

PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

1 Transformations d'un système

1.1 Principe zéro

Si deux systèmes thermodynamiques sont chacun en équilibre avec un même troisième, alors ils sont en équilibre entre eux.

1.2 Définitions

Transformation : c'est une évolution d'un système thermodynamique pour laquelle au moins une variable d'état est modifiée.

Transformation quasi-statique : c'est une succession continue d'états d'équilibre. Cela nécessite que la transformation soit suffisamment lente. Lors d'une évolution quasi-statique, la pression du système est égale à la pression extérieure.

Transformation réversible : transformation quasi-statique telle que si on inverse l'évolution des paramètres extérieurs, alors le système revient à son état initial. Causes d'irréversibilité : frottements, $P \neq P_{ext}$, thermostat...

Transformation cyclique : l'état initial est identique à l'état final.

Transformation polytropique : $\exists \alpha \in \mathbb{R}$ tel que $PV^\alpha = C^{te}$ au cours de la transformation. En général, $\alpha \neq \gamma$.

2 Premier principe pour un système fermé

2.1 Travail et transfert thermique

2.1.1 Travail

Soit un système soumis à une force extérieure \vec{F}_{ext} telle que le point d'application de cette force se déplace de $\vec{d\ell}$. Le travail algébriquement reçu par le système est :

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{d\ell} \quad (\text{travail infinitésimal})$$

Si le déplacement n'est pas infinitésimal :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{(1)}^{(2)} \vec{F}_{ext} \cdot \vec{d\ell}$$

- δW est un travail reçu algébriquement. Si $\delta W > 0$, le système a reçu du travail. Si $\delta W < 0$, le système a effectivement fourni du travail.
- Le travail est homogène à une énergie (s'exprime en Joule)
- Le travail n'est pas une fonction d'état, $W_{1 \rightarrow 2}$ dépend du chemin suivi (notation δW)
- C'est une grandeur macroscopique.
- Il correspond à une grandeur d'échange. Un système reçoit du travail mais ne possède pas de travail. On n'écrit pas ΔW .

Travail des forces de pression : $\delta W_{pr} = -P_{ext} dV$

Pour une transformation quasi-statique, $P_{ext} = P$, $\delta W_{pr} = -PdV$

Cas particuliers :

- Transformation monobare : $P_{ext} = C^{te}$, $\delta W_{pr} = -P_{ext} \Delta V$
- Transformation isobare : $W_{pr} = -P \Delta V$
- Transformation isochore : $W_{pr} = 0$
- Transformation isentropique : $W_{1 \rightarrow 2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\alpha - 1}$

Il existe certaines forces pour lesquelles W est une fonction d'état : les forces conservatives. Dans ce cas, $\delta W = -dE_p$, les forces conservatives dérivent d'une énergie potentielle.

Travail total reçu par le système :

$$W_{\text{ext}} = W_{\text{pression}} - \Delta E_p + W_{\text{vol, n.c.}}$$

2.1.2 Transfert thermique

Définition : c'est le travail microscopique des forces :

$$\delta Q = \sum_{\text{particules}} \vec{F}_i \cdot \underbrace{\vec{d\ell}_i}_{\substack{\text{déplacements} \\ \text{microscopiques}}}$$

C'est un transfert d'énergie désordonné, non accompagné d'un mouvement d'ensemble des particules.

- Q = énergie algébriquement reçue par le système. S'exprime en Joule
- C'est une grandeur extensive.
- C'est une grandeur d'échange.
- Q n'est pas une fonction d'état.

Une transformation adiabatique est définie par $Q = 0$.

Thermostat : c'est un système capable de fournir un transfert thermique sans que sa température ne varie.

2.2 Énoncé du premier principe

Soit un système fermé. On a :

- U est une fonction d'état
- Au cours d'une transformation, $\Delta U + \Delta E_c = W + Q$, ou encore :

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W_{\text{pression}} + Q$$

Ce principe exprime la conservation globale de l'énergie.

Pour un système isolé : $\Delta U + \Delta E_c = C^{\text{te}}$

2.3 Transformation à P ou V constant

Transformation isochore : $dU = \delta Q$, $\Delta U = Q$

Transformation isobare : $dH = \delta Q$, $\Delta H = Q$ (pour une transformation monobare aussi).

