

THERMODYNAMIQUE

I) Description microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre.

a) La thermodynamique.

a) Echelles microscopiques et macroscopiques

À l'échelle micro : la matière est composée d'atomes, le milieu est discontinu
macro : la matière apparaît continue

Un système matériel macroscopique (échelle humaine) contient un nb d'atome de l'ordre du nombre d'Avogadro $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$.

Pour étudier le système avec les lois de la méca il faut pour chaque particule 6 nombres (3 coordonnées de pos. + 3 de vitesse) $\Rightarrow \approx 4 \cdot 10^{24}$ nombres.

en informatique : 1 nb à virgule et stocké sur 4 octets \Rightarrow il faut $16 \cdot 10^{24}$ octets ensemble des mémoires info du monde $\Rightarrow \approx 1,8 \cdot 10^{24}$ octets

Le traitement à l'échelle micro est impossible !! \Rightarrow on introduit des grandeurs macro : P, T, ...

b) Système thermodynamique.

Un syst. thermo est une partie de l'univers isolé. "par la pensée" du reste de l'univers (milieu extérieur)

On peut distinguer : - un système ouvert : peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. ex: être vivant

- un système fermé : n'échange que de l'énergie avec le milieu extérieur (pas de matière) ex: un système isolé : aucun échange avec le milieu extérieur (pas d'énergie ni de matière) ex: une bouteille thermos, l'univers

2) État d'équilibre thermodynamique.

a) Définitions.

Un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque les grandeurs macroscopiques qui le caractérisent sont indépendantes du temps.

P, T, V

* Les grandeurs qui caractérisent l'état d'équilibre du système sont des variables d'état.

exemples : - température T

- volume V

- pression P : un système délimité par une surface Σ exerce sur une portion ds de cette surface une force $dF = P dS \vec{n}$ \vec{n} : normale orientée vers l'extérieur



* On distingue 2 types de variables d'état :

- une variable extensive est proportionnelle au volume V du système .

ex: le volume, la charge q, la masse m

- une variable intensive : est indépendante de V ex: la pression, température, densité,

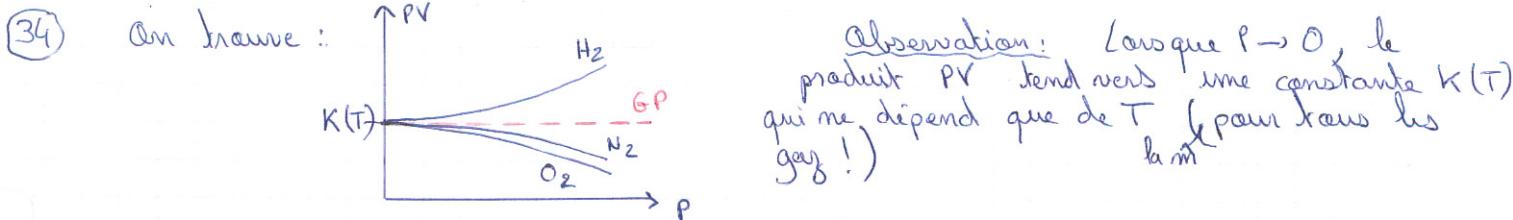
* Une fonction mathématique de variables d'états est une fonction d'état.

* À l'équilibre thermo, toutes les variables d'état ne sont pas indépendantes, elles sont liées par une équation d'état.

ex: * Système thermo : ressort élongement
* variables d'état : Temp T, longueur L, force F
* équation d'état : $F = -k(T) L$
* fonction d'état : par exemple $E = \frac{1}{2} k(T) L^2$

b) Application au gaz parfait

On trace expérimentalement à température fixée PV en fonction de P (diagramme d'Amagat)



Observation: Lorsque $P \rightarrow 0$, le produit PV tend vers une constante $K(T)$ qui ne dépend que de T (pour tous les gaz !)

Modèle du gaz parfait: Un gaz parfait vérifie $PV = K(T)$ quelle que soit P .

On obtient l'équation d'état des gaz parfaits: $PV = nRT$

P : pression en Pa

V : volume en m^3

n : qté de matière en mol.

T : température en K.

$$R: \text{constante des GP} = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Interprétation microscopique de l'éq. des GP: Lorsque $P \rightarrow 0$, la densité de molécules diminue \Rightarrow les molécules sont très éloignées les uns des autres \Rightarrow pas d'interact° entre molécules + agitation aléatoire des molécules.



La pression est due aux chocs entre les molécules et la paroi

$$\times \text{P} \propto \text{densité de mol} : P \propto \frac{m}{V}$$

$$\times \text{P} \propto \text{E} \text{ des mol} : P \propto T^{\frac{1}{2}} \quad \text{donc} \quad P \propto \frac{m}{V} T \Rightarrow P = \frac{R \times m}{V} \times T$$

* À pression et temp. ordinaire : $P \approx 10^5 \text{ Pa}$ et $T \approx 300 \text{ K}$

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \times 300}{10^5} \approx 25 \text{ L/mol} : \text{volume molaire.}$$

Pour O_2 , $M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$ $n = \frac{V}{m} = \frac{V}{mM} = \frac{V_m}{M} \approx 0,8 \text{ L/g}$ volume massique.

c) Application à une phase condensée peu compressible.

