



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Thermodynamique appliquée

MECA-H-301

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

Professeur :
Gérard DEGREGZ

Année 2015 - 2016

Appel à contribution

Synthèse Open Source



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Gérard Degrez à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer surtout

que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer \LaTeX , mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi le README contient de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Merci !

Table des matières

1	Introduction	1
1.2	Concepts et définitions	1
1.2.1	Système thermodynamique et volume de contrôle	1
1.2.2	Points de vue macroscopique et microscopique	1
1.2.3	Variables et états d'une substance	1
1.2.4	Transformations et cycles	2
1.2.5	Le volume massique	2
1.2.6	La pression	2
1.2.7	Égalité des températures	3
1.2.8	Le principe zéro de la thermodynamique	3
1.2.9	Les échelles de température	3
3	Propriétés des substances pures	4
3.1	Substances pures	4
3.2	Équilibre des phases d'une substance pure	4
3.3	Variables indépendantes d'une substance pure	5
3.4	Équation d'état pour la phase vapeur d'une substance pure	6
3.5	Tables de variables thermodynamiques	6
3.6	Surfaces thermodynamiques	7
4	Travail et chaleur	8
4.1	Définition du concept de travail	8
4.2	Travail à la frontière mobile d'un système contenant du fluide	9
4.4	Remarques complémentaires sur le travail	9
4.5	Définition du concept de chaleur	10
4.6	Comparaison entre chaleur et travail	10
5	Le premier principe de la thermodynamique	11
5.1	Transformations fermées (cycles) d'un système fermé	11
5.2	Transformation ouvertes d'un système fermé	12
5.3	L'énergie interne	13
5.4	Analyse de problème	13
5.5	L'enthalpie	13
5.6	Les chaleurs massiques à volume constant et à pression constante	14
5.7	L'énergie interne, l'enthalpie et les chaleurs massiques des gaz parfaits	14
5.8	Le premier principe sous la forme d'une équation d'évolution temporelle	15
5.9	Conservation de la masse pour les systèmes ouverts	15
5.10	Le premier principe de la thermodynamique pour les systèmes ouverts	16
5.11	Les systèmes ouverts en régime permanent	17

5.12	La détente à travers une vanne et le coefficient de Joule-Thomson	17
5.13	Systèmes uniformes avec écoulement uniforme	18
6	Le second principe de la thermodynamique	19
6.1	Machines thermiques et réfrigérateurs	19
6.2	Le second principe de la thermodynamique	20
6.2.1	Équivalence des énoncés	20
6.2.2	Impossibilité des mouvements perpétuels	21
6.2.3	Classification et dégradation de l'énergie	21
6.3	Les transformations réversibles	21
6.4	Les sources d'irréversibilité	21
6.4.1	Les frottements	21
6.4.2	L'échange de chaleur entre deux sources	22
6.5	Le cycle de Carnot	22
6.6	Deux propriétés des cycles de Carnot	22
6.7	L'échelle de température thermodynamique	23
7	L'entropie	24
7.1	L'inégalité de Clausius	24
7.2	L'entropie	25
7.3	L'entropie d'une substance pure	25
7.4	Les variations d'entropie au cours de transformations réversibles	26
7.4.1	Le cycle de Carnot	26
7.4.2	Le chauffage isobare	26

Chapitre 1

Introduction

1.2 Concepts et définitions

1.2.1 Système thermodynamique et volume de contrôle

La première chose à savoir est qu'il faut définir la *frontière du système*, délimitant un *volume de contrôle*. Tout l'au delà de la frontière est le *milieu extérieur*.

La frontière définit des types de systèmes

1. **Fermé** : Si la frontière est imperméable (la matière ne peut la traverser)
2. **Isolé** : Si la frontière est imperméable et s'il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur.
3. **Ouvert** : Si la frontière est traversée par un débit de masse.

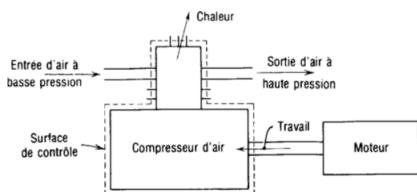


FIGURE 1.1

Par exemple, l'image ci-contre est un système ouvert car l'air rentre et sort (par les *sections d'entrée et de sortie*) (même si tout le système n'est pas traversé). On remarque que la frontière traverse ici l'arbre du moteur (pas d'échange de chaleur, mais d'énergie).

1.2.2 Points de vue macroscopique et microscopique

Nous allons utiliser le point de vue macroscopique en ne s'intéressant qu'aux manifestations globales de l'ensemble des atomes. L'intérêt du macro est que l'on peut caractériser un système avec des senseurs (thermomètre, ...). Pour adopter ce point de vue, il est nécessaire de travailler avec un "grand" nombre de molécules ($\approx 10^9$ atomes de gaz tiennent dans 10^{-11} cm^3). Dans ces conditions, on peut décrire la matière comme un *milieu continu* : si on choisit un point et que que l'on se déplace, p et T vont varier de façon continue.

1.2.3 Variables et états d'une substance

La matière peut se présenter selon différents *états*. Cet état thermodynamique est caractérisé par des *variables d'état* dont la valeur ne dépend que de l'état de la substance. Elles peuvent être

- **Intensives** ; peuvent se définir en tout point d'un système (p, T).
- **Extensives** ; ne sont définies que pour un système dans son entièreté (m, V).

On peut faire correspondre à une variable extensive une variable intensive massique, volumique ou encore molaire.

Un système uniforme est dit en *équilibre* si les variables restent constantes dans le temps.

1.2.4 Transformations et cycles

Lorsque les variables d'état sont modifiées, le système subit un *changement d'état*. La succession d'état est une *transformation* du système.

Considérons l'exemple du poids sur le piston. Le système est en équilibre (mécanique). Si l'évolution est suffisamment lente, on peut considérer que le système est en équilibre, les écarts entre l'équilibre et l'état intermédiaire étant infinitésimaux. Ces états sont en *quasi-équilibre*. Si hélas l'échange est trop rapide, la thermo est impuissante à décrire les états intermédiaires.

Notons que si une variable d'état reste constante, on la dénote par le préfixe "iso".

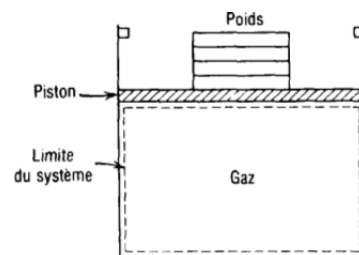


FIGURE 1.2

Si au cours d'une transformation, le système retrouve son état initial en passant par une succession d'états intermédiaires distincts on parle de *cycle*. Si l'état final diffère de l'initial, on parle de *transformation ouverte*.

1.2.5 Le volume massique

Si le système est uniforme, on note le volume massique

$$v = \frac{V}{m} \quad (1.1)$$

Si le système est non-uniforme, le volume en un point P est défini par

$$v = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta m} \quad (1.2)$$

où δm est la masse contenue dans le volume δV autour de P . On tend vers $\delta V'$ et non vers zéro afin de garder nos 10^9 éléments et rester dans le cadre d'une vue macroscopique.

Le volume molaire¹ est quant à lui défini par

$$\bar{v} = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta n} \quad (1.3)$$

où δn est le nombre de moles contenue dans δV . La masse volumique, ρ , est l'inverse du volume massique.

1.2.6 La pression

Soit P , situé sur la surface S d'un volume contenant un fluide, $\delta \vec{F}$ la force exercée sur un élément de surface d'aire $\Delta \mathcal{A}$. Si le fluide est en repos, cette force est normale et la pression p du fluide est définie par

$$p = \lim_{\delta \mathcal{A} \rightarrow \delta \mathcal{A}'} \frac{\delta F}{\delta \mathcal{A}} \quad (1.4)$$

Dans un fluide visqueux en mouvement, la force de surface n'est plus que normale. Néanmoins dans ce cours on négligera les effets de viscosités et tous les fluides seront parfaits.

Notons qu'on considère toujours la pression absolue (par rapport au vide). Attention donc aux pressions relatives qui prennent généralement P_{atm} comme référence : il ne faut pas oublier d'ajouter cette pression de référence à la pression indiquée pour les calculs !

1. Les grandeurs molaires sont surmontée d'un tiret.

1.2.7 Égalité des températures

Deux corps en contacts à températures différentes vont subir une variation de leurs propriétés observables (dimension, résistance électrique, indice de réfraction) jusqu'à atteindre l' *équilibre thermique*.

1.2.8 Le principe zéro de la thermodynamique

Il s'agit d'un postulat non démontrable par A. Sommerfeld (1956). Deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont aussi en équilibre thermique entre eux.

