

1 Transformation élémentaire

La transformation d'un système thermodynamique au cours du temps peut être découpée (ou échantillonnée) en une multitude de transformations élémentaire. Au cours d'une transformation élémentaire, les variations de toute grandeur caractéristique du système sont considérées comme des infiniment petits.

- ✓ Pour une fonction d'état X , l'évolution élémentaire correspond à la différentielle de la fonction dX .
On notera dU l'évolution élémentaire de l'énergie interne
- ✓ Certaines grandeurs X dépendent de la nature de la transformation entre deux états d'équilibre. C'est le cas du travail W , du transfert thermique Q , de l'entropie échangée S^e et créée S^c . Ce ne sont donc pas des fonctions.

On ne définit pas le travail pour un état donné du système !

Afin de bien mettre en valeur cette spécificité, on notera δX la grandeur élémentaire. *On notera δW le travail élémentaire*

2 Bilan énergétique pour un système fermé

2.1 Pour tous les systèmes

Equilibre d'un système

On parlera d'équilibre $\left\{ \begin{array}{l} \text{Thermique lorsque } T_{\Sigma} = T_{Source} \\ \text{Mécanique lorsque } p_{\Sigma} = p_{ext} \\ \text{Thermodynamique Si les deux équilibres sont réalisés} \end{array} \right.$

- ✓ Une transformation s'effectuant sans équilibre mécanique à chaque instant est dite **brutale** et **irréversible**.
- ✓ Une transformation s'effectuant à l'équilibre mécanique à chaque instant est dite **quasistatique**.
- ✓ Une transformation s'effectuant à l'équilibre thermique et mécanique à chaque instant est dite **réversible**

Transferts d'énergie

Tout transfert est défini par rapport au système $\left\{ \begin{array}{l} \text{positivement si le système reçoit de l'énergie} \\ \text{négativement si le système fournit de l'énergie à l'ext.} \end{array} \right.$

Le système "reçoit" de l'énergie sous forme $\left\{ \begin{array}{l} \text{de transfert thermique } Q \text{ (Transferts lents)} \\ \text{de travail des forces de pression } W \text{ (Transferts rapides)} \\ \text{Autre } W_u \text{ (Résistance électrique, hélice ...)} \end{array} \right.$

2.1- Travail des forces de pression

Pour un déplacement dV d'une surface soumise à \vec{R}_{ext}

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta W = -p_{ext} \cdot dV \\ W_{A \rightarrow B} = - \int_{A \rightarrow B} p_{ext} \cdot dV \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad p_{ext} = \frac{|\vec{R}_{ext}|}{S}$$

■ Pour une transformation quasistatique ou réversible, $p_{ext} = p$ donc $\delta W_{qs} = -p \cdot dV$

2.2- Fonctions U et H

L'énergie interne U et l'enthalpie H sont des fonctions d'état extensives

$$\begin{cases} U = E_{c(\text{micro})} + E_{p(\text{micro})} \\ \text{Capacité thermique à } V = C^{te} : C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=C^{te}} \end{cases}$$
$$\begin{cases} H = U + pV \\ \text{Capacité thermique à } p = C^{te} : C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=C^{te}} \end{cases}$$

Bilan énergétique

2.3- Premier principe des Σ fermés

Pour un système fermé $d(U + E_{c(\text{macro})} + E_{p(\text{macro})}) = \delta W + \delta Q + \delta W_u$.
Avec W_u le travail utile, autre que celui des forces de pression.

Dans la suite de cette fiche, on considère $\delta W_u = 0$, ce qui sera **systématiquement** le cas pour les systèmes fermés

Nature et caractéristiques des transformations

Caractéristique	Nom	W	Q
$T = C^{te}$	Isotherme	$-\int p.dV$	$\Delta U - W$
$T_{ext} = C^{te}$	Monotherme	$-\int p_{ext}.dV$	$\Delta U - W$
$V = C^{te}$	Isochore	0	$\Delta U = C_v.\Delta T$
$p_{ext} = C^{te}$	Monobare	$-p_{ext}.\Delta V$	$C_p.\Delta T$
$Q = 0$	Adiabatique	ΔU	0

2.2 Pour un gaz parfait

2.4- Paramètres et fonctions d'état du gaz parfait

$$p.V = n.R.T \qquad dU = C_v.dT \text{ et } dH = C_p.dT$$

On déduit de ces expressions la relation de Mayer $C_p - C_v = n.R$

2.5- Loi de Laplace

Pour une transformation quasistatique et adiabatique d'un gaz parfait, tout au long de la transformation

$$P.V^\gamma = C^{te}$$

☰ M2.1- Travail pour une transformation isotherme du gaz parfait

- ✓ La transformation isotherme étant quasistatique, exprimer δW
- ✓ Exploiter l'équation d'état du GP et sortir les termes constants de l'intégrale
- ✓ Intégrer l'expression afin de déterminer le travail des forces de pression au cours de la transformation

