Cours I : Thermodynamique

0 Rappels de première année

0.1 Eléments de statique des fluides dans le champ de pesanteur

0.1.1 Pression

Une portion de fluide au repos est soumise à deux types de forces :

- les **forces volumiques** modélisent une action à distance de longue portée (notamment la pesanteur) ou rendent compte du caractère non galiléen du référentiel d'étude (inertie d'entraînement).

- les **forces surfaciques** modélisent les actions à plus courte portée (interactions électrostatique entre particules de fluide). Au repos, ces forces surfaciques se réduisent à leur composante normale : ce sont les **forces de pression**.

Définition :

La **force de pression** élémentaire qu'exerce le fluide extérieur sur un élément de surface dS (surface fermée délimitant un système) est :

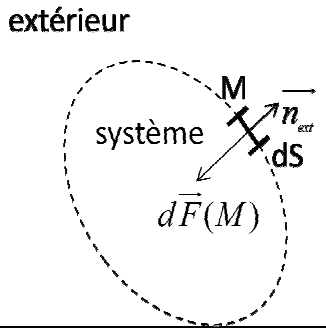
$$d\vec{F}(M) = -P(M)dS\overrightarrow{n_{ext}} \quad (1)$$

Avec : $d\vec{F}(M)$ = Force de pression élémentaire au point M en N

$P(M)$ = Pression exercée par le fluide extérieur au point M en Pa

dS = Elément de surface en m^2

$\overrightarrow{n_{ext}}$ = Vecteur normal à l'élément de surface orienté vers l'extérieur du système



NB : La pression s'exprime en Pa. Les autres unités souvent rencontrées sont le bar, 1 bar = 10^5 Pa ou l'atmosphère, 1 atm = 10^5 Pa, valeurs qui correspondent à la pression standard mesurée au niveau de la mer.

0.1.2 Equation fondamentale de la statique des fluides (EFSF)

Pour un fluide de masse volumique ρ en équilibre dans le champ de pesanteur, avec (Oz) axe vertical ascendant :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g \quad (2)$$

Avec :	P	=	Pression exercée par le fluide en Pa
	z	=	Coordonnée correspondant à l'altitude en m
	ρ	=	Masse volumique de l'élément de fluide en kg.m^{-3}
	g	=	Accélération de la pesanteur en m.s^{-2}

0.1.3 Application au cas d'un fluide incompressible et homogène

Dans un **fluide incompressible et homogène**, ρ = ρ_0 est indépendante de P et de z.
En intégrant l'EFSF, on obtient :

$$P(z) = -\rho_0 gz + cte \quad (3)$$

Avec :	P	=	Pression exercée par le fluide en Pa
	z	=	Coordonnée correspondant à l'altitude en m
	ρ_0	=	Masse volumique de l'élément de fluide incompressible et homogène en kg.m^{-3}
	g	=	Accélération de la pesanteur en m.s^{-2}

NB : Dans l'eau, une variation de pression de 1 bar correspond à une différence de hauteur de 10 m. L'influence de la pesanteur sur la répartition de la pression est négligeable dans les systèmes usuellement étudiés en thermodynamique.

0.1.4 Poussée d'Archimède

La résultante des forces de pression s'exerçant sur un corps totalement immergé dans un ou plusieurs fluides est égale à l'opposé du poids des fluides déplacés. Cette force est appelée **poussée d'Archimède**. Elle s'applique au centre de masse du fluide déplacé, appelé centre de poussée.

$$\overrightarrow{\Pi_A} = -V\rho_0\vec{g} \quad (4)$$

Avec :	$\overrightarrow{\Pi_A}$	=	Poussée d'Archimède en N
	V	=	Volume des fluides déplacés en m^3
	ρ_0	=	Masse volumique des fluides déplacés incompressibles et homogènes en kg.m^{-3}
	$\vec{g}$	=	Accélération de la pesanteur en m.s^{-2}

0.2 Température absolue - le gaz parfait comme limite à faible pression du gaz réel

0.2.1 Echelle légale de température

La **température absolue**, T, a pour unité le kelvin, noté K.
La **température Celsius**, θ, en degré Celsius, noté °C, est définie par :

$$\theta = T - T_0 \quad (5)$$

Avec : θ = Température Celsius en °C
T = Température absolue en K
T_0 = 273,15 K, correspond au 0°C

0.2.2 Le modèle du gaz parfait - Equation d'état

Le **modèle du gaz parfait** suppose les hypothèses suivantes :

- les particules n'ont pas de volume propre
- les particules n'ont pas d'interaction à distance entre elles.

On se placera de plus en **équilibre thermodynamique statistique** :

- la densité moléculaire (nombre de particules par volume) est homogène
- la distribution des vitesses est homogène et isotrope.