1.2.9 Les échelles de température

Le plus simple est de travailler avec des points fixe comme pour l'eau (0° et 100°). Il est parfois possible de définir une échelle de température indépendantes des propriétés d'un thermomètre : on parlera d' *échelle de température thermodynamique*.

Chapitre 3

Propriétés des substances pures

3.1 Substances pures

Une **substance pure** est une substance de composition chimique homogène et stable, par exemple l'eau liquide ou un mélange eau/glace. Même si ce n'est pas le cas pour l'air, en l'absence de réaction chimique et de changement de phase, on peut le considérer comme telle : **substance pseudo-pure**.

3.2 Équilibre des phases d'une substance pure

Considérons de l'eau dans un cylindre contenu par un piston, le tout à 20°C . Si je chauffe l'eau, la pression exercée sera toujours la même. Tant qu'il reste une goutte d'eau, la température ne dépasse pas les 100°C (pression et température constante), mais dès que celle-ci sera weg le gaz pourra se dilater et la température augmenter.

Attention ! Ceci illustre bien que durant un changement de phase, l'échange d'énergie n'est *pas* lié à l'augmentation de la température ! Ce n'est pas parce que cela ne chauffe pas que de l'énergie n'est pas dépensée : le changement de phase en consomme.

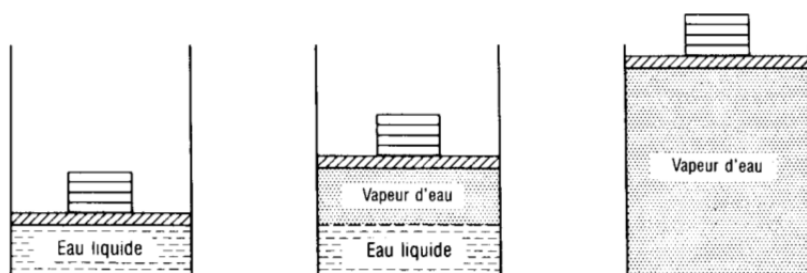


FIGURE 3.1 – Si l'on fait varier la pression pour T , la pression de saturation est celle où l'on passe de l'état liquide à vapeur (Spoil : loi de Clapeyron)

On définit alors

Température de saturation Température à laquelle la vaporisation se produit pour une pression donnée

Pression de saturation La même chose, mais pour une température donnée.

Courbe de vaporisation Relation fonctionnelle liant pression et température.

Tant que l'on parle de saturation, un **liquide saturé** est une substance à l'état liquide dans les conditions (p, T) de saturation. Une substance à l'état liquide à une température inférieure à la température de saturation à la pression donnée (et par conséquent à une pression supérieure à la pression de saturation à la température donnée) est appelée **liquide refroidi** ou **comprimé**.

On peut également s'amuser à définir le **titre en vapeur** $x = m_v/m$ où m est la masse totale et m_v la masse de vapeur. On parlera de **vapeur saturée** lorsqu'un état vapeur est dans les conditions de saturation et de **vapeur surchauffée** lorsque l'état vapeur est à température supérieure à la température de saturation.

Par exemple, un liquide est saturé lorsqu'il bout. Au moment où il est totalement évaporé, on sera en vapeur saturée.

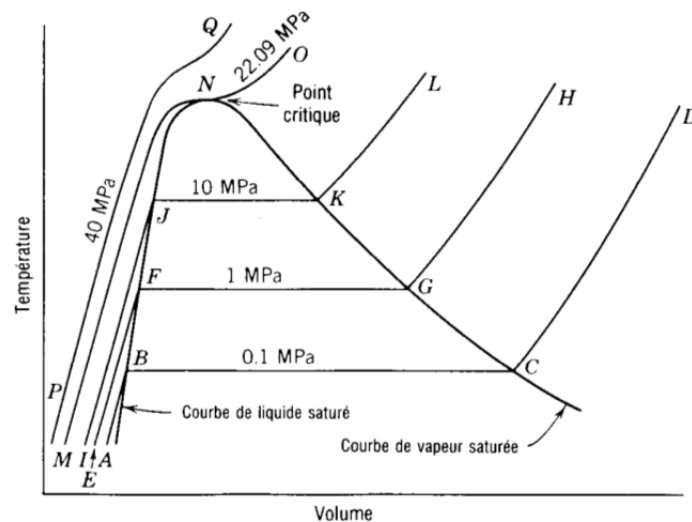


FIGURE 3.2 – AB : chauffage de l'eau, BC : vaporisation, CD : chauffage vapeur.

Si l'on augmente la pression, on obtient la courbe $EFGH$. Pour une pression encore plus élevée, l'étape de vaporisation à température constante n'est plus (RIP) : N est un point d'inflexion, c'est le **point critique**. Après la pression critique (PQ) l'évolution de la température est continue et on ne peut plus distinguer la phase liquide de la phase vapeur.

En partant de la glace à $0,26 \text{ kPa}$ ¹, la température s'élève jusqu'à -10°C puis le liquide passe directement en vapeur : **sublimation**. Le **point triple** marque la frontière entre les processus de fusion, d'évaporation et de sublimation.

Notons qu'une substance peut exister sous plusieurs phases solides : un changement d'une telle phase à une autre est une transformation **allotropique**.

3.3 Variables indépendantes d'une substance pure

Une propriété des substances pures est que l'on peut décrire leur état à partir de **deux** variables indépendantes. Notons que sur une courbe de changement de phase, p et T ne sont pas indépendants : on décrit un état saturé par p, x ou p, v .

1. Pour de la glace à $0,1 \text{ MPa}$, elle fond puis s'évapore pas de stress.

3.4 Équation d'état pour la phase vapeur d'une substance pure

On ne la présente plus (valable aux faibles masses volumiques) :

$$p\bar{v} = \bar{R}T \quad (3.1)$$

où $\bar{R} = 8.314 \frac{kJ}{mole.K}$. En divisant cette équation par la masse molaire, on obtient la forme massique $pv = RT$ où $R = \bar{R}/M$.

A l'aide du facteur de compressibilité, on peut évaluer sa validité :

$$Z = \frac{p\bar{v}}{\bar{R}T} \quad (3.2)$$

dont l'écart avec l'unité représente la déviation entre le cas parfait et le réel.

EXEMPLE. Pour l'azote :

- $Z \rightarrow 1$ si $p \rightarrow 0$.
- Si $p = 4MPa$, $Z \searrow$ si $T \searrow$. Ceci est dû au fait que les molécules sont assez proches pour que les forces d'attraction intermoléculaires prennent de l'importance.
- Si $p > 30MPa$, la masse volumique est plus faible que celle donnée par la loi : les distances intermoléculaires sont si faibles que les forces intermoléculaires sont répulsives.

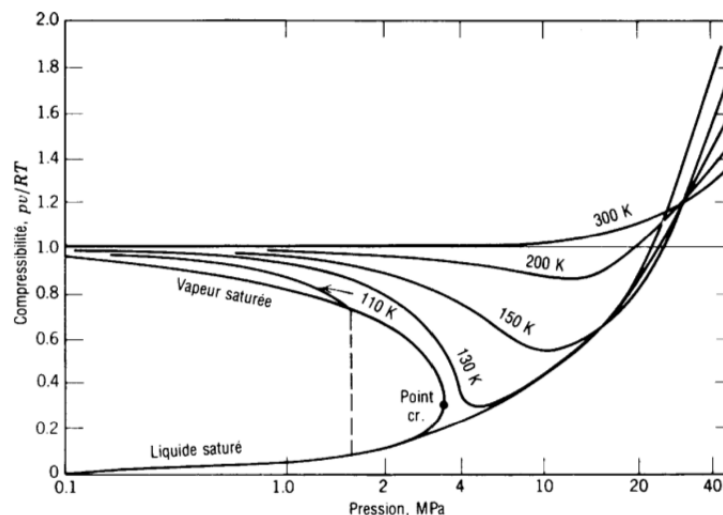


FIGURE 3.3 – Compressibilité de l'azote

Ce diagramme est valable pour tous les autres gaz : on le définit comme le *diagramme de compressibilité généralisé*.

Comme tous les gaz ne sont pas comme moi, on a proposé plusieurs généralisations :

$$\begin{aligned} \text{Van der Waals} & \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \\ \text{Viriel} & \quad Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} \\ \text{Redlich-Kwong} & \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \end{aligned} \quad (3.3)$$

3.5 Tables de variables thermodynamiques

Voir séance d'exercices

3.6 Surfaces thermodynamiques

Une substance pure se décrit avec deux variables, on peut le représenter en surface si l'on en ajoute une troisième (par exemple p, v et T). Lorsqu'une seule phase est présente la surface est incurvée alors qu'elle est réglée lorsqu'il s'agit d'un mélange. Diverses courbes isothermes sont également représentée.