2.3 Pour un système incompressible

Il s'agira de liquides ou solides pour lesquels $\chi = \frac{-1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial p} \equiv 0$

☰ 2.6- Relations particulières aux systèmes incompressibles

Un système incompressible est caractérisé par sa capacité thermique C (en $J.K^{-1}$) ou sa capacité thermique massique $c = \frac{C}{m}$ (en $J.K^{-1}.kg^{-1}$). Quelque soit la transformation

$$dU = dH = C.dT = m.c.dT$$

☰ 2.7- Masse en eau d'un calorimètre

Les parois du calorimètre ont une capacité thermique C_{cal} . On peut les modéliser par une masse en eau μ telle que

$$C_{cal} = \mu \cdot c_{m,eau}$$

$c_{m,eau}$: capacité thermique massique de l'eau liquide.

3 Bilan entropique pour un système fermé

Source de température Une source de température est un système n'échangeant de l'énergie que sous forme thermique. Une source sera dite idéale si sa température T_S peut être considérée comme constante. *Un lac peut être considéré comme une source idéale car les transferts thermiques avec le système étudié n'engendreront pas de variation sensible de la température du lac.*

Entropie L'entropie correspond à la mesure du désordre d'un système thermodynamique. Le second principe de la Thermodynamique permet de caractériser la "flèche du temps" c'est à dire l'impossibilité pour certaines transformations de revenir à des états antérieurs par inversion des contraintes. De telles transformations seront dites **irréversibles**.

☰ 3.1- Fonction entropie et Second principe

L'entropie S est une fonction d'état extensive. Pour un système fermé Recevant une énergie thermique δQ_i d'une source i de température T_{s_i} ,

$$dS \geq \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_{s_i}}$$

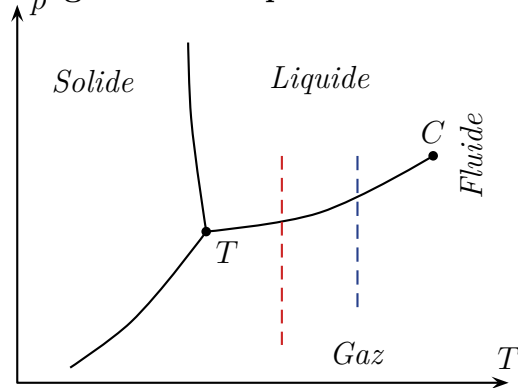
$$dS = \delta S^e + \delta S^c \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \text{Entropie échangée : } \delta S^e = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_{s_i}} \\ \text{Entropie Créée ou Produite : } \delta S^c \geq 0 \end{cases}$$

Réversibilité Une transformation sera

- ⎧ Réversible si $S^c = 0$
- ⎨ Irréversible si $S^c > 0$
- ⎩ Impossible thermodynamiquement si $S^c < 0$

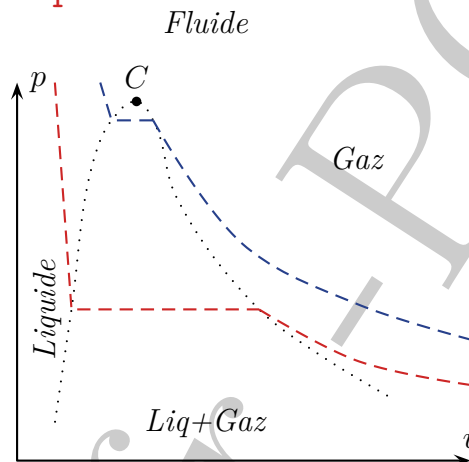
4 Changement d'état d'un corps pur

Diagramme des phases



C : Point critique au delà duquel l'état est fluide

T : Point triple de coexistence des trois phases à l'équilibre (de variance nulle)



4.1- Pression de vapeur saturante

Pour une température T , on peut définir une pression $p_{sat}(T)$ telle que la condition d'existence du corps pur sous l'état gazeux est

$$p_{gaz} \leq p_{sat}$$

Pour l'eau à $p_{sat}(373) = 1 \text{ atm}$. On observe donc le phénomène d'ébullition de l'eau à cette température à la pression de 1 atm .

Titre massique en vapeur

On étudie un mélange diphasé liquide-vapeur.