Les grandeurs d'état sont reliées par **l'équation d'état** :

$$PV = nRT \quad (6)$$

Avec : P = Pression du gaz parfait en Pa
V = Volume du gaz parfait en m^3
n = Nombre de moles du gaz parfait en mol
R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ (Constante des gaz parfaits)
T = Température absolue du gaz parfait en K

NB : On peut aussi écrire l'équation d'état sous la forme massique :

$$Pv = rT \quad avec \quad v = \frac{V}{m} \quad et \quad r = \frac{R}{M}$$

0.2.3 Notions qualitatives sur les fluides réels

Pour des faibles valeurs de pression P ou des faibles concentrations, le produit PV pour tout gaz réel tend vers la valeur prédite par l'équation d'état des gaz parfaits.

Expérimentalement, l'écart de comportement d'un gaz réel par rapport au gaz parfait est mis en évidence sur un diagramme d'Amagat où on porte le produit PV en fonction de P.

Exemple : Modèle du gaz de Van der Waals
L'équation d'état dépend de deux paramètres ajustables a et b positifs, qui dépendent du gaz considéré. Le coefficient a traduit les interactions attractives à grande distance. Le coefficient b, appelé covolume, correspond au volume propre des particules.

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)\left(V-nb\right)=nRT$$

On désigne par **phase condensée** un liquide ou un solide. Ces derniers étant pue compressibles et faiblement dilatables, on utilise généralement le modèle de la phase condensée **incompressible** et **indilatable**, ou phase condensée idéale, d'équation d'état :

$$V = cte \quad (7)$$

Avec : V = Volume de la phase condensée en m^3

0.2.4 Notions de dilatation et de compressibilité d'un fluide

Définitions :

Coefficient de dilatation isobare : il indique la capacité d'un corps à changer de volume sous l'effet de la variation de température

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

Avec : α = Coefficient de dilatation isobare en K^{-1}
V = Volume du fluide en m^3
T = Température absolue du fluide en K
P = Pression du fluide en Pa

Coefficient de compressibilité isotherme : il indique la capacité d'un corps à changer de volume sous l'effet d'une variation de la pression

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (9)$$

Avec : χ_T = Coefficient de compressibilité isotherme en Pa^{-1}
V = Volume du fluide en m^3
P = Pression du fluide en Pa
T = Température absolue du fluide en K

Dans le cas du gaz parfait :

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad et \quad \chi_T = \frac{1}{P}$$

Dans le cas d'une phase condensée :

$$\alpha \approx 0 \quad et \quad \chi_T \approx 0$$

0.3 Système thermodynamique

Définitions :

On appelle **système** un corps ou un ensemble de cors séparés du milieu extérieur par une frontière (fictive ou matérielle). La réunion du système et de son milieu extérieur constitue **l'Univers**. Si le système est constitué d'un trop grand nombre de particules pour qu'une description individuelle de celles-ci soit envisageable, il est qualifié de **thermodynamique**.

En fonction de la nature des échanges entre le système et le milieu extérieur, on distingue :

- les **systèmes isolés** qui n'échangent ni matière ni énergie avec le milieu extérieur
- les **systèmes fermés** qui échangent de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur
- les **systèmes ouverts** qui échangent matière et énergie avec le milieu extérieur.

Les propriétés à l'échelle d'un système thermodynamique peuvent être décrites à l'aide d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques, appelées **grandeurs d'état**. Pour un fluide, ce sont :

- la **pression** P
- le **volume** V
- la **température absolue** T
- la **quantité de matière** n

Toutes les grandeurs d'état ne sont a priori pas indépendantes. Les grandeurs d'état indépendantes, et en nombre suffisant, choisies pour décrier l'état macroscopique d'un système sont appelées **variables d'état**. Les autres grandeurs d'état s'en déduisent par une relation mathématique appelée **équation d'état**. Ainsi exprimées en fonction des variables d'état, ces grandeurs d'état sont alors qualifiées de **fonctions d'état**.

Les **grandeurs extensives** sont relatives au système entier, et sont additives lors de la réunion de deux systèmes. Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Autrement dit, pour deux sous-systèmes disjoints (Σ_1) et (Σ_2) constituant le système (Σ), la grandeur extensive X vérifie :

$$X_{(\Sigma)} = X_{(\Sigma_1)} + X_{(\Sigma_2)}$$

Les **grandeurs intensives** sont définies localement en chaque point M du système, et sont indépendantes de la quantité de matière et de la taille du système. Un système dans lequel les grandeurs intensives ont même valeur en tout point est qualifié d'**homogène**.
Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

Un système thermodynamique est dit en **équilibre thermodynamique** lorsque ses variables d'état sont définies et constantes au cours du temps et que tout échange de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur a cessé.
En particulier, en l'absence de champ de forces extérieur, dans un fluide, l'existence d'un état d'équilibre thermodynamique impose la valeur de certaines de ses variables d'état :

- en présence d'une paroi mobile ou déformable, égalité des pressions à l'intérieur et à la frontière du système (**équilibre mécanique**)
- en présence d'une paroi perméable à l'énergie, égalité des températures à l'intérieur et à l'extérieur du système (**équilibre thermique**).