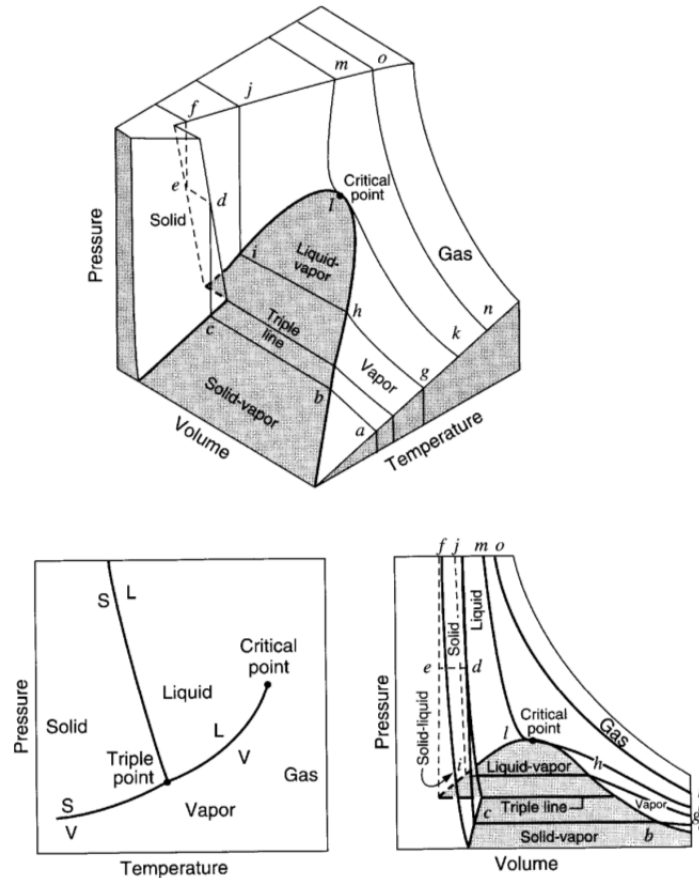


FIGURE 3.4 – Surfaces thermodynamiques

Chapitre 4

Travail et chaleur

4.1 Définition du concept de travail

Si un point matériel se déplace le long d'une courbe 1-2 dans un champ de force \vec{F} , le travail vaudra

$$W = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{x} \quad (4.1)$$

Généralisons pour les systèmes thermodynamiques :

A retenir : Un système échange du travail avec le milieu extérieur lorsque l'action du système sur le milieu extérieur peut se réduire au déplacement d'une masse dans le champ de pesanteur.

Déplacer un poids n'est pas nécessaire, il faut que l'action soit équivalente à celle-ci ¹.

EXEMPLE. Comme on peut remplacer le ventilateur par une poulie, le moteur effectue bien un travail et interagit avec le monde extérieur.

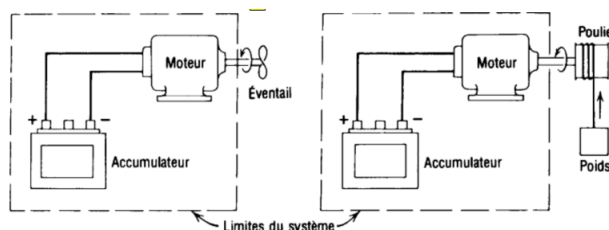


FIGURE 4.1 – Ceci constitue bien un travail : couple et déplacement angulaire.

EXEMPLE. Dans ce cas, seul le courant passe la frontière. Si par la pensée on connecte les fils à un moteur idéal, la présence de courant va générer un travail. Comme il peut être rendu équivalent au déplacement d'un poids, il y a donc échange de travail.

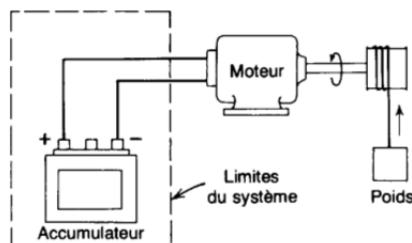


FIGURE 4.2

1. Par convention, un travail est vu comme positif lorsqu'il est reçu par le système.

4.2 Travail à la frontière mobile d'un système contenant du fluide

On a vu le cas d'un arbre tournant, d'un courant : intéressons-nous maintenant l'échange de travail à la frontière mobile d'un fluide compressible.

Si on retire un poids infinitésimal, le piston va monter de dL . La force exercée par le piston valant $F = pA$, le travail fourni par le système au cours de ce déplacement vaut

$$\delta W^* = pAdL = pdV$$

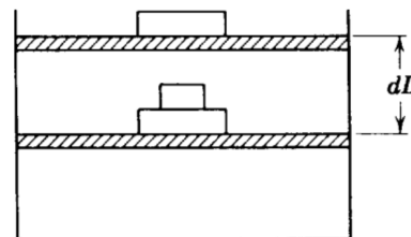
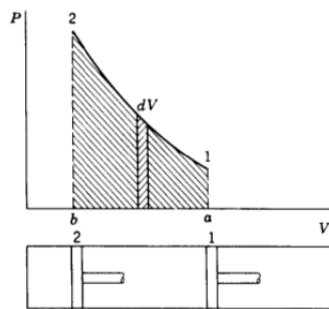


FIGURE 4.3 (4.2)

En intégrant cette relation, on obtiendra le travail d'une transformation quasi-statique. Si l'on connaît la courbe de compression dans un diagramme $p - V$, le calcul de W ne sera rien d'autre que l'aire sous la courbe entre 1 et 2.

Attention tout de même :



- Résultat valable ssi la transformation est quasi-statique !
- Cette expression ne concerne que cette forme de travail, pas question de l'utiliser avec un ventilateur !

La compression de 1 à 2 peut se faire de multiple façon : elle dépend des états initial et final mais aussi du chemin intermédiaire. Par contre, la variation du volume est indépendante du chemin parcouru : dV est une différentielle exacte alors que $dW = -pdV$ ne l'est pas \Rightarrow le volume est une variable d'état, pas le travail.

FIGURE 4.4 – Courbe de compression

4.4 Remarques complémentaires sur le travail

Le travail échangé ne peut intervenir **qu'aux** frontières du système.

EXEMPLE. Considérons la rupture d'une membrane séparant un volume d'un gaz du vide. Lorsqu'elle se trouve, le gaz se répand dans tout le réservoir. Dans la situation où l'on considère le gaz et le vide comme système (a), la frontière n'a pas bougé : travail nul.

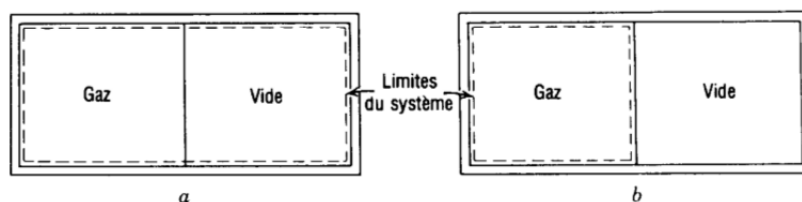


FIGURE 4.5

Cependant, si l'on considère comme système le gaz seul (b), une variation de volume se produit et on a envie de dire $W = -\int_1^2 pdV$ et de perdre alors toute crédibilité ! Il ne s'agit **pas** d'une transformation quasi-statique, l'expression ne s'applique pas².

2. En réalité, comme il n'y a pas de résistance aucun travail n'est échangé. Cependant, si l'on place une turbine il sera possible d'obtenir un travail sans variation de volume.

4.5 Définition du concept de chaleur

En mettant deux corps en contact, ils vont subir une transformation pour atteindre l'équilibre thermique : il y a du avoir un *transfert d'énergie*. La **quantité de chaleur** est la forme d'énergie transférée durant un tel processus : l'énergie transformée à la frontière d'un système sous l'effet d'une différence de température.

Cette définition implique qu'un système contient de l'énergie, mais qu'elle ne se manifeste que lors d'un transfert à travers la frontière.

On note la chaleur Q . Quand $Q = 0$, la transformation est dite *adiabatique*. Cette chaleur dépend du chemin parcouru, impliquant que l'expression ci-dessous n'est pas une différentielle exacte

$${}_1Q_2 = \int_1^2 \delta Q \quad (4.3)$$

4.6 Comparaison entre chaleur et travail

Trois similitudes importantes :

1. Les deux ne sont mis en évidence que lors d'une transformation. Un système ne contient ni chaleur, ni travail mais il peut en échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de travail et de chaleur.
2. Les deux ne sont observés que aux frontières.
3. Les deux dépendent du chemin parcouru.

