

# Thermodynamique des systèmes fermés

Eric Ouvrard

PC CPGE Lycée Dupuy de Lôme - LORIENT

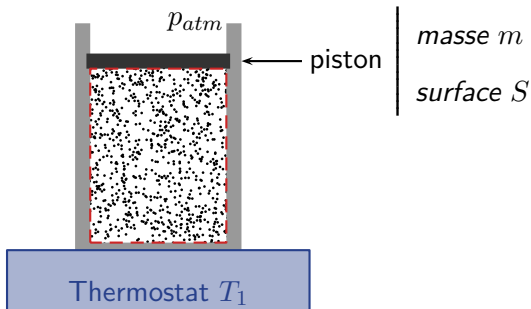
18 janvier 2022

On parlera d'équilibre

Thermique lorsque  $T_{\Sigma} = T_{Source}$

Mécanique lorsque  $p_{\Sigma} = p_{ext}$

Thermodynamique Si les deux équilibres sont réalisés





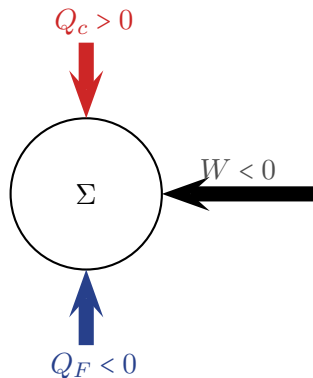
Une transformation s'effectuant...

- sans équilibre mécanique à chaque instant est dite **brutale et irréversible**.
- à l'équilibre mécanique à chaque instant est dite **quasistatique**.
- à l'équilibre thermique et mécanique à chaque instant est dite **réversible**

Tranfert th. par combustion



Tranfert th. avec l'air



## Convention de signe

Tout transfert est défini par rapport au système

- positivement si le système reçoit de l'énergie
- négativement si le système fournit de l'énergie à l'ext.

## Nature des transferts

Le système "reçoit" de l'énergie sous forme

- de transfert thermique  $Q$  (*Transferts lents*)
- de travail des forces de pression  $W$  (*Transferts rapides*)
- Autre  $W_u$  (*Résistance électrique, hélice ...*)

## transformation élémentaire

Une transformation élémentaire correspond à un passage entre deux états thermodynamiques très proches du systèmes avec des transferts infinitésimaux d'énergie. On note alors :

- Les variations d'une fonction d'état ou d'un paramètre d'état  $X$  :  $dX$
- Les transferts élémentaires d'énergie  $\delta W$  et  $\delta Q$

*La notion de différentielle  $d...$  est associée à une fonction. La variation d'une fonction d'état ( $U$  par exemple) est indépendante du chemin suivi alors que les transferts d'énergies dépendent eux du chemin suivi.*

## Travail des forces de pression

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



$$\begin{cases} \delta W = -p_{ext} \cdot dV \\ W_{A \rightarrow B} = - \int_{A \rightarrow B} p_{ext} \cdot dV \end{cases}$$


avec

$$p_{ext} = \frac{|\vec{R}_{ext}|}{S}$$


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

## Fonctions $U$ et $H$

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



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



$$\left\{ \begin{array}{l} H = U + pV \\ \text{Capacité thermique à } p = C^{te}: C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=C^{te}} \end{array} \right.$$

## Premier principe des $\Sigma$ fermés

Pour un système fermé



$$d(U + E_{c(\text{macro})} + E_{p(\text{macro})}) = \delta W + \delta Q + \delta W_u$$



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	$\Delta U$
$p_{ext} = C^{te}$	Monobare	$-p_{ext}.\Delta V$	$\Delta H$
$Q = 0$	Adiabatique	$\Delta U$	0

### Cas des transformations monobares

La fonction enthalpie permet de de quantifier le transfert thermique pour une évolution monobare sans travail utile

$$Q_{monobare} = \Delta H$$

Lorsque le gaz constituant le système peut être assimilé à un gaz parfait,

### Équation d'état du gaz parfait



$$p.V = n.R.T$$

### Fonctions d'état du gaz parfait



$$dU = C_v.dT \text{ et } dH = C_p.dT$$

### Loi de Laplace

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



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

Il s'agira de liquides ou solides pour lesquels  $\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \equiv 0$

## 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



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

## 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  $\mu$  telle que



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

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

- 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.*

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**.

## Fonction entropie et Second principe

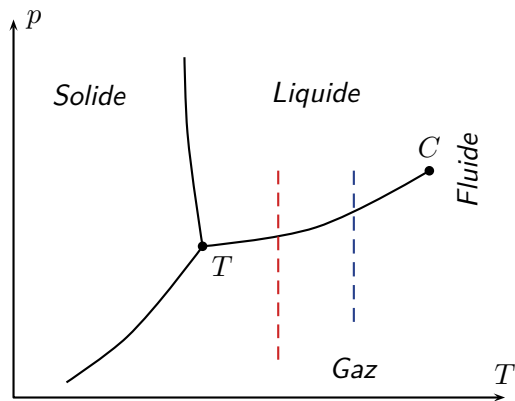
L'entropie  $S$  est une fonction d'état extensive. Pour un système fermé  
Recevant une énergie thermique  $\delta Q_i$  d'une source  $i$  de température  $T_{s_i}$ ,