0.4 Premier principe. Bilans d'énergie

0.4.1 Transformations thermodynamiques

Définitions :

Quand on modifier les contraintes extérieures, l'équilibre thermodynamique est rompu et le système subit une évolution. On appelle **transformation** une évolution entre deux états d'équilibre thermodynamiques.

Une transformation est dire **quasi-statique** lorsqu'elle est suffisamment lente pour que le système passe par une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique infiniment voisins les uns des autres. Toutes les grandeurs d'état sont alors définies à chaque instant.

Une transformation est dite **réversible** si elle est quasi-statique et si une modification progressive des contraintes extérieures permet d'inverser le sens dans lequel elle se déroule, et ce en repassant par les mêmes états d'équilibre intermédiaires. On peut alors écrire $T = T_{ext}$ et $P = P_{ext}$ en chaque point de la frontière du système.
Dans le cas contraire, la transformation est dire **irréversible**. Les causes d'irréversibilité les plus fréquentes sont : inhomogénéités (température, densité, pression…), phénomènes dissipatifs (frottement, effet Joule….), hystérésis, réactions chimiques. Les transformations réelles sont par nature irréversibles.

On appelle **thermostat** (ou **source de chaleur**) un système fermé n'échangeant pas d'énergie sous forme de travail avec l'extérieure, mais apable d'en échange sous forme de transfert thermique sans que sa température varie. En pratique, c'est un système de taille beaucoup plus grande que ceux avec lesquels il est susceptible d'être mis en contact.

Transformations particulières :

- transformation **monotherme** : la température extérieure T_{ext} reste constante
- transformation **isotherme** : transformation quasi-statique au cours de laquelle la température du système reste constante : T = cte ou dT = 0
- transformation **monobare** : la pression extérieure Pest reste constante
- transformation **isobare** : transformation quasi-statique au cours de laquelle la pression du système reste constante : P = cte ou dP = 0
- transformation **isochore** : transformation au cours de laquelle le volume du système reste constant : V = cte ou dV = 0
- transformation **cyclique** : l'état initial et l'état final sont confondus, d'où ΔX=0 pour toute grandeur X.

0.4.2 Premier principe - Energie interne

Définition :

L'énergie totale d'un système est la somme des énergies cinétiques et de pesanteurs. On peut aussi séparer cette énergie en énergie macroscopique et microscopique :

$$E = \left(\underbrace{E_{c,i}}_{\substack{\text{énergie microscopique} \\ \text{d'agitation thermique}}} + \underbrace{E_{p,i}}_{\substack{\text{énergie microscopique} \\ \text{d'intéraction moléculaire}}} \right) + \left(\underbrace{E_{c,e}}_{\substack{\text{mouvement d'ensemble} \\ \text{macroscopique}}} + \underbrace{E_{p,e}}_{\substack{\text{énergie potentielle} \\ \text{si forces extérieures conservatives}}} \right)$$

L'énergie interne U correspond aux termes de l'énergie totale microscopique.

Enoncé :
Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état extensive E appelée énergie totale, que ne peut être qu'échangée (pas de création ni de disparition), soit sous forme de travail W, soit sous forme de transfert thermique Q.

Pour une transformation globale entre deux états d'équilibre I et F :

$$\Delta E = W + Q \quad (10)$$

Avec : ΔE = Variation d'énergie totale en J
W = Travail en J
Q = Transfert thermique en J

Pour une transformation élémentaire :

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (11)$$

Avec : dE = Variation élémentaire d'énergie totale en J
δW = Travail élémentaire en J
δQ = Transfert thermique élémentaire en J

Pour un système en mouvement ne possédant pas d'énergie potentielle, on peut donc réécrire le premier principe sous la forme :

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q \quad (12)$$

Avec : ΔU = Variation d'énergie interne en J
ΔE_c = Variation d'énergie cinétique macroscopique en J
W = Travail en J
Q = Transfert thermique en J

Lorsque le système est au repos, on a finalement :

$$\Delta U = W + Q \quad (13)$$

Avec : ΔU = Variation d'énergie interne en J
W = Travail en J
Q = Transfert thermique en J

Un travail ou un transfert thermique positif correspond à de l'énergie reçue par le système ; un transfert négatif correspond à de l'énergie fournie à l'extérieur.