Chapitre 5

Le premier principe de la thermodynamique

Également connu sous le doux nom de *principe de conservation de l'énergie*, il s'agit d'un postulat fondamental qui ne se démontre pas.

5.1 Transformations fermées (cycles) d'un système fermé

Soit le système fermé ci-dessous :

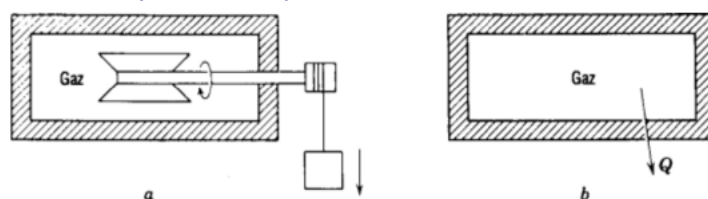


FIGURE 5.1

On travaille en deux temps :

1. On fournit un travail W au système.
2. On le laisse revenir à son état initial par échange de Q .

Ces deux transformations constituent un cycle. Le premier principe postule que

A retenir : Le travail W et la chaleur Q échangés au cours d'un tel cycle sont proportionnels, la constante de proportionnalité étant toujours la même.

$$JQ = W \quad \Leftrightarrow \quad J \oint \delta Q = \oint \delta W \quad (5.1)$$

où J , la constante de \propto dépend des unités utilisées.

Si Q et W sont dans la même unité, cette constante vaut -1 et l'expression du premier principe devient

$$\oint (\delta Q + \delta W) = 0 \quad (5.2)$$

5.2 Transformation ouvertes d'un système fermé

Soit un système fermé subissant un cycles formé de deux transformations successives A et B . En vertu du premier principe :

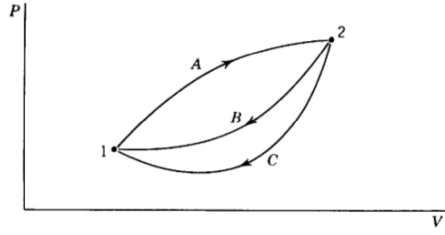


FIGURE 5.2

$$\oint (\delta Q + \delta W) = \int_1^2 (\delta Q + \delta W)_A + \int_2^1 (\delta Q + \delta W)_B = 0 \quad (5.3)$$

De même, pour le cycle formé par A et C :

$$\int_1^2 (\delta Q + \delta W)_A + \int_2^1 (\delta Q + \delta W)_C = 0 \quad (5.4)$$

Par soustraction, on en déduit que

$$\int_1^2 (\delta Q + \delta W)_B = \int_1^2 (\delta Q + \delta W)_C \quad (5.5)$$

Les chemins B et C sont arbitraires, l'intégrale est indépendante du chemin parcouru : $(\delta Q + \delta W)$ est une différentielle exacte que l'on désigne :

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (5.6)$$

où dE est l'**énergie du système**. En intégrant de l'état 1 à l'état 2, on obtient

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = E_2 - E_1 \quad (5.7)$$

Cette énergie peut être cinétique, potentielle, chimique, ... En thermodynamique, on sépare les énergies cinétiques et potentielles des autres¹ qui sont regroupées dans une variable U , l'**énergie interne**.

$$dE = dU + dE_{cin.} + dE_{pot.} \quad (5.8)$$

La forme différentielle du premier principe s'exprime :

$$\delta Q + \delta W = dU + dE_{cin.} + dE_{pot.} \quad (5.9)$$

Après substitution des expressions bien connues grâce aux cours de *Mécanique rationnelle I/II* :

$$\delta Q + \delta W = d\left(\frac{mc^2}{2}\right) + d(mgz) \quad (5.10)$$

En intégrant entre les états initial et final (si g est constante)

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = U_2 - U_1 + m\frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + mg(z_2 - z_1) \quad (5.11)$$

Ces équations n'informent que sur les variations d'énergie qui sont donc définies à une constante près.

1. Car elles dépendent du référentiel et s'expriment en fonction de la masse, de la vitesse et des coordonnées dans ce référentiel.

5.3 L'énergie interne

La variable U est extensive et on peut dès lors lui associer une variable intensive, l'énergie interne massique u . Comme on peut décrire l'état d'une substance pure par deux variables indépendantes, l'énergie interne est liée aux autres variables par une relation d'état ce pourquoi cette grandeur apparaît à côté d'autres variables dans les tables.

En zone de saturation, on lie U au titre vapeur et massique :

$$U = U_l + U_g \quad \rightarrow \quad mu = m_l u_l + m_g u_g \quad (5.12)$$

En divisant par la masse m

$$u = (1 - x)u_l + xu_g = u_l + x(u_g - u_l) \quad (5.13)$$

5.4 Analyse de problème

Voici la sainte marche à suivre en TP pour réussir son examen. Il faut apporter une réponse à :

1. Quel est le système ? Tracer les frontières. Ouvert ? Fermé ?
2. État initial ? État final ?
3. Transformations ? Variables constantes ?
4. Utile de représenter la transformation ?
5. Quel modèle décrit cette substance ?²
6. Échangés aux frontières ?
7. Stratégie à adopter ?

5.5 L'enthalpie

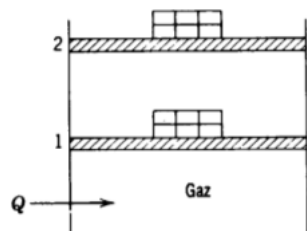


FIGURE 5.3

Soit une transformation quasi-statique isobare d'un système fermé. Par le premier principe

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = U_2 - U_1 \quad (5.14)$$

Comme c'est une transformation quasi-statique d'un système fermé à frontière mobile ($p = cste$) :

$${}_1W_2 = - \int_1^2 p dV = -p(V_2 - V_1) \quad (5.15)$$

Par substitution

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \quad (5.16)$$

La chaleur échangée est ici égale à la variation de $U + pV$ qui, comme constitué de variables d'état est une variable d'état, l' **enthalpie** :

$$H \equiv U + pV, \quad h = u + pv. \quad (5.17)$$

La quantité de chaleur échangée par une transformation isobare quasi-statique est égale à la variation d'enthalpie. L'enthalpie n'a de sens physique que dans ce cas, mais son expression est toujours valable. Dans la zone de saturation, l'enthalpie massique dépend lui aussi du titre en vapeur :

$$h = (1 - x)h_l + xh_g = h_l + x(h_g - h_l) \quad (5.18)$$

2. Une erreur fréquente est d'utiliser un modèle de gaz parfait $U(T)$ pour un changement de phase (variation de U , mais pas de T).

5.6 Les chaleurs massiques à volume constant et à pression constante

Les chaleurs massiques sont des *coefficients thermodynamiques* : des dérivées partielles de variables primaires par rapport à d'autres. Ce sont des variables d'état.

La chaleur massique à volume constant vaut

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\delta q}{\delta T} \right)_v \quad (5.19)$$

où v signifie à volume massique constant. C'est bien une variable indépendante de T : on a deux variables indépendantes, ce qui est nécessaire pour décrire une substance pure.

Il est possible d'interpréter physiquement cette grandeur (d'où la seconde égalité ci-dessus) :

$$du = \delta q + \delta w = \delta q - p dv = \delta q \quad (5.20)$$

On peut semblablement définir la chaleur massique à pression constante :

$$c_p = \left(\frac{\delta q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta h}{\delta T} \right)_p \quad (5.21)$$

Quelques remarques (trois, pour être précis)

1. Comme ce sont des variables d'état, elles sont indépendantes de la transformation (fournir 100J de travail ou chaleur est équivalent)
2. Elles ne concernent que le travail de compression.
3. Pour les solides $pv \rightarrow 0$: $c_p \approx c_v$. De plus, pour pas mal de transfo. on peut admettre que la chaleur massique est constante afin d'avoir

$$h_2 - h_1 \approx h_2 - u_1 = c(T_2 - T_1) \quad (5.22)$$

5.7 L'énergie interne, l'enthalpie et les chaleurs massiques des gaz parfaits

Joule avec l'*expérience de Joule* (sisi j'te jure) a découvert une relation liant U aux autres variables.

Considérons deux récipient connectés par une vanne, immergés dans un réservoir d'eau isolé. A est rempli d'un gaz à haute pression, B est vide et on attend l'équilibre thermique. Une fois que c'est le cas, on ouvre la vanne pour avoir égalité des pression :

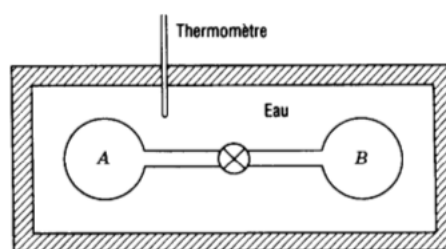


FIGURE 5.4

- La transfo du système gaz s'effectue sans échange de W .
- Durant la transfo. T_{eau} ne varie pas : pas d'échange de chaleur

Du fait que T_{eau} soit inchangée, c'est pareil pour T_{gaz} au cours de la transfo \rightarrow pas de chaleur échangée, pas de travail échangé ; pas de variation d'énergie interne. U_{gaz} ne dépend pas de la pression, mais **uniquement** de T : $u = f(T)$.