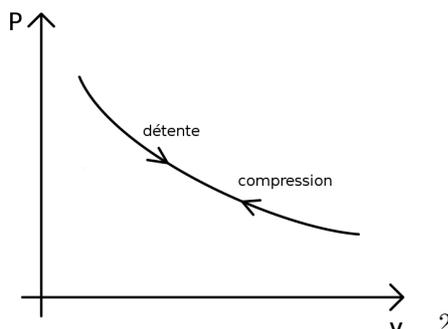
2.4 Diagrammes de Watt et de Clapeyron

2.4.1 Représentations

Ces diagrammes permettent la représentation graphique de l'évolution d'un système.

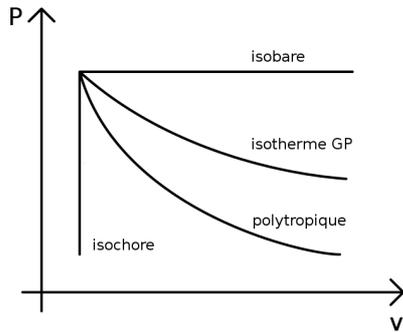
Diagramme de Watt : diagramme (P, V) , utilisé notamment pour un système de masse variable.

Diagramme de Clapeyron : diagramme (P, v) , pour les systèmes de masse constante.



Si la masse est constante, les deux diagrammes sont équivalents. Le diagramme de Clapeyron n'utilise que des grandeurs intensives.

2.4.2 Cas particuliers



Transformation isobare : la courbe est horizontale et droite.

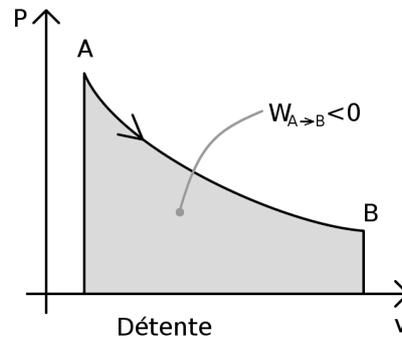
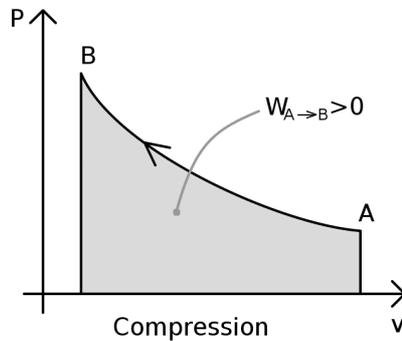
Transformation isochore : droite verticale

Isotherme dans le cas d'un gaz parfait : hyperbole en $\frac{1}{v}$

Transformation polytropique : hyperbole en $\frac{1}{v^\alpha}$

2.4.3 Utilisation des diagrammes

Diagramme de Watt : le travail des forces de pression est égal à l'opposée de l'aire algébrique sous la courbe d'évolution.



Pour une transformation cyclique, le travail est égal à l'opposée de l'aire algébrique du cycle.

Si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique, $W > 0$

Si le cycle est décrit dans le sens horaire, $W < 0$ (moteur).

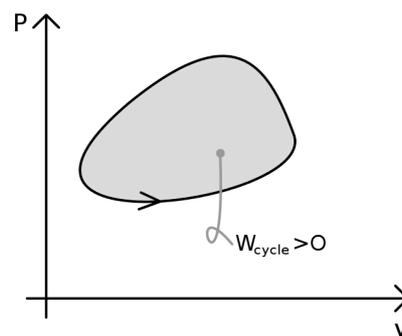
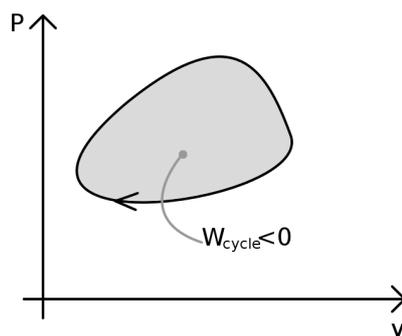


Diagramme de Clapeyron : l'opposée de l'aire sous la courbe est égale au travail massique w .

3 Systèmes fluides en écoulement

3.1 Définitions et hypothèses

Un système ouvert est un système qui peut échanger de la matière avec l'extérieur. On s'intéresse seulement à des systèmes fluides. On fera dans ce cas 2 hypothèses :

- L'écoulement est unidimensionnel : dans toute section de l'écoulement, les grandeurs intensives sont supposées uniformes.
- L'écoulement est permanent (stationnaire) : l'état de l'écoulement est indépendant du temps.