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



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

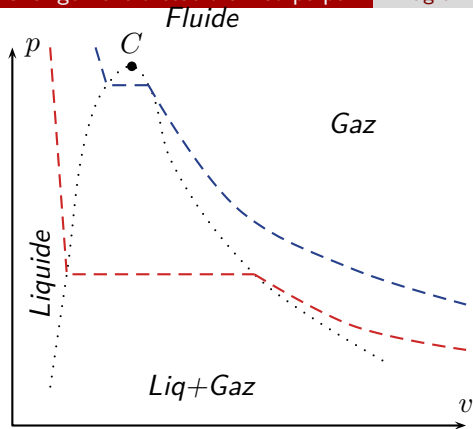
Une transformation sera  $\begin{cases} \text{Réversible si } S^c = 0 \\ \text{Irréversible si } S^c > 0 \\ \text{Impossible thermodynamiquement si } S^c < 0 \end{cases}$



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

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

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  $1 \text{ atm}$ .



## 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

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



On étudie un mélange diphasé liquide-vapeur.

### 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  $T$

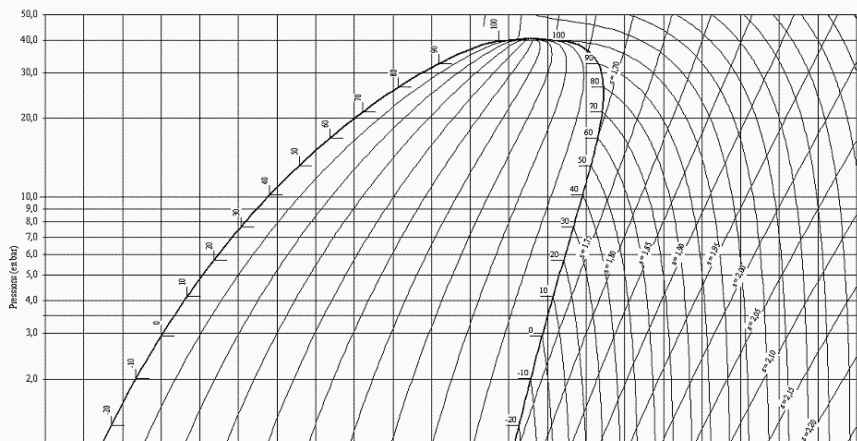


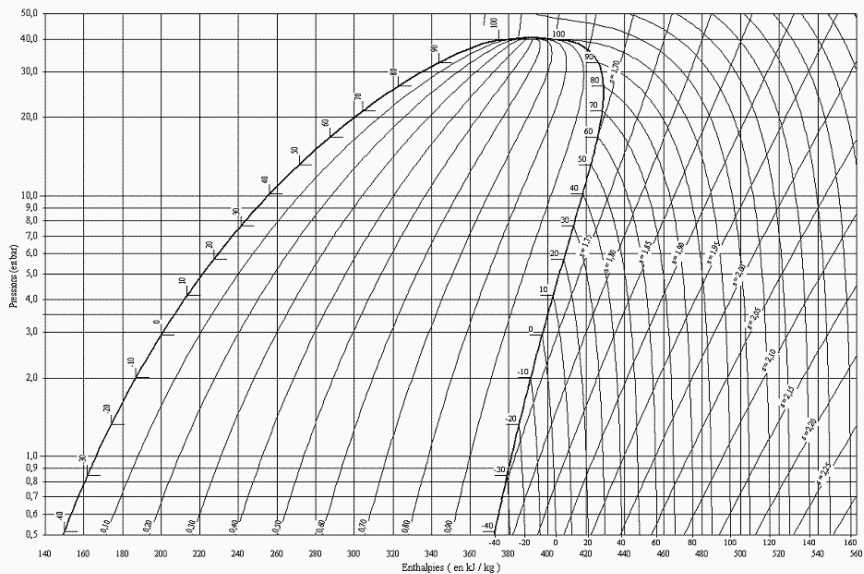
-

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

## Diagramme enthalpique

Il fournit les caractéristiques thermodynamiques d'un fluide sous la forme d'un diagramme semi-log  $p = f(h)$





- 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 :  $\Delta H = Q$

### 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



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



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

<p>Diagram illustrating a thermodynamic cycle with two heat sources at different temperatures, <math>T_f</math> and <math>T_c</math>. The fluid (<math>\Sigma</math>) receives heat <math>\delta Q_f</math> from the source at <math>T_f</math> and heat <math>\delta Q_c</math> from the source at <math>T_c</math>. The work done on the fluid is <math>\delta W</math>.</p>	<p>Diagram illustrating a thermodynamic cycle with two ideal heat sources at constant temperatures, <math>T_f = C^{te}</math> and <math>T_c = C^{te}</math>. The fluid (<math>\Sigma</math>) receives heat <math>Q_f</math> from the source at <math>T_f</math> and heat <math>Q_c</math> from the source at <math>T_c</math>. The work done on the fluid is <math>W</math>.</p>
1 cycle $\forall$ sources	$N$ cycles, sources idéales
$\delta W + \delta Q_c + \delta Q_f = 0$	$W + Q_c + Q_f = 0$
$\frac{\delta Q_f}{T_f} + \frac{\delta Q_c}{T_c} \leq 0$	$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$

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...

## Efficacité

Pour une machine thermique,



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



## 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.

Pour des machines idéales fonctionnant entre deux sources idéales, on obtiendra :

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