Phase condensée = solide ou liquide.

Pour une phase condensée peu compressible V est constant à une température donnée

$$\text{équation d'état: } V = n f(T) \quad \text{nb de mol} \quad \text{fonction de } T.$$

3) Energie interne.

a) Définition.

L'énergie interne U d'un système thermique correspond à l'énergie "centrée" dans le système sous plusieurs formes:

- énergie cinétique des particules
- énergie potentielle d'interact° des particules.

L'énergie interne ne comprend pas l'énergie cinétique macroscopique du système ni son énergie potentielle macro.

b) Energie interne d'un GP.

* GP monoatomique (molécules composées d'un seul atome) : L'énergie potentielle d'interact° entre particules est nulle (GP) donc $U = E_{\text{cin}} \text{ micro.}$ or $E_{\text{cin}} \text{ micro} \propto T$ \nwarrow agitation thermique donc U ne dépend que de T (et de n !)

On peut montrer que $U = \frac{3}{2} nRT$

L'énergie interne molaire est :

$$U_m = \frac{U}{n} = \frac{3}{2} RT$$

On note $U = C_V T$ C_V : Capacité thermique à volume constant du gaz.

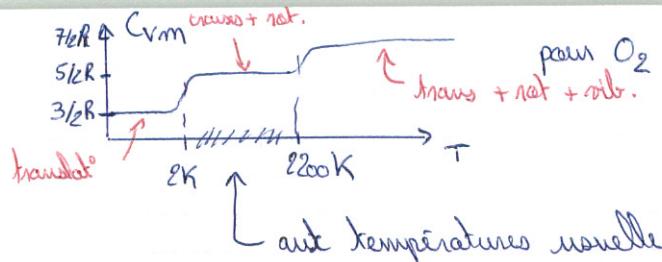
Pour un GP monoatom. $C_V = \frac{3}{2} nR$ en $\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$U_m = C_{Vm} T$$

C_{Vm} : Capacité thermique molaire à V constant en $\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$C_{Vm} = \frac{3}{2} R \approx 12,5 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

* GP polyatomique: L'énergie interne comprend également l'énergie d'in. de rotation et de vibration des molécules lorsque $T \uparrow$



pour 1 mol :

$$\text{E} = \underbrace{\frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\dot{y}^2 + \frac{1}{2}m\dot{z}^2}_{\text{trans.}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_i w_i^2 + \frac{1}{2}\sum_i y_i^2}_{\text{rot.}} + \underbrace{\frac{1}{2}k\Delta L^2 + \frac{1}{2}m\dot{L}^2}_{\text{vib.}}$$

e) Energie interne d'une phase condensée

Une phase condensée (liquide, solide) est peu sensible à la pression donc $U = U(T) = C_V T$
 C_V : capacité thermique à volume constant.

pour l'eau : $C_{Vm} \approx 75,2 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

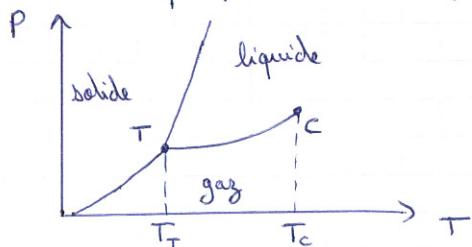
$c_v = 4,2 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ capacité thermique massique.

C'est beaucoup plus que pour un GP !

4) Corps pur diphasé en équilibre.

a) Diagramme de phase (P, T)

On peut représenter expérimentalement les domaines d'existences des différentes phases (liquide, solide, gaz) d'un corps pur sur un diagramme (P, T)



* L'espace (P, T) est séparé en 3 zones où une seule phase existe

* Au niveau des frontières il y a coexistence des 2 phases en équilibre.

* Le point T est le point triple où les 3 phases coexistent.

* Le point C est le point critique au-delà duquel il n'y a plus de distinction entre liquide et gaz.

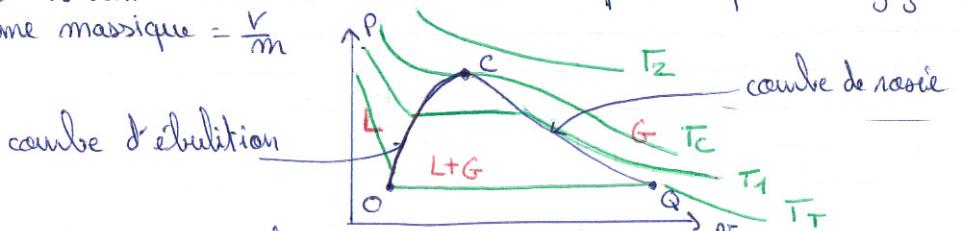
Cas particulier : pour l'eau et le bismuth la frontière liquide-solide a une pente négative.