Conséquence : Entre 2 sections, la masse entrante est égal à la masse sortante.

3.2 Conservation de la masse

Soit S une section de l'écoulement. Le débit massique (ou débit-masse) à travers S est défini par :

$$D_m = \frac{dm}{dt} \quad dm = dm(S) \text{ masse de fluide traversant } S \text{ pendant } dt$$

$D_m(S)$ = masse de fluide traversant S par unité de temps.

Soit c la vitesse de l'écoulement à travers S . On peut montrer que :

$$D_m = \rho S c \quad \rho = \text{masse volumique du fluide.}$$

Loi des noeuds pour la thermodynamique : on considère un écoulement à n entrées (débits massiques $D_{m_i}^e$) et p sorties (débits massiques $D_{m_j}^s$). La masse totale entrante est égale à la masse totale sortante, ce qui donne :

$$\sum_{i=1}^n D_{m_i}^e = \sum_{j=1}^p D_{m_j}^s = D_m \quad \text{débit massique total}$$

3.3 Premier principe

Si le système a une entrée et une sortie, le premier principe entre l'entrée et la sortie s'écrit :

$$\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p = w_i + q$$

Ou, si les deux section considérées sont très proches :

$$dh + h e_c + d e_p = \delta w_i + \delta q$$

Ou encore :

$$D_m (\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p) = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{th}$$

Avec :

- q le transfert thermique massique
- $w_i = \frac{\delta W_i}{dm}$ le travail indiqué massique : travail massique des forces de pression sur les parties mobiles du système.
- $\mathcal{P}_i = \frac{dW_i}{dt}$ puissance indiquée (ou puissance utile)
- $\mathcal{P}_{th} = \frac{\delta Q}{dt}$ la puissance thermique.

3.4 Premier principe pour un système à n entrées et p sorties

$$\sum_{\text{sorties } j} (h_j^s + e_{c_j}^s + e_{p_j}^s) D_{m_j} - \sum_{\text{entrées } i} (h_i^e + e_{c_i}^e + e_{p_i}^e) D_{m_i} = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{th}$$

4 Deuxième et troisième principe

4.1 Insuffisance du premier principe

Le premier principe donne la possibilité de transformer du travail en chaleur et vice et versa. Mais il ne rend pas compte de l'irréversibilité de ces transformations. Le second principe est un principe d'évolution.

4.2 Énoncés

4.2.1 Second principe, système fermé

À tout système fermé, on associe une grandeur extensive appelée entropie (S) telle que :

- S est une fonction d'état
- Au cours d'une transformation infinitésimale du système,

$$dS = \delta S^e + \delta S^c \quad \text{avec } \delta S^e = \frac{\delta Q}{T_s}, \quad \delta S^c \geq 0, \delta S^c = 0 \Leftrightarrow \text{la transformation est réversible}$$

δS^e est un terme d'échange d'entropie, n'est pas une fonction d'état.

δS^c est un terme de création d'entropie, n'est pas une fonction d'état (oriente la flèche du temps).

Transformation réversible : $\delta S^c = 0$ $T_s = T$ (réversible thermiquement), $\delta Q = \delta Q_{\text{rev}}$ $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

Transformation irréversible : $\delta S^c > 0$ $T_s \neq T$ $dS > \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_s}$

Propriétés :

- Pour un système isolé thermiquement, $dS \geq 0$. S croît jusqu'à un maximum (état d'équilibre) au voisinage duquel $dS = 0$

- Pour un système non isolé, $dS < 0$ est possible, et dans ce cas on aura nécessairement $\delta Q < 0$

S est une mesure du désordre microscopique d'un système ($S = k_B \ln \Omega$ où $\Omega =$ nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné)

- Une transformation adiabatique réversible est isentropique, mais la réciproque est en général fausse.

- S s'exprime en $J \cdot K^{-1}$

- Lorsqu'on connaît les états initial (A) et final (B) d'une transformation, on peut imaginer un chemin réversible allant de A à B pour calculer ΔS ($\delta S^c = 0$).