0.4.3 Transferts : transfert thermique, travail

Définition :
Le **travail** W correspond à l'énergie échangée sous l'action de forces extérieures macroscopiques. Quand un système reçoit de l'énergie sous forme de travail (mécanique ou électrique), un mouvement cohérent est communiqué à ses particules.

Un système soumis à une pression extérieure P_{ext} reçoit un travail élémentaire :

$$\delta W = -P_{ext} dV \quad (14)$$

Avec : δW = Travail élémentaire des forces de pression en J

P_{ext} = Pression extérieure appliquée au système en Pa

dV = Volume élémentaire du système en m^3

Au cours d'une transformation quelconque entre l'état initial I et l'état final F, le travail reçu est alors :

$$W = -\int_{V_I}^{V_F} P_{ext} dV \quad (15)$$

Avec : W = Travail des forces de pression en J

P_{ext} = Pression extérieure appliquée au système en Pa

dV = Volume élémentaire du système en m^3

Définition :
Le **transfert thermique** Q (ou chaleur) correspond à de l'énergie échangée par l'interaction désordonnée des particules du système avec les particules du milieu extérieur, au niveau microscopique.

Une paroi est dite **diathermane** (ou **diatherme**) si elle permet le transfert thermique ; dans le cas contraire, elle et dite **athermane** (ou **calorifugée**).

Transformations particulières :

- Lors d'une **transformation réversible**, la pression interne P est constamment égale à la pression extérieure P_{ext} d'où :

$$\delta W = -P dV$$

- Lors d'une **transformation isochore** au repos :

$$W = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q$$

- Lors d'une **transformation monobare** (P_{ext} = cte) :

$$W = -P_{ext}(V_F - V_I)$$

- Lors d'une **transformation isobare** réversible (P = cte) :

$$W = -P(V_F - V_I)$$

- Une transformation au cours de laquelle il n'y a pas de transfert thermique avec l'extérieur est qualifiée **d'adiabatique** :

$$Q = 0$$

0.4.4 Enthalpie

Définition :

L'enthalpie est une fonction d'état extensive définie par :

$$H = U + PV \quad (16)$$

Avec : H = Enthalpie du système en J
U = Energie interne du système en J
P = Pression du système en Pa
V = Volume du système en m^3

Pour une transformation monobare entre deux états I et F tels que $P_I = P_F = P_{ext}$, ou pour une transformation isobare, on aura :

$$Q = \Delta H$$

0.4.5 Cas du gaz parfait

Propriété :

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température.

Définition :

La **capacité thermique à volume constant** pour un système fermé quelconque est définie par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (17)$$

Avec : C_V = Capacité thermique à volume constant en $J.K^{-1}$
U = Energie interne du système en J
T = Température absolue du système en K
V = Volume du gaz parfait en m^3

On définit aussi

- la **capacité thermique molaire à volume constant** :

$$C_V^m = C_V / n$$

- la **capacité thermique massique à volume constant** :

$$c_V = C_V / m$$

On peut alors exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait pour une transformation élémentaire par la **première loi de Joule** :

$$dU = C_V(T)dT \quad (18)$$

Avec : dU = Variation élémentaire d'énergie interne du gaz parfait en J
C_V = Capacité thermique à volume constant en $J.K^{-1}$
dT = Variation élémentaire de température absolue du gaz parfait en K

Définition :
La **capacité thermique à pression constante** pour un système fermé quelconque est définie par :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (19)$$

Avec : C_P = Capacité thermique à pression constante en J.K^{-1}
H = Enthalpie du système en J
T = Température absolue du système en K
P = Pression du système en Pa

On définit aussi
- la **capacité thermique molaire à pression constante** :

$$C_P^m = C_P / n$$

- la **capacité thermique massique à pression constante** :

$$c_P = C_P / m$$

On peut alors exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait pour une transformation élémentaire par la **deuxième loi de Joule** :

$$dH = C_P(T)dT \quad (20)$$

Avec : dH = Variation élémentaire d'nethalpie du gaz parfait en J
C_P = Capacité thermique à pression constante en J.K^{-1}
dT = Variation élémentaire de température absolue du gaz parfait en K

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, on a :

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad et \quad C_P = \frac{5}{2}nR$$

Dans le cas d'un gaz parfait polyatomique, C_P est une fonction de T supérieure à sa valeur pour un gaz monoatomique. En particulier pour un gaz diatomique, on a :

$$C_V = \frac{5}{2}nR \quad et \quad C_P = \frac{7}{2}nR$$

Pour un gaz parfait, on peut relier les capacités thermiques à pression constante et à volume constant par la **relation de Mayer** :

$$C_P - C_V = nR \quad (21)$$

Avec : C_P = Capacité thermique à pression constante en J.K^{-1}
C_V = Capacité thermique à volume constant en J.K^{-1}
n = Nombre de moles du gaz parfait en mol
R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1} (Constante des gaz parfaits)