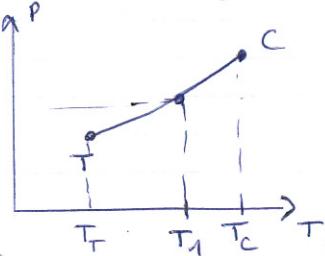
b) Équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P, v)

On trace les domaines d'existences des phases liquide et gazeuse dans le plan (P, v)

v : volume massique = $\frac{V}{m}$



La transition L → G se fait à pression constante (comme prouvé par le diagramme P, T)



c) Détermination de la composition d'un mélange.

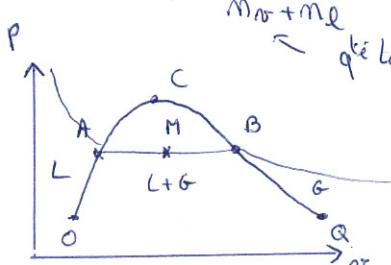
Le diagramme de Clapeyron permet de déterminer la composition d'un mélange L + G.

On définit le titre molaire en vapeur (ou x_v en liquide) par :

$$x_v = \frac{m_v}{m_v + m_l} \quad \begin{matrix} \text{qté de vapeur} \\ \text{---} \\ m_v + m_l \end{matrix}$$

$$x_l = \frac{m_l}{m_v + m_l}$$

$$x_v + x_l = 1.$$



Si le système se trouve au point M dans le diagramme de Clapeyron, les titres molaires en liquide et en vapeur sont donnés par

$$x_l = \frac{AM}{AB} \quad \text{et} \quad x_v = \frac{MB}{AB}$$

⇒ détermination graphique !

(35) II) Energie échangée par un système lors d'une transformation

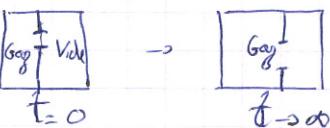
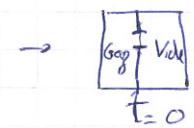
1) Transformation thermodynamique.

Une transformation thermodynamique désigne le passage d'un état d'équilibre thermique à un autre état d'équilibre.

Une transformation peut être :

- isochore : Le volume du système reste constant au cours de la transfo.
- isotherme : La température
- isobare : La pression
- monotherme : La température du milieu extérieur reste constante
- monobarique : La pression
- adiabatique : Il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

exemple de transformation :



transfo isochore

2) Travail des forces de pression.

Lorsque le milieu extérieur exerce des forces de pression sur le système, il peut lui transférer de l'énergie lorsque les forces de pression fournissent un travail.

On considère le système constitué d'un cylindre dans lequel coulisse un piston.

$$\text{Syst} = \{\text{gas} + \text{piston} + \text{cylindre}\}$$

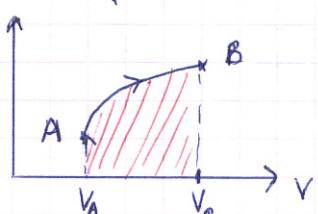
on appelle que le travail fourni par une force \vec{F} lorsque son pt d'application se déplace suivant le vecteur $d\vec{l}$ est

$$\text{donc dans ce cas } SW = \vec{F}_p \cdot d\vec{l} = -P_{ext} \times \frac{dV}{dV} \quad d\vec{l} = d\vec{l} \hat{e}_x \quad \vec{F}_p = P_{ext} \times S \hat{e}_x$$

donc $SW = -P_{ext} dV$

- * On considérera que cette expression reste valable lorsque la déformation n'est plus unidimensionnelle.
- * Une transformation est quasi-statique lorsque tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre. Dans ce cas $P = P_{ext}$ et $SW = -PdV$. Le travail des forces de pression
- * Pour une transformation isochore $V = \text{cste}$ $\Rightarrow SW = 0$. $W = \int_{\text{Etat 1}}^{\text{Etat 2}} SW = \int_{\text{Etat 1}}^{\text{Etat 2}} -P_{ext} dV$

Pour une transformation quasi-statique ($P = P_{ext}$) on peut déterminer graphiquement le travail des forces de pression sur le diagramme de Clapeyron (P, V)

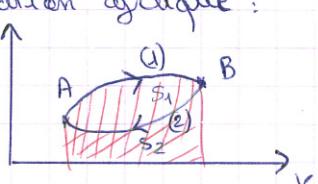


$$W = \int_{V_A}^{V_B} -PdV = - \int_{V_A}^{V_B} PdV$$

Si $V_B > V_A$, $W < 0$

Aire sous la courbe (AB)

Pour une transformation cyclique :



Le travail fourni par les forces de pression au cours d'un cycle est :

$$W = W_1 + W_2 = \int_{A(1)}^{B(2)} -PdV + \int_{B(2)}^{A(1)} -PdV = -S_1 + S_2 = S_2 - S_1 = \text{aire du cycle}$$

- * Dans ce cas $W < 0 \Rightarrow$ le système fournit du travail à l'extérieur, c'est un cycle moteur.
- * Dans le cas contraire $W > 0$, cycle récepteur.