- Expressions de dU et dH : si $E_c = C^{\text{te}}$ et les travaux ne sont que ceux des forces de pression, on aura pour une transformation infinitésimale réversible :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV & du &= Tds - Pdv \\ dH &= TdS + VdP & dh &= Tds + vdP \end{aligned}$$

4.2.2 Second principe, système ouvert

Pour un système à une entrée et une sortie, le second principe entre l'entrée et la sortie s'écrit :

$$\Delta s = s^c + s^e \quad s^e = \frac{q}{T_s} \quad (\text{ou } \int \frac{\delta q}{T_s} \text{ si } T_s \text{ n'est pas uniforme}) \quad s^c \geq 0 \quad s^c = 0 \text{ si l'écoulement est réversible.}$$

s^e est due aux échanges thermiques avec l'extérieur (parois).

s^c est due à l'irréversibilité éventuelle de l'écoulement (viscosité, ...)

4.2.3 Troisième principe, ou principe de Nernst-Planck

Ce principe fixe un zéro pour l'entropie, lié à des conditions d'ordre/désordre.

Énoncé : pour un système cristallisé parfait, $S \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$. Le système est alors parfaitement ordonné. L'état $T = 0K$ est un état asymptotique. Souvent, lors de l'utilisation de diagrammes thermodynamiques pour des gaz ou des liquides, on fixera $S = 0$ au point triple. La valeur réelle de S sera $S_{\text{diagramme}} + S_{\text{triple}}$

4.3 Entropie du gaz parfait

Les expressions de l'entropie d'un gaz parfait en fonction de P, V, T sont :

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln(PV^\gamma) + C_1^{te} \\
 &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln(TV^{\gamma-1}) + C_2^{te} \\
 &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln(T^\gamma P^{1-\gamma}) + C_3^{te}
 \end{aligned}$$

Conséquence : lois de Laplace : pour une transformation isentropique d'un gaz parfait de coefficient γ constant :

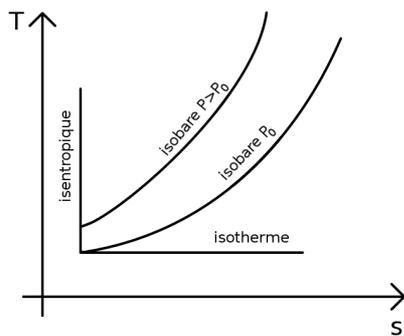
$$\begin{aligned}
 PV^\gamma &= C_1^{te} \\
 TV^{\gamma-1} &= C_2^{te} \\
 T^\gamma P^{1-\gamma} &= C_3^{te}
 \end{aligned}$$

Une isentropique pour un gaz parfait est une polytropique d'exposant γ .

4.4 Diagrammes entropique et enthalpique

4.4.1 Diagramme entropique

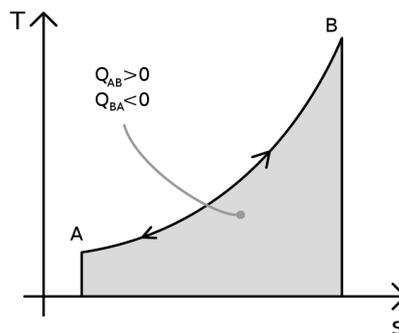
Diagramme (T, s) . Il est utilisé pour représenter les transformations d'un système fermé ou ouvert en régime permanent.



Transformation isotherme : droite horizontale
 Transformation isentropique : droite verticale
 Transformation isobare : parabole (exponentielle pour un GP)

Utilisation : pour une évolution réversible d'un système, le travail massique est égal à l'aire sous la courbe. $q_{A \rightarrow B} =$

$$\int_A^B T ds$$



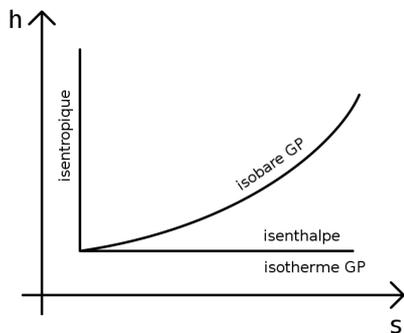
Si $A \rightarrow B$ est réversible isobare, $\Delta h = \int_A^B T ds$

Si $A \rightarrow B$ est réversible isochore, l'aire sous la courbe est égale à Δu .

En général, pour les calculs d'aires à partir des diagrammes, on approximera la courbe réelle par la méthode des trapèzes.

4.4.2 Diagramme enthalpique

Diagramme (h, s) . Utilisé pour représenter l'évolution d'un système de masse constante.



Transformation isenthalpe : droite horizontale
Transformation isentropique : droite verticale
Transformation isotherme GP : droite horizontale
Transformation isobare GP : exponentielle