COROLLAIRE :

- Les chaleurs massiques à volume constant ne sont fonction que de T .
- L'enthalpie n'est fonction que de T .
- La chaleur massique à pression constante n'est fonction que de T .

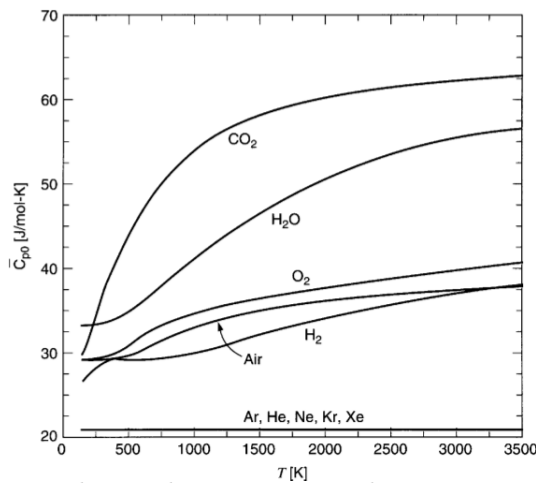
U est soumise à plusieurs contributions dues au mouvement des molécules et de leur nuage électronique. On parle ici des degrés de

Translation $e_{tr} = \frac{3}{2}RT$

Rotation $e_{rot} = RT \left(1 - \frac{\theta_R}{\theta_R + 3T}\right)$ où θ_R est la température de rotation de la molécule.

Vibration $e_{vib} = R_s \frac{\theta_V}{e^{\frac{\theta_V}{T}} - 1}$ où θ_V est la température de vibration de la molécule.

Nuage électronique Pas d'expression analytique simple : expérimental.



Pour la plupart des gaz, θ_R est très faible : $e_{rot} \approx RT$. L'hydrogène est cependant une exception. Les température de vibration pour une molécule diatomique est en général bien plus élevée que la température ambiante, impliquant une énergie vibrationnelle nulle. Toujours à température ambiante, le nuage électronique est dans son état fondamental et ne joue pas.

— Gaz monoatomiques : $\bar{c}_p = \frac{5}{2}\bar{R}$

— Gaz diatomiques : $\bar{c}_p = \frac{7}{2}\bar{R}$

— Gaz polyatomiques : $\bar{c}_p > \frac{7}{2}\bar{R}$

Rappelons que pour un gaz parfait, $c_p = c_v + R$.

Pour les applications, trois choix :

1. On considère les chaleurs massiques constantes (bien pour les gaz monoatomiques).
2. On utilise une relation empirique.
3. On utilise les tables.

5.8 Le premier principe sous la forme d'une équation d'évolution temporelle

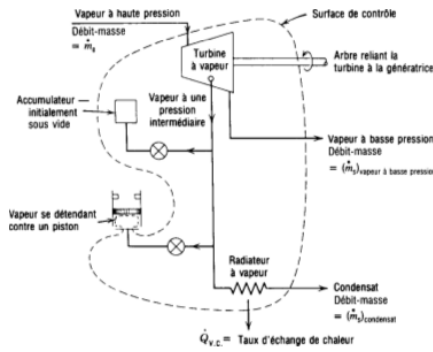
Divisons la forme différentielle du premier principe $\delta Q + \delta W = dU + dE_{cin.} + dE_{pot.}$ par dt , le temps infinitésimal entre deux états successif :

$$\frac{d}{dt} (U + E_{cin.} + E_{pot.}) = \frac{\delta Q}{dt} + \frac{\delta W}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (5.23)$$

où \dot{Q} et \dot{W} sont les taux de transfert de chaleur et la puissance fournie au système.

5.9 Conservation de la masse pour les systèmes ouverts

Aux facteurs relativistes près, la masse est constante. On va en déduire les implications sur un système ouvert en général. La frontière de celui-ci **est une surface fermée** dont certaines parties peuvent être mobiles et/ou être le siège d'échange de chaleur, travail avec le milieu extérieur.



Soit le système fermé F constitué de la matière dans le système ouvert O au moment initial : système fermé \rightarrow masse cste. Comme $m_F = \int_{V_F} \rho dV$, on a

$$\frac{dm_F}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V_F} \rho dV = 0 \quad (5.24)$$

On peut utiliser les règles dérivatives d'intégrales :

$$\frac{dm_F}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V_F} \rho dV = \int_{V_F} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \oint_{S_F} \rho \vec{b}_F \cdot \vec{n} dS = 0 \quad (5.25)$$

où \vec{b}_F est le vecteur vitesse de déplacement de la frontière du volume V_F : cette vitesse est celle de la matière, c , le système étant fermé.

Similairement, la dérivée par rapport au temps de la masse dans le système ouvert O vaut

$$\frac{dm_O}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V_O} \rho dV = \int_{V_O} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \oint_{S_O} \rho \vec{b}_O \cdot \vec{n} dS \quad (5.26)$$

On peut combiner ces deux expressions sachant qu'initialement $V_F = V_0$ et $S_F = S_0 = S$:

$$\frac{dm_F}{dt} = \frac{dm_O}{dt} + \oint_S \rho(\vec{c} - \vec{b}_O) \cdot \vec{n} \, dS = 0 \quad (5.27)$$

Pour toute partie Σ de la surface S

$$\oint_{\Sigma} \rho(\vec{c} - \vec{b}_O) \cdot \vec{n} \, dS = \dot{m} (= q_m) \quad (5.28)$$

est le débit traversant cette partie. Avec s pour sortie et e pour "entre mon enfant", on a l'équation de continuité :

$$\frac{dm_O}{dt} + \sum \dot{m}_s - \sum \dot{m}_e = 0 \quad (5.29)$$

où $dm_0/dt = 0$ en régime permanent, exprimant l'égalité entre les débits entrants et sortants.

5.10 Le premier principe de la thermodynamique pour les systèmes ouverts

On considère toujours le même système F de la section précédente, mais cette fois on va lui appliquer la forme temporelle du premier principe : $\frac{d}{dt} (U + E_{cin.} + E_{pot.}) = \dot{Q} + \dot{W}$.

On peut ré-écrire le principe sous forme intégrale et appliquer la dérivation :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (U + E_{cin.} + E_{pot.})_F &= \frac{d}{dt} \int_{V_F} \rho \left(u + \frac{c^2}{gz} \right) dV \\ &= \int_{V_F} \frac{d}{dt} \left\{ \rho \left(u + \frac{c^2}{2} + gz \right) \right\} dV + \oint_{S_F} \rho \left(u + \frac{c^2}{2} + gz \right) \vec{c} \cdot \vec{n} dS \end{aligned} \quad (5.30)$$

Comme à la section précédente, on fait de même pour le calcul du taux de variation de l'énergie totale du système ouvert $O =$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (U + E_{cin.} + E_{pot.})_O &= \frac{d}{dt} \int_{V_O} \rho \left(u + \frac{c^2}{gz} \right) dV \\ &= \int_{V_O} \frac{d}{dt} \left\{ \rho \left(u + \frac{c^2}{2} + gz \right) \right\} dV + \oint_{S_O} \rho \left(u + \frac{c^2}{2} + gz \right) \vec{b}_O \cdot \vec{n} dS \end{aligned} \quad (5.31)$$

On peut réécrire l'une avec la précédente, comme à la section d'avant (on suppose des propriétés uniformes pour les sections e et s)

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_F &= \frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_O + \oint_S \rho \left(u + \frac{c^2}{2} + gz\right) (\vec{c} - \vec{b}_0) \cdot \vec{n} dS \\ &= \frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_O + \sum \dot{m}_s \left(u + \frac{c^2}{2} + gz\right)_s - \sum \dot{m}_e \left(u + \frac{c^2}{2} + gz\right)_e\end{aligned}\quad (5.32)$$