- * Pour une transformation monoïnaire $P_{ext} = \text{cste}$ et $W = \int_A^B -P_{ext} dV = -P_{ext} (V_B - V_A) = -P_{ext} \Delta V$

3) Transferts thermiques.

a) types de transferts thermiques.

Un système thermodynamique peut recevoir ou fournir de la chaleur par 3 mécanismes différents :

- La conduction : La chaleur se propage au sein d'un matériau lorsque la température n'y est pas homogène ex: une tige métallique chauffée à une extrémité s'échauffe à l'autre extrémité.

- La convection : La chaleur (énergie thermique) est transportée par la mise en mouvement d'un fluide. La convection peut être naturelle (le fluide bouge à cause d'une différence de temp.) ou forcée.

ex: De l'eau chauffée par le feu dans une casserole la convection transfert la chaleur aux couches supérieures

- Le rayonnement : Un corps chauffé émet un rayonnement électromagnétique (infrarouge) qui peut être capté par un autre corps → transfert de chaleur.

ex: Un objet éclairé par le Soleil chauffe → le Soleil transmet de la chaleur par rayonnement.

b) Notion de thermostat

Un thermostat est un système thermodynamique dont la température est constante.

Il contient théoriquement une énergie interne infinie.

En pratique : Un système se comporte comme un thermostat lorsque sa température varie très peu dans une expérience donnée.

par exemple: * On plonge un petit caillou chauffé à 100°C dans un lac à 15°C, à l'équilibre la température du caillou sera d'environ 15°C, comme celle du lac qui aura très peu augmenté → Le lac est un thermostat.

* Lorsque l'hiver arrive, la temp de l'atmosphère est de 0°C, la temp du lac va baisser autour de 0°C ⇒ l'atmosphère est un thermostat.

c) Transformations adiabatiques et isothermes.

adiabatique: pas de transfert de chaleur

isotherme: temp constante.

Ce sont deux modèles limites. En pratique on considère une transformation adiabatique lorsque les transferts de chaleur sont faibles par rapport au travail ⇒ transformations rapides. ex: explosion dans un moteur.

On considérera une transformation isotherme lorsque la température varie peu ⇒ transformations lentes

ex: compression lente d'un gaz.

III] Premier principe. Bilans d'énergie.

1) Premier principe de la thermodynamique.

a) Enoncé

Soit un système fermé (S) dont l'énergie totale est $E = U + E_c$
Le premier principe de la thermo traduit la conservat° de l'énergie :

U : Énergie interne

E_c : Énergie ciné. macro.

$$\Delta E = E_{\text{reçue}}$$

variation de $E \rightarrow E_{\text{énergie reçue par (S)}}$

donc $\Delta U + \Delta E_c = E_{\text{reçue}}$

on décompose $E_{\text{reçue}}$ en $E_{\text{reçue}} = W + Q$

travail reçu

(mecanique, elec, ...)

énergie thermique
reçue (chaleur)

$$\text{donc } \boxed{\Delta U + \Delta E_c = W + Q}$$

Pour un système (S) globalement au repos, $\Delta E_c = 0$ et $\boxed{\Delta U = W + Q}$

remarques : - U et E sont des fonctions d'état, $\Rightarrow \Delta U$ et ΔE ne dépendent que de l'état init et final du système.

36

W et Q ne sont pas des fonctions d'état, ce sont des transferts d'énergie !

Δ il ne faut pas écrire ΔW et ΔQ

- Δ orientation des échanges, W et Q sont reçus par le système $\xrightarrow{W(s)} \leftarrow Q$
- Pour une transformation isochore : $\Delta U = W_{\text{press}} + W_{\text{autre}} + Q = - P \Delta V + W_{\text{autre}} + Q = Q + W_{\text{autre}}$

Si que des forces de pression $\Delta U = Q$

b) Application.

on étudie la compression quasi statique isotherme d'un gaz parfait

$$\text{Part } \frac{[V_1, T_1]}{P_1} \Rightarrow \frac{[V_2]}{P_2} \quad T_2 = T_1 = T : \text{ isotherme}$$

quasi statique : $P_{\text{ext}} = P$

$$\text{premier principe : } \Delta U = W + Q = C_v \Delta T = 0 \Leftrightarrow Q = -W$$

$$\text{Calcul de } W : SW = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P \Delta V$$

$$W = -mRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = mRT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad W = \int_{V_1}^{V_2} -P dV = -mRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad PV = mRT \Leftrightarrow P = \frac{mRT}{V}$$

$$\text{donc } Q = -W = -mRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) < 0 \Rightarrow \text{chaleur fournie au milieu extérieur.}$$

remarque : il y a un transfert thermique sans \neq de température.