4.2- Titre massique en vapeur

On définit le titre massique en vapeur pour un mélange diphasé d'un corps pur comme le rapport de la masse de vapeur sur la masse totale $x_v = \frac{m_v}{m_{tot}}$

Dans un diagramme d'Andrews (v, p), un diagramme enthalpique (h, p) ou entropique (s, T), on pose :

L l'état liquide saturant à la température T

V l'état vapeur saturante à la température T

M l'état du système à la température T

$$x_v = \frac{LM}{LV}$$

Pour exprimer x_v associé au diagramme enthalpique

- ✓ Exprimer l'enthalpie $H = m \cdot h$ du mélange en fonction de h_v, h_l, m_v, m_l
- ✓ Exprimer m_l et m_v en fonction de m et x_v
- ✓ En déduire l'expression de x_v en fonction de h, h_l et h_v

Bilan énergétique pour un changement d'état isotherme

- ✓ La variance pour la coexistence de deux phases est égale à 1 : Le changement d'état isotherme sera donc nécessairement isobare
- ✓ Pour une transformation isobare : $\Delta H = Q$

4.3- Chaleur latente de changement d'état

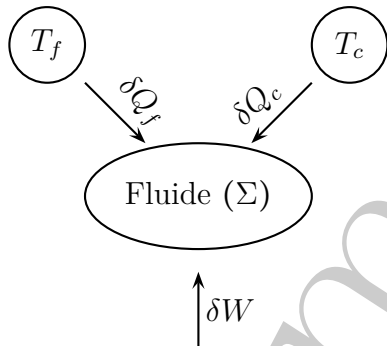
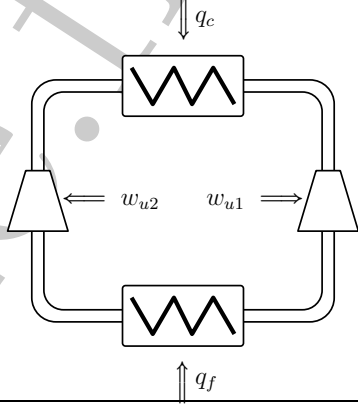
On note $l_{1 \rightarrow 2}$ la chaleur latente massique de changement d'état de l'état 1 vers l'état 2

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2} = l_{1 \rightarrow 2}$$

$$q_{1 \rightarrow 2} = l_{1 \rightarrow 2}$$

5 Machines dithermes

5.1 Bilans

	Système fermé	Système ouvert
		
Échanges	au cours d'un cycle	par unité de masse de fluide
Bilan énergétique	$\delta W + \delta Q_c + \delta Q_f = 0$	$w_u + q_c + q_f = 0$
Bilan entropique	$\frac{\delta Q_f}{T_f} + \frac{\delta Q_c}{T_c} \leq 0$	$\frac{q_f}{T_f} + \frac{q_c}{T_c} \leq 0$

- ✓ **Pour les systèmes fermés** : Les transferts énergétiques au cours d'un cycle thermodynamique sont très faibles, on pourra donc considérer les températures des sources comme constantes au cours d'un cycle, même si ces sources ne sont pas idéales.
- ✓ **Pour les systèmes ouverts** : Les sources sont toujours considérées idéales.

5.2 Efficacité

C'est une notion économique de rapport entre l'énergie recherchée et l'énergie couteuse. Ce coût s'entend en terme purement économique. On ne paie pas pour l'instant l'énergie puisée à la terre grâce à une pompe à chaleur. Si cela venait à changer, l'efficacité d'une telle machine évoluerait...

5.1- Efficacité

Pour une machine thermique,

$$\eta = \left| \frac{\text{Énergie que l'on souhaite obtenir}}{\text{Énergie que l'on doit payer}} \right|$$

☰ M5.1- Déterminer l'efficacité d'une machine non idéale

Pour un cycle de transformation,

- ✓ Exprimer l'efficacité en fonction de Q_f et Q_c , en fonction du type de machine
- ✓ Repérer dans le cycle les transferts avec la source chaude Q_c et avec la source froide Q_f
- ✓ Effectuer pour ces transformations un bilan énergétique afin d'exprimer Q_c et Q_f en fonction de T_f , T_c et des caractéristiques de fluide (c_v , c_p , γ ...)
- ✓ En déduire l'expression de l'efficacité en fonction de T_f et T_c

Cycle réversible

📁 5.2- Cycle de Carnot

Le cycle amenant à un fonctionnement réversible pour une machine ditherme est un cycle de Carnot. Il est composé d'isothermes et d'adiabatiques.

Il existe d'autres cycles de Carnot, comme le cycle de Stirling avec échangeur thermique entre les fluides en phase de compression et de détente.

☰ M5.2- Déterminer l'efficacité d'une machine idéale

Au contact de sources idéales et pour un cycle réversible, on montre que

$$\eta_{moteur} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad \eta_{pompe} = \frac{T_c}{T_c - T_f} \quad \eta_{frigo} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

- ✓ Exprimer l'efficacité en fonction de Q_f et Q_c , en fonction du type de machine
- ✓ Relier Q_f et Q_c grâce à l'inégalité de Clausius et en déduire une égalité
- ✓ En déduire l'expression de l'efficacité en fonction de T_f et T_c