On définit le rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant par le coefficient ϒ :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

On en déduit les expressions des capacités thermiques à pression constante et à volume constant :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad et \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

0.4.6 Modèle d'une phase condensée incompressible et indilatable : énergie interne

Pour une phase condensée, V est pratiquement constant donc on peut considérer que U ne dépend pratiquement que de T.

$$C_P \approx C_V \approx C \quad et \quad dU \approx dH \approx C(T)dT \qquad (22)$$

Avec : dU = Variation élémentaire d'énergie interne de la phase condensée en J

C = Capacité thermique en $J.K^{-1}$

dT = Variation élémentaire de température absolue de la phase condensée en K

0.4.7 Détente de Joule-Gay Lussac

Définition :

On appelle **détente de Joule-Gay Lussac** la détente d'un gaz dans le vide, celle-ci étant réalisée dans une enceinte aux parois indéformables et calorifugées. Quel que soit le type de gaz considéré, la détente de Joule-Gay Lussac est **isoénergétique** :

$$\Delta U = 0$$

Pour le gaz parfait, cela entraine : ΔT = 0

Pour un gaz réel, on a plus généralement ΔT < 0

0.4.8 Détente de Joule-Kelvin

Définition :

Une **détente de Joule-Kelvin** (ou Joule-Thomson) est un écoulement stationnaire qui s'effectue lentement ($\Delta E_c = 0$) à travers un étranglement horizontal ($\Delta E_p = 0$), rigide (W=0) et calorifugé (Q=0). Une telle détente est **isenthalpique** :

$$\Delta H = 0$$

Pour le gaz parfait, cela entraine : ΔT = 0

Pour un gaz réel, on a plus généralement ΔT < 0

0.5 Deuxième principe. Bilans d'entropie

0.5.1 Deuxième principe-Entropie

Enoncé :

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive S appelée **entropie**, dont la variation se décompose en un **terme d'échange** S_e et un **terme de création** S_c.

Pour une transformation globale entre deux états d'équilibre I et F :

$$\Delta S = S_e + S_c \quad avec \quad S_e = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_{ext}} \quad et \quad S_c \geq 0 \qquad (23)$$

Avec : ΔS = Variation d'entropie en J.K^{-1}
S_e = Entropie échangée en J.K^{-1}
S_c = Entropie crée en J.K^{-1}
δQ = Transfert thermique élémentaire en J
T_{ext} = Température absolue extérieure au système en K

Pour une transformation élémentaire :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad avec \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}} \quad et \quad \delta S_c \geq 0 \qquad (24)$$

Avec : dS = Variation élémentaire d'entropie en J.K^{-1}
δS_e = Entropie élémentaire échangée en J.K^{-1}
δS_c = Entropie élémentaire crée en J.K^{-1}
δQ = Transfert thermique élémentaire en J
T_{ext} = Température absolue extérieure au système en K

Cas particuliers :

Dans le cas d'une transformation réversible :

$$S_c = 0 \quad ou \quad \delta S_c = 0$$

Pour un système isolé, l'entropie ne peut que croître jusqu'à une valeur maximale correspondant à l'équilibre :

$$\Delta S = S_c \geq 0$$

Pour un système en contact avec un thermostat :

$$T_{ext} = T_{thermostat} \quad \Rightarrow \quad S_e = \frac{Q}{T_{thermostat}}$$

0.5.2 Identité thermodynamique fondamentale

Pour un fluide homogène d'entropie S(U,V), **l'identité thermodynamique** est la relation :

$$dU = TdS - PdV \quad (25)$$

Avec : dU = Variation élémentaire d'énergie interne du système en J
T = Température absolue du système en K
dS = Variation élémentaire d'entropie en $J.K^{-1}$
P = Pression du système en Pa
dV = Variation élémentaire du volume du système en m^3

Elle permet de définir la **température** et la **pression thermodynamiques** :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad et \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (26)$$

Avec : T = Température thermodynamique du système en K
U = Energie interne du système en J
S = Entropie du système en $J.K^{-1}$
V = Volume du système en m^3
P = Pression thermodynamique du système en Pa

On en déduit l'identité thermodynamique concernant l'enthalpie :

$$dH = TdS + VdP$$

0.5.3 Entropie du gaz parfait

En inversant l'identité thermodynamique, on obtient :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{C_V(T)dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$
$$= \frac{nR}{\gamma - 1}\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$
$$= \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}\frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P}$$
$$= \frac{nR}{\gamma - 1}\frac{dP}{P} - \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}\frac{dPV}{V}$$

Une transformation **adiabatique** (Q=0) **réversible** (S_c=0) est une isentropique :

$$\Delta S = 0$$

Les variables d'état vérifient alors les **relations de Laplace** :

$$PV^{\gamma} = cte \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad T^{\gamma}P^{1-\gamma} = cte \tag{27}$$