2) Enthalpie.

a) Définition.

rappel pour une transformation isochore on a montré que $\Delta U = Q + W_{\text{autre}}$ + force de pression on cherche une fonction d'état H telle que pour une transformation $\Delta H = Q + W_{\text{autre}}$.

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U = W + Q = W_{\text{press}} + W_{\text{autre}} + Q = -P_{\text{ext}} \Delta V + W_{\text{autre}} + Q \quad \text{car maniable.}$$

$$\text{donc } \Delta U + P_{\text{ext}} \Delta V = W_{\text{autre}} + Q$$

$$\text{On définit } [H = U + PV] \text{ et on a alors } \Delta H = \Delta U + P \Delta V = W_{\text{autre}} + Q$$

$$\text{Si } W_{\text{autre}} = 0 \quad [\Delta H = Q]$$

l'enthalpie H est une fonction d'état car U et PV sont des fct d'état.

b) Pour un gaz parfait.

$$\ast \text{ Gaz parfait mono atomique : } H = U + PV = \frac{3}{2} mRT + PV = \frac{3}{2} mRT + mRT = \frac{5}{2} mRT$$

$$\text{et } \Delta H = \frac{5}{2} mR \Delta T = C_p \Delta T \quad \text{donc } C_p = \frac{5}{2} mR$$

H ne dépend que de T !

$$\ast \text{ GP quelconque : } U = C_v T \quad H = C_v T + PV = C_v T + mRT = C_p T$$

$$\text{donc } [C_p - C_v = mR] \quad \text{relation de Mayer.}$$

$$\text{donc } C_p > C_v$$

c) Phase condensée incompressible.

Pour une phase condensée incompressible on admettra que H ne dépend que de T : $H(P,T) = H(T)$, et $H(T) = C_p T \approx U(T) = C_v T$ donc $C_v \approx C_p = C$ (car le volume ne dépendant pas de la pression, on peut considérer que volume constant et pression constante)

exemple de l'eau liquide

$$V_m \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} : \text{volume molaire}$$

$$C_{Vm} \approx 75 \text{ J/mol} : \text{capacité therm. molaire à V constant}$$

$$\text{transf. : } \Delta T \approx 1 \text{ K et } \Delta P \approx 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{or } \Delta H_m = C_{pm} \Delta T \approx C_{Vm} \Delta T \quad \text{donc } C_{Vm} \approx C_{pm} = C_m \text{ capacité thermique molaire.}$$

$$\Delta H_m = \frac{C_{Vm} \Delta T}{\frac{C_{Vm} \Delta T}{75 \text{ J/mol}} \gg 2 \text{ J/mol}} \approx \Delta U_m = C_{Vm} \Delta T$$

c) Application.

On chauffe 1L d'eau initialement à 20°C dans une bavillière dont les parois sont adiabatiques de puissance $P = 2000 \text{ W}$. Calculer le temps t mis pour faire bouillir l'eau.

On donne $C_{\text{eau}} = 4,2 \text{ J.g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\Delta T = 100^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 80 \text{ K}$$

$$m_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}$$

$$\Delta H = Q + W_{\text{ext}} = Pxt = C_{\text{eau}} \times m_{\text{eau}} \times \Delta T$$

"(parois adiab.)"

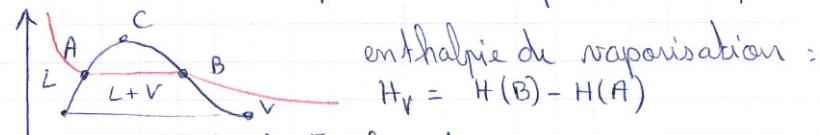
$$\text{donc } t = \frac{C_{\text{eau}} \times m_{\text{eau}} \Delta T}{P} = \frac{4,2 \times 1000 \times 80}{2000} = 2,1 \times 80 = 168 \text{ s.}$$

en pratique $Q < 0$ donc t est un peu supérieur.

3) Enthalpie de changement d'état.

a) Définition.

L'enthalpie de changement d'état est la variation d'enthalpie d'un corps pur lorsqu'il change d'état à P et T constants.



on définit les enthalpies de vaporisation, de fusion et de sublimation.

remarques : - on utilise généralement des enthalpies massiques de changement d'état

$$h_v, h_f, h_s$$

- une enthalpie de changement d'état correspond à une différence d'enthalpies

$$h_{v,f} = h_{\text{vapour}} - h_{\text{liquide}}$$

b) Application.