Analysons maintenant la puissance reçue pour e et s . Comme ces sections sont mobiles (vitesse \vec{c} pour le fermé et \vec{b}_O pour l'ouvert :

$$\begin{aligned}\dot{W}_{F,e} &= - \int_{S_e} p \vec{c} \cdot \vec{n} dS = - \int \frac{p}{\rho} \rho \vec{c} \cdot \vec{n} dS = \sum \dot{m}_e \left(\frac{p}{\rho}\right)_e - \int_{S_e} p \vec{b}_0 \cdot \vec{n} dS \\ &= \sum \dot{m}_e \left(\frac{p}{\rho}\right)_e + \dot{W}_{O,e} \\ \dot{W}_{F,s} &= - \int_{S_s} p \vec{c} \cdot \vec{n} dS = - \int \frac{p}{\rho} \rho \vec{c} \cdot \vec{n} dS = - \sum \dot{m}_s \left(\frac{p}{\rho}\right)_s - \int_{S_s} p \vec{b}_0 \cdot \vec{n} dS \\ &= * \sum \dot{m}_s \left(\frac{p}{\rho}\right)_s + \dot{W}_{O,s}\end{aligned}\quad (5.33)$$

En rassemblant les différents termes :

$$\frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_F + \sum \dot{m}_s \left(\frac{p}{\rho}\right)_s - \sum \dot{m}_e \left(\frac{p}{\rho}\right)_e = \dot{Q}_F + \dot{W}_O - \sum \dot{m}_s \left(\frac{p}{\rho}\right)_s + \sum \dot{m}_e \left(\frac{p}{\rho}\right)_e\quad (5.34)$$

En passant les termes de pression de droite à gauche

$$\frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_F + \sum \dot{m}_s \left(u + \underbrace{\frac{p}{\rho}}_h + \frac{c^2}{2} + gz\right)_s - \sum \dot{m}_e \left(u + \underbrace{\frac{p}{\rho}}_h + \frac{c^2}{2} + gz\right)_e = \dot{Q}_F + \dot{W}_O = \dot{Q}_O + \dot{W}_O\quad (5.35)$$

comme $\dot{Q}_F = \dot{Q}_O$. On a ici l'expression cherchée que l'on peut écrire

$$\frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_F + \sum \dot{m}_s \left(h + \frac{c^2}{2} + gz\right)_s - \sum \dot{m}_e \left(h + \frac{c^2}{2} + gz\right)_e = \dot{Q} + \dot{W}\quad (5.36)$$

où le premier terme $d/dt = 0$ en régime permanent. Si l'on n'a qu'une seule entrée et sortie on peut écrire $\sum \dot{m}_s = \sum \dot{m}_e = \dot{m}$.

5.11 Les systèmes ouverts en régime permanent

Rappelons les résultats pour les systèmes ouverts en régime permanent. Ils sont caractérisés par

1. Frontière immobile
2. Propriété en chaque point indépendante du temps
3. Débit de masse en s et e et les propriétés sur celles-ci sont indépendantes du temps
4. Taux de transfert et puissance reçues indépendants du temps.

5.12 La détente à travers une vanne et le coefficient de Joule-Thomson

Soit la détente à travers une vanne comme dans un frigo : système supposé en régime et assez petit pour supposer que le transfert de Q est négligeable. En négligeant aussi E_{pot} , on obtient

$$h_e + \frac{c_e^2}{2} = h_s + \frac{c_s^2}{2}\quad (5.37)$$

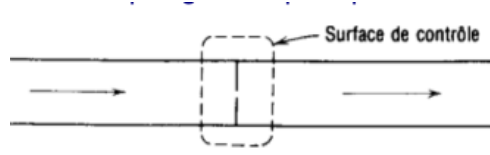


FIGURE 5.6

La détente augmente l'énergie cinétique mais souvent faible de sorte que $h_e \approx h_s$. La variation de température à travers la vanne est caractérisée par le coefficient de Joule-Thomson

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (5.38)$$

S'il est positif, la température diminue à travers la vanne et inversement.

5.13 Systèmes uniformes avec écoulement uniforme

On va ici considérer un autre modèle simplifié qui possède les hypothèses suivantes :

1. Frontière immobile.
2. Propriété peuvent varier dans le temps, mais uniformément dans le système.
3. Propriété des sections e et s constantes dans le temps, mais les débits peuvent varier.

Les équations sont modifiée comme tel :

$$\frac{dm_O}{dt} + \sum \dot{m}_s - \sum \dot{m}_e = 0 \quad (5.39)$$

$$\frac{d}{dt} \left[\underbrace{m \left(u + \frac{c^2}{2} + gz \right)}_{U + E_{cin} + E_{pot}} \right]_O + \sum \dot{m}_s \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s - \sum \dot{m}_e \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e = \dot{Q} + \dot{W} \quad (5.40)$$

Après intégration entre un état initial 1 et un état final 2 :

$$m_2 - m_1 + \sum m_s - \sum m_e = 0 \quad (5.41)$$

$$m_2 \left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) - m_1 \left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right) + \sum m_s \left(h_s \frac{c_s^2}{2} + gz_s \right) - \sum m_e \left(h_e \frac{c_e^2}{2} + gz_e \right) = Q_0 + W_0 \quad (5.42)$$

où m_s et m_e sont respectivement la masse totale ayant traversé les sections d'entrée et de sortie, et Q_O et W_O les chaleur et travail reçus par le système au cours de la transformation.

Chapitre 6

Le second principe de la thermodynamique

Ce principe exprime la conservation de l'énergie dans une transformation, sans faire de distinctions entre les énergies, ni dans le sens ou elles sont échangées. Pourtant, on sait que certaines transformations ne sont possible que dans un sens : ce principe nous permet de distinguer celles qui sont possibles.

6.1 Machines thermiques et réfrigérateurs

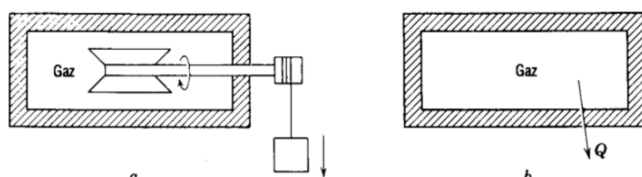


FIGURE 6.1

Reconsidérons le système suivant en supposant que la transformation comprenne :

1. Un apport de travail sans échange de chaleur
2. Refroidissement par transfert de chaleur

Le cycle inverse est impossible, faire tourner le moteur ne le fera au contraire par revenir à l'état initial : un corps froid recevant de la chaleur devient chaud et ne deviendra pas froid par transfert de chaleur vers le corps chaud.

On introduit alors les notions de

Machine thermique Système décrivant un *cycle moteur*, c'est-à-dire recevant un travail net négatif (fourni du travail à l'extérieur) et une chaleur nette positive résultant d'un échange de chaleur provenant d'un corps chaud.

Dans un réfrigérateur, il faut recevoir de la chaleur d'un corps froid : le travail net est positif \Rightarrow chaleur nette négative.

EXEMPLE. Considérons le cycle suivant

1. On met une masse sur le piston en position la plus basse.
2. On chauffe le gaz au maximum.
3. On retire la masse
4. On laisse refroidir

Comme la masse a été tirée, il s'agit bien d'un cycle moteur.

EXEMPLE.

Considérons la centrale thermique suivante. Ici, c'est l'écoulement permanent d'une fluide qui décrit le cycle et non plus une évolution cyclique temporelle.

Introduisons l'**efficacité thermique**¹ comme le rapport de l'*effet utile* (ici, le travail) à l'*effet onéreux* (ici, la chaleur reçue par le cors chaud²) :

$$\varepsilon_{th} = \frac{W^*}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F^*}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F^*}{Q_C} < 1 \quad (6.1)$$

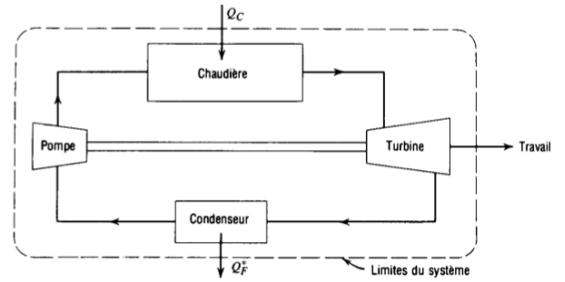


FIGURE 6.2

Considérons maintenant un système de réfrigération. L'efficacité dépend de l'effet utile recherché. Si on s'intéresse à extraire la chaleur d'un corps froid (le coefficient de performance) (fonctionnement en réfrigérateur) :

$$\varepsilon_{fr} = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{Q_C^* - Q_F} = \frac{1}{Q_C^*/Q_F - 1} \quad (6.2)$$

Si on s'intéresse à la chaleur cédée au corps chaud (pompe à chaleur) :

$$\varepsilon_{ch} = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C^*}{Q_C^* - Q_F} = \frac{1}{1 - Q_F/Q_C^*} = 1 + \varepsilon_{fr} > 1 \quad (6.3)$$

Tout ceci est possible grâce aux **réservoirs thermiques** : il s'agit d'un système susceptible d'échanger une quantité quelconque de chaleur sans que sa température soit modifiée.

