beta$ d'un corps pur à la température T . L'entropie massique associée à cette transition de phase est définie par

$$\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta} = s_{\beta} - s_{\alpha},$$

où s_{α} est l'entropie massique du corps pur dans la phase α et s_{β} son entropie massique dans la phase β , à la température T .

- La dénomination « entropie massique » est un abus de langage; on devrait parler de « variation d'entropie massique associée à la transition de phase » : en effet il ne s'agit pas d'une entropie, mais d'une variation d'entropie au cours d'une transformation.
- L'entropie massique des corps purs varie selon la phase du corps,

$$s_{\text{sol}} < s_{\text{liq}} < s_{\text{gaz}}.$$

On en déduit

Transition de phase	Expression de $\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}$	Signe de $\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}$
Fusion	$\Delta s_{\text{fus}} = s_{\text{liq}} - s_{\text{sol}}$	$\Delta s_{\text{fus}} > 0$
Vaporisation	$\Delta s_{\text{vap}} = s_{\text{gaz}} - s_{\text{liq}}$	$\Delta s_{\text{vap}} > 0$

Lorsque l'on fait subir de manière réversible, à la température T , une transition de phase d'un corps pur d'une phase α à une phase β , l'entropie massique de transition de phase est liée à l'enthalpie massique de transition de phase selon

$$\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}}{T}.$$

Thermodynamique

V — Machines thermiques

Machine thermique cyclique ditherme

Un machine thermique cyclique ditherme est un dispositif permettant d'effectuer des échanges énergétiques particuliers par le moyen d'un fluide qui subit une transformation :

- cyclique;
- ditherme, les transferts thermiques ne s'effectuant qu'avec deux thermostats (ou sources de chaleur).

- Lors de l'étude thermodynamique d'une machine thermique, le « système » considéré est le fluide subissant cette évolution cyclique ditherme.
- Un moteur réalise une conversion partielle d'énergie thermique en énergie mécanique.
- Dans un réfrigérateur ou une pompe à chaleur, le fluide permet de transférer de l'énergie thermique d'une source froide vers une source chaude (transfert impossible spontanément).

Efficacité et rendement

L'**efficacité** d'une machine thermique est définie par

$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}}.$$

- L'efficacité peut être supérieure à 1, comme dans le cas des pompes à chaleur.

Le **rendement** d'une machine thermique est défini par

$$r = \frac{\text{efficacité de la machine}}{\text{efficacité maximum théorique}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{max}}}.$$

On a donc $r \leq 1$.

- L'efficacité est parfois appelée rendement dans le cas des moteurs...

Inégalité de Clausius

On considère une machine thermique thermique cyclique ditherme qui reçoit les transferts thermiques :

- Q_c de la « source chaude » à la température T_c ;
- Q_f de la « source froide » à la température $T_f < T_c$;

L'inégalité de Clausius s'écrit

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

l'égalité correspondant au cas idéal d'une transformation réversible.

- La démonstration est à connaître.
Le bilan entropique s'écrit $\Delta S = S_{\text{reçu}} + S_{\text{créé}}$ avec $S_{\text{reçu}} = \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c}$.
Pour une transformation cyclique, $\Delta S = 0$ car S est une fonction d'état, donc $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = -S_{\text{créé}}$.
De $S_{\text{créé}} \geq 0$ il vient $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$, l'égalité correspondant au cas limite de la réversibilité ($S_{\text{créé}} = 0$).
- L'inégalité de Clausius se généralise au cas d'une machine thermique cyclique polytherme :

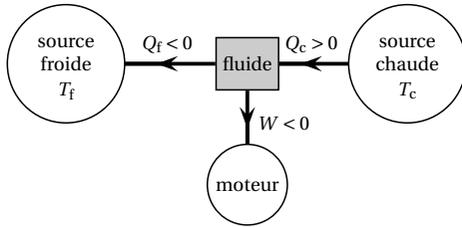
$$\sum_i \frac{Q_i}{T_{s,i}} \leq 0,$$

où Q_i est le transfert thermique reçu par le système de la source de chaleur à la température $T_{s,i}$.

Moteur cyclique ditherme

Un moteur cyclique ditherme permet de convertir partiellement de l'énergie thermique prélevée à une source chaude en énergie mécanique.

Ce mode de fonctionnement est caractérisé par $Q_c > 0$, $Q_f < 0$ et $W < 0$.