On chauffe dans une bavillière de 2000 W calorifugée 1kg de glace initialement à -20°C. Calculer le temps mis pour faire bouillir l'eau :

$$\Delta H = W_{\text{ext}} = \Delta H_{\text{glace}} + \Delta H_{\text{fusion}} + \Delta H_{\text{eau}} = PT$$

$$\begin{array}{ccccccc} \Delta H_{\text{glace}} & = & C_{\text{glace}} \Delta T_{\text{glace}} & & & & \\ \Delta H_{\text{fusion}} & = & m \times h_{\text{fus}} & \xrightarrow{\text{glace}} & 0^\circ\text{C} & \xrightarrow{\text{fus}} & 0^\circ\text{C} \\ \Delta H_{\text{eau}} & = & C_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}} & & \text{eau} & & \xrightarrow{\text{eau}} 100^\circ\text{C} \end{array}$$

$$\Delta T_{\text{eau}} = 100 \text{ K}$$

$$\Delta H = 2,06 \cdot 10^3 \times 20 + 333 \cdot 10^3 + 4,18 \cdot 10^3 \times 100 = 792,2 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta T_{\text{glace}} = 20 \text{ K}$$

$$h_{\text{fus}} = 333 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$C_{\text{glace}} = 2,06 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$$

$$C_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$$

$$t = \frac{\Delta H}{P} = \frac{792 \cdot 10^3}{2 \cdot 10^3} = 396 \text{ s}$$

IV] Deuxième principe . Bilans d'entropie.

1) Second principe.

a) Limites du premier principe.

- Le 1^{er} principe traduit uniquement la conservation de l'énergie, ne donne pas un critère d'évolut°.
ex: On met un syst° Σ_1 de temp. T_1 en contact avec un syst° Σ_2 de temp. T_2 avec $T_1 < T_2$
d'après le premier principe on peut avoir $T_1 \uparrow$ et $T_2 \uparrow \Rightarrow$ jamais observé.

- Traite Q et W symétriquement, or en pratique on observe qu'il est impossible de fournir un travail à partir d'une seule source de chaleur.

b) Second principe.

C'est un principe déterminé expérimentalement ! (comme le premier)

On définit pour un système Σ fermé une fonction d'état extensive appelée entropie et notée S .

lors d'une transformation la variation de S est donnée par:

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

$$\text{avec } S_{\text{éch}} = \sum_{\text{interfaces}} \frac{Q_i}{T_i}$$



Q_i : qté de chaleur échangée avec le syst i.
 T_i : temp de l'interface entre Σ et Σ_i

et $S_{\text{réée}} > 0$ avec $S_{\text{réée}} = 0$ dans le cas d'une transform° réversible.

Causes d'irréversibilité :

- fluides, solides
- diffusion
- différences de température.

- remarque : une transformation adiabatique réversible est isentropique (conserve l'entropie)

$$\text{car adiab} \Leftrightarrow Q = 0 \Rightarrow S_{\text{ech}} = 0 \quad \text{rev.} \Leftrightarrow S_{\text{rév.}} = 0 \quad \Rightarrow \Delta S = 0$$

2) Applicationsa) Transformation adiabatique réversible d'un GP : Loi de Laplace.

Un GP subit une transfo isentropique $\Leftrightarrow Q = 0$ état init : V_1, T_1, P_1
réversible à chaque instant fin V_2, T_2, P_2

$$\text{entre deux instants très proches et } \frac{dU}{dT} = \delta W = -p dV \\ \text{donc } -pdV = C_V dT.$$

$$-pdV = \frac{mR}{\gamma-1} dT \quad \text{on } P = \frac{mRT}{V} \quad \text{on a vu que pour un GP} \quad C_p - C_v = mR \\ \text{on note } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{mR}{\gamma-1} \quad \text{et } C_p = \gamma \frac{mR}{\gamma-1}$$

$$- \frac{mRT}{V} dV = \frac{mR}{\gamma-1} dT \Leftrightarrow -(\gamma-1) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \Rightarrow -(\gamma-1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ \text{donc } -(\gamma-1) \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ou } \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{dans } T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

Pour une transfo isentropique d'un GP, $PV^\gamma = \text{cste}$ et $T^\gamma P^{\gamma-1} = \text{cste}$. de Laplace
en utilisant $PV = mRT$ on a aussi

b) Transition de phase.

Une transition de phase est une transformation réversible. Donc lors d'un changement d'état $S_{\text{rév.}} = 0$.

$$\text{On a alors } \Delta S = S_{\text{ech}} = \frac{Q}{T} \quad T: \text{température de changement d'état.}$$

Pour une transformation monobare (ou une transformation entre phases condensées incandescentes)

$$Q = \Delta H \quad \text{dans } \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{ou } \boxed{\Delta H = T \Delta S} \quad \text{lors d'un changement d'état}$$

par exemple $h_{\text{fus.}} = T s_{\text{fus.}}$ enthalpie entropie massique
massique de fusion

c) Variation d'entropie d'un GP.

$$\text{On donne l'entropie d'un GP: } S = \frac{MR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} \right) + S_0$$

où S_0 est l'entropie du gaz à la pression P_0 et volume V_0
on remarque qu'on a bien S constant $\Leftrightarrow PV^\gamma = \text{cste.}$