6.2 Le second principe de la thermodynamique

Deux formulations équivalentes existent : celle de Kelvin-Planck et celle de Clausius.

PROPOSITION

Il est impossible de réaliser un appareil décrivant un cycle qui fournit du travail en échangeant de la chaleur avec une seule source.

On se réfère aux machines thermiques : on ne peut transformer totalement en travail la chaleur reçue d'une source chaude

PROPOSITION

Il est impossible de réaliser un appareil décrivant un cycle dont le seul effet serait de transférer une quantité de chaleur d'une source froide à une source chaude.

On se réfère aux machines frigorifiques, car on ne peut en réaliser une sans apport de travail.

6.2.1 Équivalence des énoncés

On va montrer que l'énoncé de Clausius entraîne celui de Kelvin-Planck.

Démonstration.

Supposons qu'on puisse créer un appareil transférant Q_F d'une source froide à chaude sans W et associons-y une machine thermique produisant un travail $W = Q_C - Q_F$ en recevant Q_C de la froide et en rejetant Q_F à la froide. Le système composé des deux machines et de la source froide fournit du travail en échangeant de la chaleur avec seulement la source chaude, ce qui viole Kelvin-Planck.

1. Rendement thermique.

2. On ne compte pas la chaleur cédée au corps froid.

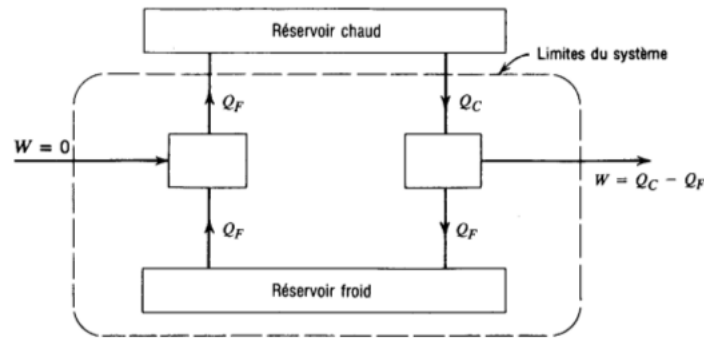


FIGURE 6.3 – Équivalence des énoncés

□

6.2.2 Impossibilité des mouvements perpétuels

Comme il est impossible de transférer intégralement une quantité de chaleur en travail, il est impossible de créer un **mouvement perpétuel de deuxième espèce** : un système produisant du travail en puisant dans une source "gratuite".

6.2.3 Classification et dégradation de l'énergie

Un travail peut être intégralement transformé en chaleur, l'inverse est faux : le travail est "plus noble". De plus la chaleur cédée à la source froide par une machine thermique n'est pas la même que celle puisée à la source froide car elle ne peut plus être transformée en travail : l'énergie est dégradée.

6.3 Les transformations réversibles

Comme $\varepsilon_{th} < 1$, il serait cool de savoir ce qui $\rightarrow 1$. Définissons d'abord :

Transformation réversible Une transformation est réversible lorsqu'elle peut être décrite en sens inverse de sorte qu'après avoir été décrite dans les deux sens de façon successive, tant le système considéré que le milieu extérieur est dans le même état qu'initialement.

Pour être réversible, il faut que durant la transfo. inverse

1. Les variables d'états repassent par les mêmes valeurs que pour la transfo. initiale.
2. Les échanges d'énergies soient exactement opposés.

6.4 Les sources d'irréversibilité

6.4.1 Les frottements

Ils transforment le travail en chaleur, par nature irréversible.

La détente libre

Irréversible car on ne peut ramener le travail dans son état initial que par apport de travail et cession de chaleur.

6.4.2 L'échange de chaleur entre deux sources

Supposons que de la chaleur soit transférée d'une source chaude à froide, transfo irréversible (Clausius) : il ne peut exister de transfert de chaleur réversible qu'entre deux sources de différence de température infinitésimale.

6.5 Le cycle de Carnot

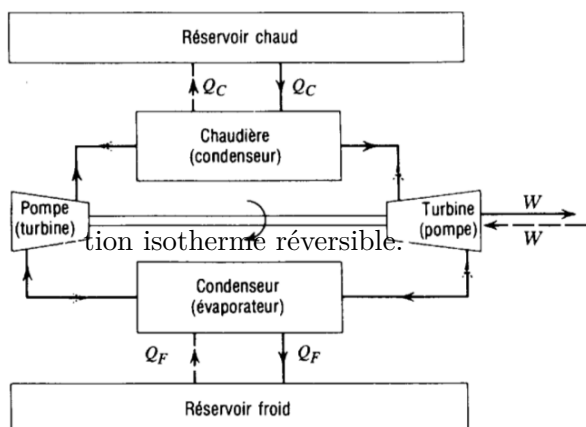


FIGURE 6.4

Une machine fonctionnant entre source chaude et froide décrivant un cycle dont toutes les transformations sont réversibles est un **cycle de Carnot**, le best cycle ever. Il se comporte de :

1. Dans la chaudière, on donne du Q : la température du fluide doit être la même que celle de la source chaude comme l'échange doit être réversible, transformation isotherme réversible.
2. Dans la turbine, il subit une détente adiabatique réversible en fournissant un travail : diminution de T jusqu'à la température de la source froide.
3. Dans le condenseur il cède de la chaleur à la source froide : isotherme réversible.
4. Compression adiabatique réversible dans le compresseur : T augmente jusqu'à la température de la source chaude.

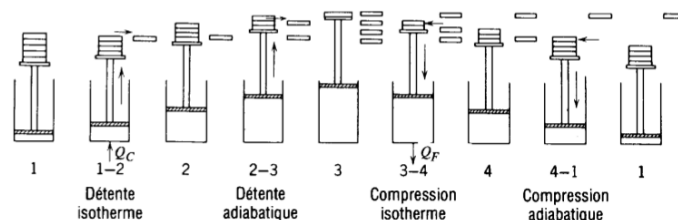


FIGURE 6.5 – Représentation possible d'un cycle de Carnot

6.6 Deux propriétés des cycles de Carnot

PROPOSITION

Il est impossible de réaliser une machine fonctionnant entre deux sources qui serait plus efficace qu'une machine réversible fonctionnant entre les deux même sources.

Par l'absurde, supposons qu'une telle machine (ici thermique) existe. Soit Q_C la chaleur reçue à la source chaude de $W_{M.I}^*$ le travail fourni supposé plus grand que $W_{M.R.}^*$, le travail fourni par la machine réversible recevant la même Q_C .

Le système formé de la machine irréversible hypothétique, de la machine réversible fonctionnant en sens inverse et de la source chaude viole Kelvin-Planck.

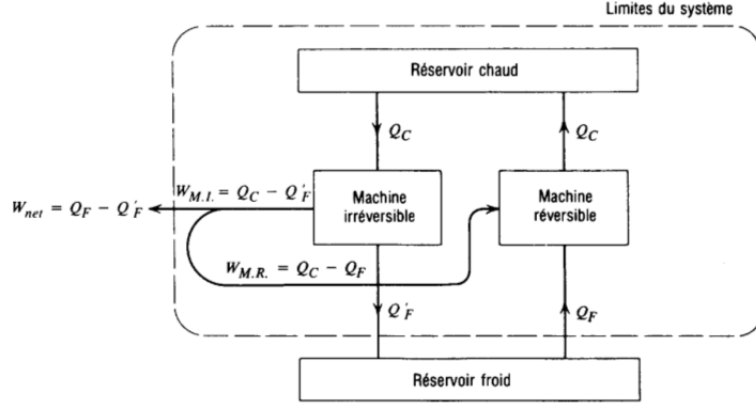


FIGURE 6.6 – Preuve de la première proposition

PROPOSITION

Toutes les machines décrivant un cycle de Carnot entre deux sources ont la même efficacité.

Se démontre semblablement.

6.7 L'échelle de température thermodynamique

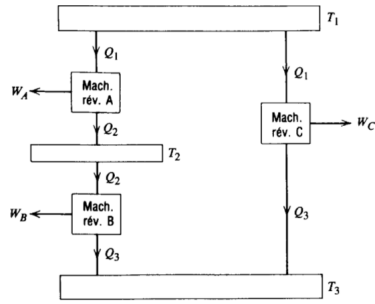


FIGURE 6.7

Comme tous les cycles ont la même efficacité, celle-ci ne peut dépendre que des températures des sources. Cela s'écrit

$$(\varepsilon_{th})_{Carnot} = 1 - \frac{Q_F^*}{Q_C} = 1 - \psi(T_F, T_C) \quad (6.4)$$

où T_C, T_F sont les températures des sources dans l'échelle absolue à définir.