Avec : P = Pression du système en Pa
V = Volume du système en m^3
γ = Coefficient ϒ (sans dimension)
T = Température absolue du système en K

0.5.4 Entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable

Pour une phase condensée, V est pratiquement constant donc on peut considérer que S ne dépend pratiquement que de T.

$$dS = C\frac{dT}{T} \tag{28}$$

Avec : dS = Variation élémentaire d'entropie en $J.K^{-1}$
C = Capacité thermique en $J.K^{-1}$
dT = Variation élémentaire de température absolue de la phase condensée en K
T = Température absolue du la phase condensée en K

0.6 Machines thermiques

Définition :

Une **machine thermique** est un dispositif qui permet de réaliser une conversion continue d'énergie. En pratique, un fluide, appelé agent thermique, y décrit des transformations cycliques au cours desquelles il échange de l'énergie avec l'extérieur sous forme de travail et de transfert thermique.

Les étapes du cycle où ont lieu des transferts thermiques sont modélisées comme des mises en contact du fluide avec N thermostats de températures T_i ; on note Q_i les transferts thermiques correspondants, et W le travail total sur un cycle.

Sur un cycle de fonctionnement, ΔU = 0 et ΔS = 0. Pour un contact avec N thermostats, on en déduit les relations suivantes :

- **Premier principe** :

$$W + \sum_{i=1}^{N} Q_i = 0$$

- **Second principe** nous donne **l'inégalité de Clausius :**

$$S_c \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Un cycle peut être représenté sur un diagramme P=f(V) (diagramme de Watt) ou T=f(S) (diagramme entropique) :

- le cycle est **moteur**, c'est-à-dire que le système fournit globalement du travail à l'extérieur (W <0) si la courbe est parcourue dans le sens des aiguilles d'une montre

-le cycle est **récepteur**, c'est -à-dire que le système reçoit globalement du travail à l'extérieur (W >0) si la courbe est parcourue dans le sens trigonométrique.

Principe de Carnot :

Pour qu'une machine thermique soit motrice, il faut au moins deux sources de chaleur, l'agent thermique prélevant de l'énergie thermique Q_C à la source chaude (T_C), produisant un travail W, puis restituant de l'énergie thermique Q_F à la source froide (T_F).

L'application des deux principes donne :

$$W + Q_C + Q_F = 0 \quad et \quad \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

La **performance** d'une machine thermique est définie par le rapport positif suivant :

$$performance = \frac{\left| transfert\ énergétique\ désiré \right|}{\sum \left| transferts\ énergétiques\ dépensés \right|}$$

Il est d'usage de l'appeler **efficacité** si elle est susceptible de prendre des valeurs supérieures à 1. Si elle est par nature comprise entre 0 et 1, c'est le terme **rendement** qui est utilisé.

Théorème de Carnot :

Tous les moteurs réversibles dithermes fonctionnant entre deux sources de chaleur ont le même rendement appelé **rendement de Carnot** :

$$\eta_C = -\frac{travail\ total}{chaleur\ effective\ reçue} = -\frac{W}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Lorsque la transformation est irréversible, le rendement est toujours inférieur au rendement de Carnot :

$$\eta = -\frac{W}{Q_C} \leq 1 - \frac{T_F}{T_C} < 1$$

Le **cycle de Carnot** est un cycle réversible décrit par une machine ditherme. Il est composé de :

- deux isothermes réversibles aux températures des sources TC et TF
- deux adiabatiques réversibles.

Un tel cycle permet d'atteindre les performances maximales du théorème de Carnot.

Exemples : **machine frigorifique** et **pompe à chaleur** dithermes

Ces machines réceptrices dépensent un travail (W > 0) afin d'aller à l'encontre du sens spontané des transferts thermiques (QF < 0 et QC > 0).

- dans une machine frigorifique, l'objectif est d'extraire un transfert thermique de la source froide (QF > 0), qui constitue l'espace à refroidir. L'efficacité d'une machine frigorifique est donc :

$$0 \leq e = \frac{Q_F}{W} \leq e_C = \frac{T_F}{T_C + T_F}$$

- dans une pompe à chaleur, l'objectif est d'injecter une transfert thermique vers le course chaude (QC < 0), qui constitue l'espace à réchauffer. L'efficacité d'une pompe à chaleur est donc :

$$0 \leq e = -\frac{Q_C}{W} \leq e_C = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

0.7 Exercices

0.7.1 Modèles d'atmosphère

L'air de la troposphère (partie de l'atmosphère dans laquelle nous vivons) est considéré comme un gaz parfait de masse molaire M. On suppose le champ de pesanteur uniforme. Au niveau du sol (z = 0), la pression est P_0 et la température T_0.