Si on refroidit le gaz de T_1 à T_2 à P constant, on peut trouver la variation d'entropie:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{MR}{\gamma-1} \ln \frac{PV_2^\gamma}{PV_1^\gamma} = \frac{MR\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{V_2}{V_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

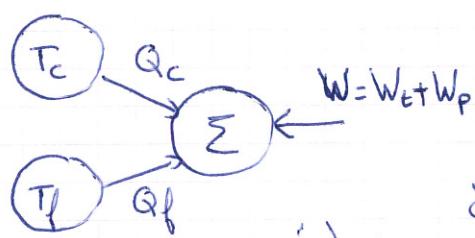
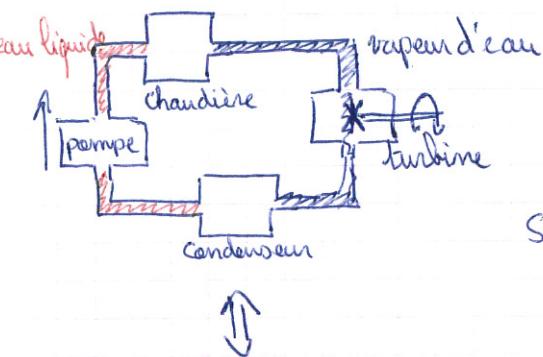
$$\text{or } PV = mRT \quad \text{dans } \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{et} \quad \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{comme } T_2 < T_1, \quad \Delta S < 0$$

V) Machines thermiques.

-1) Exemples de machines thermiques

a) Moteur à vapeur

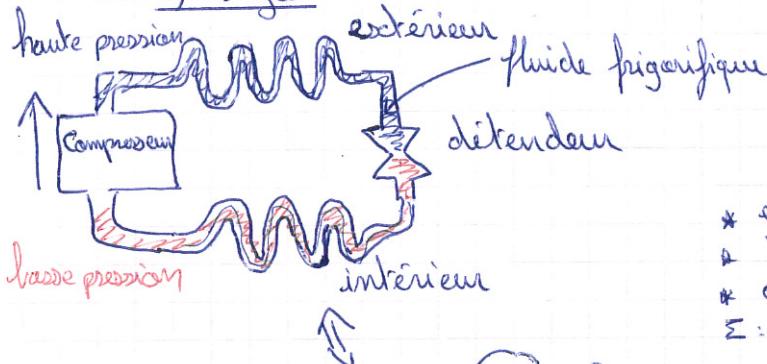


L'eau liquide est chauffée pour produire de la vapeur sous pression qui fait tourner une turbine avant d'être condensée en liquide
⇒ l'eau subit un cycle.

Système thermique : une masse m d'eau Σ
+ chaudière : source chaude, température T_c fournit une chaleur Q_c à Σ
+ condenseur : source froide, température T_f fournit une chaleur Q_f à Σ
+ pompe fournit un travail $W_p > 0$
+ turbine fournit un travail $W_t < 0$

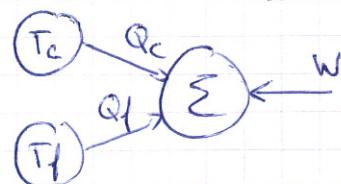
dans ce cas $Q_c > 0$ et $Q_f < 0$, $W < 0$
c'est un moteur diatherme.

b) Frigo



Le fluide est comprimé, il s'échauffe, il est refroidi à l'extérieur du frigo puis détendu, sa température diminue et il refroidit l'intérieur du frigo.
cycle.

* extérieur : source chaude : température T_c
* intérieur : source froide : température T_f
* compresseur : fournit un travail W
 Σ : une partie du fluide frigo,



Dans ce cas $T_c < 0$, $Q_f > 0$ et $W > 0$
c'est un récipient diatherme.

2) Etude thermodynamique de machines thermiques

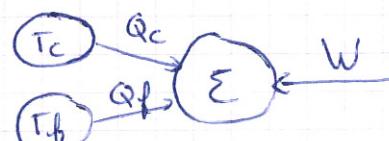
a) Moteur diatherme.

On étudie le moteur diatherme suivant :
sur un cycle, donc l'état final de Σ est identique à son état initial.

On rappelle que $Q_c > 0$, $Q_f < 0$ et $W < 0$

Le rendement du moteur est : $\eta = \frac{\text{travail fourni}}{\text{énergie consommée}} = -\frac{W}{Q_c}$

Premier principe : $\Delta U = 0 = W + Q$
 $= W + Q_c + Q_f = 0$



Second principe : $\Delta S = 0 = S_{\text{sortie}} + S_{\text{éch}} = \underbrace{S_{\text{sortie}}}_{> 0} + \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \geq \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$
donc $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$ inégalité de Clausius (égalité si cycle réversible)

Rendement du moteur $\eta = -\frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$ ou $\frac{Q_f}{T_f} \leq \frac{Q_c}{T_c} \Leftrightarrow \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$

(38) donc $\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$ avec égalité dans le cas d'un cycle réversible.