Soit trois sources de températures T_1, T_2 et T_3 telles que $T_1 > T_2 > T_3$ avec les cycles de Carnot pris deux à deux.

On a :

$$1 - \varepsilon_{th,A} = \frac{Q_2}{Q_1} = \psi(T_2, T_1), \quad 1 - \varepsilon_{th,B} = \frac{Q_3}{Q_2} = \psi(T_3, T_2), \quad 1 - \varepsilon_{th,C} = \frac{Q_3}{Q_1} = \psi(T_3, T_1), \quad (6.5)$$

Il en résulte que

$$\psi(T_2, T_1)\psi(T_3, T_2) = \psi(T_3, T_1) \quad (6.6)$$

La fonction $\psi(x, y)$ doit forcément être de la forme $f(x)/f(y)$ et donc d'après la définition

$$\frac{Q_F^*}{Q_C} = \frac{f(T_F)}{f(T_C)} \quad (6.7)$$

f est forcément de signe constant et croissante car $\frac{Q_3}{Q_1} < \frac{Q_2}{Q_1}$. Si f vérifie ceci, alors on peut l'utiliser comme échelle absolue. On choisit la forme linéaire $f = \alpha T$. Pour choisir α on peut faire en sorte que la différence de température soit identique à sa valeur dans une échelle conventionnelle choisie. Si $T_1 = 0$ et $T_2 = 100^\circ\text{C}$, l'efficacité du cycle de Carnot est de 0.268 de sorte que $T_{glace} = 273.15\text{ K}$. Comme f doit être de signe constant, elle ne peut devenir négative d'où la notion de **zéro absolu**. Voir les deux derniers slide pour savoir comment mesurer la température thermodynamique à l'aide d'un thermomètre à gaz à volume constant.

Chapitre 7

L'entropie

Il est intéressant de donner une formulation quantitative au second principe ; c'est l'objectif de ce chapitre.

7.1 L'inégalité de Clausius

Cette inégalité est un corollaire du second principe :

PROPOSITION

Pour tout système fermé à température uniforme décrivant un cycle,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (7.1)$$

où δQ est la quantité de chaleur reçue sur un élément de cycle, et T la température du système à l'état correspondant.

Démonstration.

Vérifions cette inégalité sur le cycle de Carnot. Ce cycle réversible : les échanges sont isothermes :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_F^*}{T_F} = 0 \quad (7.2)$$

L'inégalité est bien vérifiée, toute la source "chaude" va intégralement vers la "froide". Vérifions maintenant que ça soit toujours le cas pour un cycle irréversible¹ : le cycle étant irréversible $W_{irr}^* < W_{rev}^*$ et donc $Q_{F,irr}^* > Q_{F,rev}^*$. On a donc

$$\int_C \frac{\delta Q}{T} = \int_C \frac{\delta Q}{T_C} = \frac{Q_C}{T_C}, \quad \int_F \frac{\delta Q^*}{T} = \int_F \frac{\delta Q^*}{T_F} = \frac{Q_{F,irr}^*}{T_F} > \frac{Q_{F,rev}^*}{T_F} \quad (7.3)$$

On peut directement sortir Q_C de l'intégrale. La dernière inégalité (stricte) provient de l'irréversibilité, provoquant une dégradation de l'énergie. En soustrayant²

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_C \frac{\delta Q}{T} - \int_F \frac{\delta Q}{T} < \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_{F,rev}^*}{T_F} = 0 \quad (7.4)$$

1. On considère des parties réversibles, d'autre pas.

2. L'idée est de faire "apparaître" la relation pour le cycle de Carnot réversible qui est bien nulle en "minorant" l'intégrale.

Un cycle de Carnot frigorifique n'est qu'un cycle de Carnot inversé qui lui aussi satisfait ³

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_F}{T_F} - \frac{Q_C^*}{T_C} = 0 \quad (7.5)$$

Ce cycle passe par le même chemin en prélevant la même quantité de chaleur à la source froide Q_F mais avec certaines parties du parcours irréversibles : $W_{irr} > W_{rev}$; $Q_{C,irr}^* > Q_{C,rev}^*$. Il en résulte

$$\int_F \frac{\delta Q}{T} = \int_F \frac{\delta Q}{T_F} = \frac{Q_F}{T_F}, \quad \int_C \frac{\delta Q^*}{T} = \int_F \frac{\delta Q^*}{T_C} = \frac{Q_{C,irr}^*}{T_C} > \frac{Q_{C,rev}^*}{T_C} \quad (7.6)$$

En soustrayant

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_F \frac{\delta Q}{T} - \int_C \frac{\delta Q}{T} < \frac{Q_F}{T_F} - \frac{Q_{C,rev}^*}{T_C} = 0 \quad (7.7)$$

Ce qui complète la démonstration de la proposition. \square

7.2 L'entropie

Soit deux cycles réversibles : A, B ; A, C . Comme ils sont réversibles :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B = 0 \quad (7.8)$$

et

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0 \quad (7.9)$$

Après soustraction

$$\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B = \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_C \quad (7.10)$$

Forcément, cette entropie doit être la même : l'intégrale ne dépend pas du chemin parcouru et ça sent bon pour formé une variable d'état (différentielle exacte).

La relation suivante est importante, car elle indique que la différence entre deux états n'est pas fonction du parcours (réversible ou non) **mais** pour calculer cette différence il faut imaginer un parcours réversible et calculer :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (7.11)$$

il s'agit de l'**entropie**. Si le parcours n'est pas réversible, on ne sait pas comment T varie et on ne peut pas calculer !

7.3 L'entropie d'une substance pure

On peut rendre l'entropie, extensive, en une variable intensive : l'entropie massique s . On la lie au titre par la relation

$$s = (1 - x)s_l + xs_g = s_l + x(s_g - s_l) \quad (7.12)$$

3. On vérifié pour pour un cycle frigorifique, c'est aussi valable pour clore la démonstration.

7.4 Les variations d'entropie au cours de transformations réversibles

7.4.1 Le cycle de Carnot

Le cycle de Carnot se décompose en quatre transformations

1. *Chauffage isotherme.*

On a

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{{}_1Q_2}{T_C} \quad (7.13)$$

avec ${}_1Q_2$ l'aire 1-2-b-a-1.

2. *Détente adiabatique.*

Adiabatique et réversible, $dS = 0$. Le segment vertical 2-3 est dit isentropique.

3. *Refroidissement isotherme.*

Comme pour 1-2, on a

$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \frac{{}_3Q_4}{T_4} \quad (7.14)$$

grandeur négative car ${}_3Q_4 < 0$. La chaleur cédée à la source froide est l'aire 3-4-a-b-3.

4. *Compression adiabatique.*

Même topo, $dS = 0$.

Le travail net du cycle W^* valant la chaleur nette reçue, il correspond à l'aire 1-2-3-4 et exprimer le rendement

$$\epsilon_{th} = \frac{W^*}{Q_C} = \frac{\text{aire } 1-2-3-4-1}{\text{aire } 1-2-b-a-1} \quad (7.15)$$

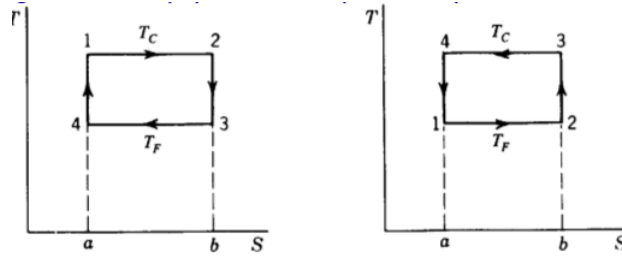


FIGURE 7.1 – Cycles de Carnot (normal et frigo)

Inverser le sens de parcours donne le cycle de Carnot frigorifique.

7.4.2 Le chauffage isobare

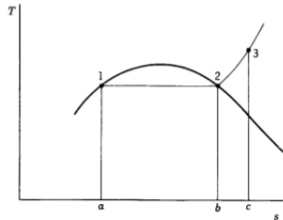


FIGURE 7.2

Chauffons de façon isobare réversible une masse de fluide :

$$s_2 - s_1 = s_g - s_l = \frac{1}{m} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{m} \int_1^2 \delta Q = \frac{{}_1q_2}{T} = \frac{h_g - h_l}{T} \quad (7.16)$$

car pour une isobare en système fermé $\Delta q = \Delta h$. Cette chaleur correspond à l'aire 1-2-b-a-1. Si on chauffe jusqu'à l'état de vapeur (2-3) :

$${}_2q_3 = \int_2^3 T ds \quad (7.17)$$

ce qui est assez délicat à intégrer.