L'efficacité du moteur est défini par
$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} = \frac{|-W|}{|Q_c|} = \frac{-W}{Q_c}$$

Théorème de Carnot

L'efficacité d'un moteur cyclique ditherme vérifie

$$\eta \leq \eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

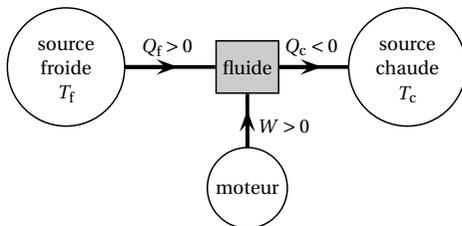
l'efficacité maximale correspondant à un fonctionnement réversible.

- Le **cycle de Carnot** correspond au cycle ditherme réversible : il est constitué de deux transformations isothermes (aux températures des sources) et de deux transformations adiabatiques réversibles.
- L'efficacité maximale ne dépend que des températures des sources; elle est indépendante de la nature du fluide et de la conception du moteur.

Récepteur thermique cyclique ditherme

Un récepteur thermique reçoit de l'énergie thermique de la source froide et en cède à la source chaude.

Ce mode de fonctionnement est caractérisé par $Q_c < 0$, $Q_f > 0$ et $W > 0$.



Réfrigérateur

L'objectif est de prélever de l'énergie thermique à la source froide. L'efficacité du réfrigérateur est définie par

$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} = \frac{Q_f}{W}$$

L'efficacité vérifie $\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$.

L'efficacité maximale correspond à un fonctionnement réversible, obtenu quand le fluide décrit un cycle de Carnot.

Pompe à chaleur

L'objectif est de céder de l'énergie thermique à la source chaude. L'efficacité du réfrigérateur est définie par

$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} = \frac{Q_c}{W}$$

L'efficacité vérifie $\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$.

Étude de machines thermodynamiques réelles

Premier principe pour un écoulement stationnaire

Un écoulement est dit stationnaire si en chacun de ses points, les grandeurs intensives sont indépendantes du temps.

- On parle d'écoulement stationnaire ou d'écoulement permanent.

Soit un fluide en écoulement stationnaire dans une machine. En négligeant l'énergie cinétique massique du fluide devant pers autres grandeurs, le premier principe s'écrit, entre deux points A et B :

$$h_B - h_A = w_u + q,$$

où

- h est l'enthalpie massique du fluide;
- q est le transfert thermique massique reçu par le fluide;
- w_u est le travail utile massique reçu par le fluide de la part des forces autres que de pression¹
- La grandeur pertinente pour l'étude des machines thermiques est l'enthalpie et non l'énergie interne.

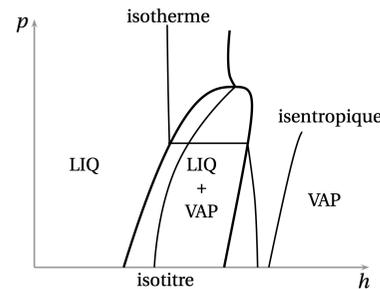
Diagramme p-h

Dans une machine frigorifique réelle simple, le fluide subit 4 étapes :

- A → B : évolution isobare dans l'évaporateur dont il ressort sous la forme vapeur, où il reçoit un transfert thermique $q_f > 0$ de la part de la source froide;
- B → C : évolution isentropique dans le compresseur, où il reçoit un travail $w_u > 0$, entraînant une liquéfaction partielle;
- C → D : évolution isobare dans le condenseur dont il sort sous la forme liquide, où il cède un transfert thermique $q_c < 0$ à la source chaude;
- D → A : détente isenthalpique dans la détenteur, entraînant une vaporisation partielle.

On peut éviter des calculs fastidieux en utilisant un diagramme qui permet de représenter

- l'état de fluide (liquide ou vapeur);
- sa température T ;
- sa pression p ;
- son enthalpie massique h .



- La courbe de saturation (en cloche) délimite le domaine de coexistence liquide-vapeur.
- Sous la courbe de saturation, des courbes isotitres (en vapeur) partent du point critique pour se terminer sur l'axe horizontal.

¹. Ce travail est reçu de la part des parties mobiles de la machine. Le travail des forces de pression, appelé travail de transvasement, entretient l'écoulement du fluide.