C'est le théorème de Carnot.

Application: Dans une centrale nucléaire, le générateur de vapeur a une température $T_c = 300^\circ\text{C}$, la source froide est à température ambiante $T_f = 20^\circ\text{C}$

On a donc d'après le théorème de Carnot : $\eta \leq 1 - \frac{298\text{K}}{573\text{K}} = 48\%$

Le rendementiel d'une centrale nucléaire est de l'ordre de 30%

rendement moteur à essence $\approx 25\text{-}30\%$
diesel $\approx 30\text{-}50\%$

b) frigo.

Le schéma de principe est le même, seuls les signes changent



dans ce cas $Q_c < 0$, $Q_f > 0$ et $W > 0$

le rendement utile (η) est : $\eta = \frac{Q_f}{W} < \text{consommé}$

on a encore :

$$\text{1er principe : } \underbrace{\Delta U}_{\text{cycle}} = W + Q_c + Q_f \Rightarrow W = -(Q_c + Q_f)$$

inégalité de Clausius. (cf 2nd principe a))

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

$$\text{D'où } \eta = -\frac{Q_f}{Q_c + Q_f} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}}$$

$$\text{or } \frac{Q_c}{T_c} \leq -\frac{Q_f}{T_f} \Leftrightarrow \frac{Q_c}{Q_f} \leq -\frac{T_c}{T_f}$$

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

$$\text{donc } \eta \leq \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1}$$

Dans un frigo, on a : T_f

$$T_c \approx 20^\circ\text{C} = 298\text{K}$$

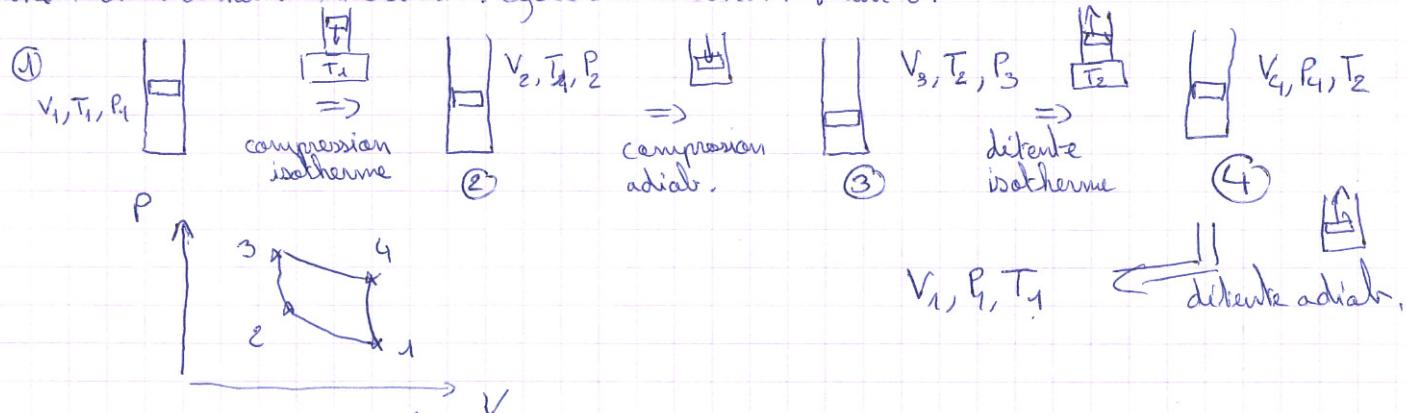
$$T_f \approx 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$$

$$\text{donc } \eta \leq \frac{1}{\frac{298}{273} - 1} \Rightarrow \eta \leq 11.$$

Pour un frigo réel $\eta \approx 3\%$.

Annexe :

Une machine diatherme réversible : cycle de Carnot. d'un GP



$$W_{1 \rightarrow 2} = -mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} ; \quad W_{3 \rightarrow 4} = -mRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} ; \quad W_{2 \rightarrow 3} = \Delta U = C_v(T_2 - T_1)$$

$$W_{4 \rightarrow 1} = \Delta U = C_v(T_1 - T_2)$$

~~$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{mRT_1}{mRT_2}$$~~

$$\frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{T_2 V_2^{\gamma-1}} = \frac{T_2 V_4^{\gamma-1}}{T_1 V_3^{\gamma-1}}$$

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} = x$$

$$W_{tot} = mR \ln x \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right)$$

~~$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{mRT_1}{mRT_2}$$~~

$$\frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{T_2 V_2^{\gamma-1}} = \frac{T_2 V_4^{\gamma-1}}{T_1 V_3^{\gamma-1}}$$

$$\eta = \frac{W_{tot}}{Q_c} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$