1) On suppose que la température de l'atmosphère est uniforme. A partir de la EFSF, établir la loi de variation de la pression en fonction de l'altitude z. On introduira une hauteur caractéristique H du phénomène.

2) On suppose maintenant que la température de l'air décroit linéairement avec l'altitude z selon la loi ($\lambda > 0$) :

$$T(z) = T_0 - \lambda z$$

a) Montrer que la pression à l'altitude z est de la forme :

$$P(z) = P_0 \left(1 - \frac{\lambda}{T_0} z \right)^{\frac{T_0}{\lambda H}}$$

b) Calculer, dans ce modèle, la pression au sommet de l'Everest (8850 m).

3) Pour z << H, montrer que les résultats obtenus à l'aide des deux modèles précédents conduisent à une même fonction affine P(z) donnant la pression en fonction de l'altitude.

Données :

M = 29 g.mol^{-1} ; g=9,8 m.s^{-2} ; P_0 = 1,0 bar ; T_0 = 310 K ; $\lambda = 5{,}0.10^{-3}$ K.m^{-1}

0.7.2 Résultante des forces de pression sur un barrage plan

Un barrage est constitué d'une paroi verticale de largeur L. De l'eau, assimilée à un fluide incompressible de masse volumique ρ_0 s'appuie sur une hauteur H sur une des faces du barrage. La pression atmosphérique P_0 s'exerce sur l'autre face du barrage et sur la surface libre de l'eau. L'axe vertical (Oz) est descendant et le champ de pesanteur est uniforme. Exprimer la résultante des forces de pression qui s'exercent sur le barrage.

0.7.3 La partie émergée de l'iceberg

Considérons un iceberg de volume total V flottant sur l'eau. Soit V_e le volume de la partie émergée. Déterminer le rapport V_e/V.

Données :

- masse volumique de l'eau : $\rho_0 = 1.10^3$ kg.m^{-3}
- masse volumique de la glace : $\rho_g = 0{,}9.10^3$ kg.m^{-3}
- masse volumique de l'air: ρ_a = 1 kg.m^{-3}

0.7.4 Enceinte verticale à deux compartiments

Un cylindre vertical, de section S, fermé aux deux bouts, est séparé en deux compartiments égaux étanches par un piston sans frottements, de forme cylindrique, et homogène (masse surfacique σ = 136 g.cm^{-2}). Chaque compartiment, de hauteur h = 0,50 m, contient un gaz parfait à T_0 = 273 K ; la pression dans le compartiment inférieur est P_1 = 1,33 bar. L'intensité de la pesanteur est g = 9,8 m.s^{-2}.

a) Déterminer la pression P_2 dans le compartiment supérieur.
b) On chauffe l'ensemble du système à T = 373 K. Déterminer le déplacement x du piston.
c) A partir de la situation initiale, on retourne maintenant le cylindre de bas en haut, la température restant égale à T_0. Déterminer le déplacement du piston.

0.7.5 Compression d'un volume d'eau

On fait subir à un volume d'eau liquide V_1, de coefficient de compressibilité isotherme χ_T = 4,4.10^{-10} Pa^{-1} (supposé constant), une compression isotherme pour laquelle la pression varie de $\Delta P = P_2 - P_1$ = 1,0.10^2 bar.

a) En utilisant l'expression du coefficient de compressibilité isotherme, exprimer la relation générale entre le volume d'eau V, la pression P, ainsi que V_1 et P_1.
b) En déduire la variation relative de volume $\Delta V/V_1$ d'eau liquide. La calculer.

0.7.6 Transformations d'un gaz parfait

On fait passer une certain quantité de gaz parfait d'un état d'équilibre A (P_A, V_A, T_A) à un autre état d'équilibre B ($P_B = 3P_A$, V_B, T_B) par deux chemins distincts :

- α : isochore AC puis isobare CB
- β : isotherme réversible AB

Déterminer T_B et V_B ainsi que les travaux et transferts thermiques reçus par le gaz au cours des transformations α et β. Commenter les résultats obtenus.

0.7.7 Analyse de l'effet Joule

Une résistance électrique R, de capacité thermique C, est placée dans l'air de température T_0. Lorsque la température de la résistance est T, la quantité de chaleur échangée avec l'air pendant une durée infinitésimale dt est de la forme (a cte) :

$$\delta Q = aC(T - T_0)dt$$

a) Quel est le signe de a ? Quelles sont ses dimensions ?
b) A l'instant t = 0 on établit dans la résistance (initialement à la température ambiante T_0) un courant d'intensité constante I. Etablir la loi de variation de T en fonction de t, et déterminer la température limite T_{lim} au bout d'un temps très long.
c) Conclusion : en quoi est transformé le travail électrique pendant le régime transitoire ? et en régime permanent ?

