

Cours I : Thermodynamique

0 Rappels de première année

0.1 Éléments de statique des fluides dans le champ de pesanteur

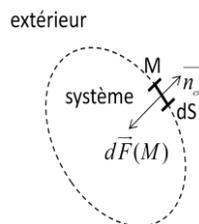
0.1.1 Pression

Définition :

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

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

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
 \vec{n}_{ext} = Vecteur normal à dS orienté vers l'extérieur du système



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
 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**, $\rho = \rho_0$ est indépendante de P et de z . On obtient :

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

Avec : ρ_0 = Masse volumique de l'élément de fluide en kg.m^{-3}

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.

$$\vec{\Pi}_A = -V\rho_0\vec{g} \quad (4)$$

Avec : $\vec{\Pi}_A$ = Poussée d'Archimède en N
 V = Volume des fluides déplacés en m^3

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

0.2.1 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** :

$$PV = nRT \quad (5)$$

Avec : 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

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

$$V = cte \quad (6)$$

0.2.2 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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (7)$$

Avec : α = Coefficient de dilatation isobare en K⁻¹

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

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (8)$$

Avec : χ_T = Coefficient de compressibilité isotherme en Pa⁻¹

Dans le cas du gaz parfait : $\alpha = \frac{1}{T}$ et $\chi_T = \frac{1}{P}$

Dans le cas d'une phase condensée : $\alpha \approx 0$ et $\chi_T \approx 0$

0.3 Système thermodynamique

Définitions :

On appelle **système** un corps ou un ensemble de corps 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 décrire 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 modifie 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 dite **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 $T = T_{\text{ext}}$ et $P = P_{\text{ext}}$ en chaque point de la frontière du système.

Dans le cas contraire, la transformation est dite **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'extérieur, mais capable d'en échanger 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 : $T = \text{cte}$ ou $dT = 0$
- transformation **monobare** : la pression extérieure P_{ext} reste constante
- transformation **isobare** : transformation quasi-statique au cours de laquelle la pression du système reste constante : $P = \text{cte}$ ou $dP = 0$
- transformation **isochore** : transformation au cours de laquelle le volume du système reste constant : $V = \text{cte}$ ou $dV = 0$
- transformation **cyclique** : l'état initial et l'état final sont confondus, d'où $\Delta X = 0$ 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 :

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

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

Énoncé :

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 :

$$\Delta E = W + Q \quad (9)$$

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

Pour une transformation élémentaire :

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (10)$$

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 :

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q$$

Avec : ΔU = Variation d'énergie interne en J
 ΔE_c = Variation d'énergie cinétique macroscopique en J

Lorsque le système est au repos, on a finalement :

$$\Delta U = W + Q$$

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 :

$$\delta W = -P_{ext} dV \quad (11)$$

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

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P_{ext} dV$$

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 est 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 : $\delta W = -PdV$
- Lors d'une **transformation isochore** au repos : $W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$
- Lors d'une **transformation monobare** ($P_{\text{ext}} = \text{cte}$) : $W = -P_{\text{ext}}(V_F - V_I)$
- Lors d'une **transformation isobare** réversible ($P = \text{cte}$) : $W = -P(V_F - V_I)$
- 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 EnthalpieDéfinition :

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

$$H = U + PV \quad (12)$$

Avec : H = Enthalpie du système en J

Pour une transformation monobare entre deux états I et F tels que $P_I = P_F = P_{\text{ext}}$, 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 :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (13)$$

Avec : C_V = Capacité thermique à volume constant en J.K^{-1}

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** :

$$dU = C_V(T)dT \quad (14)$$

Définition :

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

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (15)$$

Avec : C_P = Capacité thermique à pression constante en J.K^{-1}

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** :

$$dH = C_P(T)dT \quad (16)$$

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

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

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 :

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

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

$$C_P - C_V = nR \quad (17)$$

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

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

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

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

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.

$$C_P \approx C_V \approx C \quad \text{et} \quad dU \approx dH \approx C(T)dT \quad (18)$$

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 entraîne : $\Delta T = 0$

Pour un gaz réel, on a plus généralement $\Delta T < 0$

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 entraîne : $\Delta T = 0$

Pour un gaz réel, on a plus généralement $\Delta T < 0$

0.5 Deuxième principe. Bilans d'entropie

0.5.1 Deuxième principe-Entropie

Énoncé :

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 :

$$\Delta S = S_e + S_c \quad \text{avec} \quad S_e = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_{ext}} \quad \text{et} \quad S_c \geq 0 \quad (19)$$

Avec : ΔS = Variation d'entropie en $J.K^{-1}$

S_e = Entropie échangée en $J.K^{-1}$

S_c = Entropie créée en $J.K^{-1}$

Pour une transformation élémentaire :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}} \quad \text{et} \quad \delta S_c \geq 0 \quad (20)$$

Avec : dS = Variation élémentaire d'entropie en $J.K^{-1}$

δS_e = Entropie élémentaire échangée en $J.K^{-1}$

δS_c = Entropie élémentaire créée en $J.K^{-1}$

Cas particuliers :

Dans le cas d'une transformation réversible : $S_c = 0$ ou $\delta S_c = 0$

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

0.5.2 Identité thermodynamique fondamentale

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

$$dU = TdS - PdV \quad (21)$$

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

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

On en déduit l'identité thermodynamique concernant l'enthalpie : $dH = TdS + VdP$

0.5.3 Entropie du gaz parfait

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** :

$$PV^\gamma = cte \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = cte \quad (22)$$

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 .

$$dS = C \frac{dT}{T} \quad (23)$$

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, $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$. 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** :
$$S_c \geq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

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 :

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

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

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

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** :

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

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 T_C et T_F
- 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 ($Q_F < 0$ et $Q_C > 0$).

- dans une machine frigorifique, l'objectif est d'extraire un transfert thermique de la source froide ($Q_F > 0$), 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 un transfert thermique vers la source chaude ($Q_C < 0$), qui constitue l'espace à réchauffer. L'efficacité d'une pompe à chaleur est donc :

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