0.7.8 Détente de Joule-Kelvin d'un gaz réel

Un gaz a pour équation d'état :

$$P(V - nb) = nRT$$

Il obéit à la première loi de Joule (U ne dépend que de T).

a) Donner l'expression de son enthalpie et en déduire la relation entre les capacités thermiques molaires C_V^m, C_P^m et la constante R pour ce gaz.

b) Ce gaz subit une détente de Joule-Kelvin qui fait passer sa pression de P_1 à P_2. Calculer sa variation de température ΔT pour les valeurs suivantes :

$P_1 = 1{,}0.10^6$ Pa ; $P_2 = 1{,}0.10^5$ Pa ; R=8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$: b = $3{,}2.10^{-5}$ $m^3.mol^{-1}$; ϒ = 1,4

0.7.9 Transformation monobare

Un récipient, muni d'un piston mobile de masse négligeable pouvant se déplacer sans frottement, contient un gaz parfait occupant initialement un volume V_1 = 10,0 L à la température T_1 = 373 K. Les parois du récipient ainsi que le piston sont calorifugés. La pression qui s'exerce sur ce piston vaut initialement $P_1 = 1{,}00.10^6$ Pa. On donne R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

1) Calculer la quantité de matière n de gaz contenu dans le récipient.

2) La contrainte qui maintient le piston en équilibre est supprimée, de sorte que la pression que s'exerce sur lui tombe brutalement à la valeur $P_2 = 1{,}00.10^5$ Pa correspondant à la pression atmosphérique du lieu. Le gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre caractérisé par les valeurs respectives T_2 et V_2 de la température et du volume.

a) Calculer T_2 et V_2 pour une capacité thermique à volume constant $C_V = 5nR/2$.

b) Calculer la variation d'entropie ΔS du gaz.

c) Calculer l'entropie crée S_c au cours de la transformation. Quelle est la cause de l'irréversibilité ?

0.7.10 Contact thermique entre deux solides

Deux solides S_1 et S_2 de capacités thermiques respectives C_1 et C_2 et de températures initiales T_{01} et T_{02} sont mis en contact. Des parois rigides et athermanes isolent l'ensemble de l'extérieur.

a) Déterminer l'expression de la température finale T_f du système Σ constitué par la réunion des deux solides.

b) Pour simplifier, on suppose que $C_1 = C_2 = C$. Exprimer la variation d'entropie ΔS_Σ du système global, ainsi que l'entropie crée S_c au cours de la transformation. Commenter.

0.7.11 Centrale nucléaire

Une centrale nucléaire est une machine ditherme fonctionnant entre deux sources de chaleur :

- une source chaude (eau du circuit primaire) de température T_C = 579 K
- une source froide (eau d'un fleuve) de température T_F = 283 K.

La centrale fournit une puissance P = 1,00 GW.

a) Calculer le rendement η de la centrale sachant qu'il est égal à 60,0 % du rendement maximal de Carnot.
b) Exprimer le transfert thermique Q_C par unité de temps de la source chaude vers l'agent thermique en fonction de η et P. En déduire le transfert thermique Q_F par unité » de temps de l'eau du fleuve vers l'agent thermique. Le calculer.
c) L'eau du fleuve servant de source froide a un débit volumique $D_V = 300\ m^2.s^{-1}$. Calculer la variation de température ΔT de l'eau du fleuve en contact à chaque instant avec l'agent thermique.
On donne :

- masse volumique : $\rho = 1{,}00.10^3\ kg.m^{-3}$
- capacité thermique massique de l'eau : $c = 4{,}18.10^3\ J.K^{-1}.kg^{-1}$.

0.7.12 Moteur de Stirling

Un moteur fonctionne entre une source chaude de température $T_C = 450$ K et une source froide de température $T_F = 300$ K. L'agent thermique, constitué de n moles de gaz parfait de coefficient $\Upsilon = C_P/C_V = 1{,}40$ décrit de manière quasi-statique le cycle suivant :

- AB : compression à la température T_F de la source froide
- CD : détente à la température T_C de la source chaude
- BC et DA : isochores respectivement à V_1 e tV_2.

On donne :
$R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$ et $\alpha = V_2/V_1 = 2{,}00$ (taux de compression)

a) Représenter le cycle de ce moteur dans le diagramme de Clapeyron.
b) Identifier les étapes non réversibles.
c) Calculer les différents transferts thermiques reçus par le gaz au cours du cycle.
d) Définir puis exprimer le rendement η du moteur. Le calculer.
e) Afin d'améliorer le rendement du moteur, on utilise un dispositif qui permet d'éviter les échanges thermiques avec l'extérieur en dehors des deux phases isothermes. Calculer le nouveau rendement η' du moteur. Commentaires.