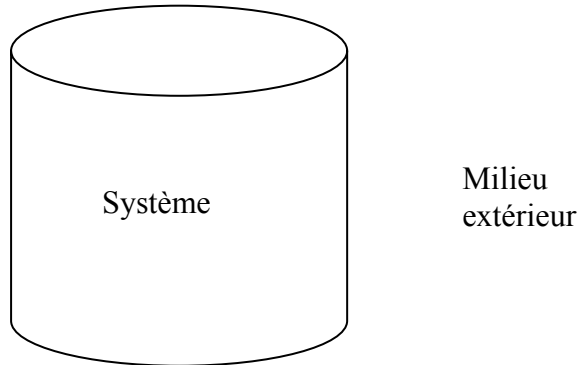


Systeme et transformations thermodynamiques

1-Systeme thermodynamique

On appelle systeme corps limite par une surface (fixe ou mobile).



On distingue :

L'interieur de la surface : **systeme**

L'exterieur de la surface : **milieu exterieur**

Ex. : eau dans tuyau d'arrosage

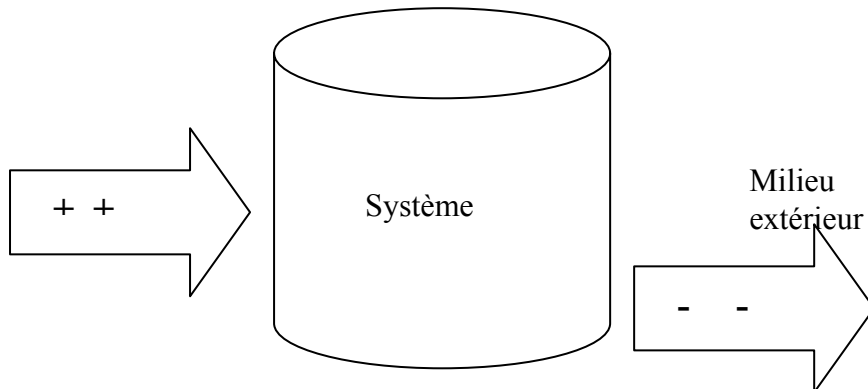
l'etat du systeme : ensemble de proprietes macroscopiques ; chaque propriete est caracterisee par une grandeur, parametre d'etat ou variable d'etat (P, V, T, n), la relation entre ces variable est representee par l'equation d'etat du fluide (exemple l'equation des gaz parfaits : $PV = nRT$)

Une **TRANSFORMATION** thermodynamique est caracterisee par l'evolution d'une ou de plusieurs variables avec le temps

2 - Echanges et equilibre

Par convention, lors d'un echange entre le systeme et le milieu exterieur, toute quantite (travail, chaleur ou matiere) recue par le systeme sera de signe positive, et toute quantite (travail, chaleur ou matiere) cede par le systeme portera un signe negatif (que tout ce qui rentre dans le systeme est positif, par contre, tout ce qui en sort est negatif).

Par exemple, le travail produit par un systeme (un travail moteur) est negatif.



Si l'un de ces échanges ne se réalise pas on dit que le système est isolé, par exemple :
Si il n'y a pas d'échange de chaleur on dit que le système est isolé thermiquement,
Si pas d'échange de matière on dit que le système est fermé,

On dit qu'un système a atteint un état d'équilibre lorsque tous les points du système ont les mêmes propriétés (T, P, ...)

Points de vue macroscopique et microscopique

Un système peut être décrit d'un point de vue microscopique ou macroscopique.

Le point de vue microscopique consiste à décrire le système comme un ensemble d'atomes et de molécules dont on cherche à connaître la position et la vitesse.

Comme le nombre d'atomes et de molécules dans un système de taille «humaine» (quelques mm à quelques dizaines voire centaines de m) est énorme (10²⁰ atomes dans un cm³ de gaz monoatomique aux conditions standard), cette approche est impraticable.

Une manière de résoudre cette difficulté est l'approche statistique ou probabiliste, qui cherche à déterminer une distribution de probabilité de présence d'un atome dans un état (position, vitesse) donnée, à partir de laquelle on peut calculer des valeurs moyennes pour le système. C'est l'approche à la base de la théorie cinétique et de la mécanique statistique.

L'autre manière de résoudre cette difficulté est d'adopter le point de vue macroscopique, qui est celui de la thermodynamique classique, qui consiste à ne s'intéresser qu'aux manifestations globales de l'ensemble des atomes et molécules, telles qu'elles peuvent être mesurées par des capteurs.

Pour ce faire, les systèmes considérés doivent nécessairement comprendre un grand nombre d'atomes ou molécules.

On peut dans ces conditions décrire la matière comme un milieu continu, dont les propriétés macroscopiques locales (propriétés d'une «particule» de matière, contenant un grand nombre d'entités microscopiques) sont des fonctions continues du temps et des coordonnées spatiales.

Variables et états d'une substance

On sait que les matières, l'eau par exemple, peuvent se présenter sous diverses formes, à savoir solide, liquide et gazeuse, chaque forme pouvant exister à différentes pressions et températures, que l'on désigne sous le nom d'état thermodynamique.

L'état thermodynamique d'une substance se caractérise par certaines variables macroscopiques

observables telles que la pression, la température, la masse volumique, que l'on appelle variables d'état. Comme le nom l'indique, leur valeur ne dépend que de l'état de la substance, et non du processus qui l'a amené dans cet état.

Les variables d'état se divisent en deux catégories : les variables intensives et les variables extensives. Les variables intensives peuvent se définir en tout point d'un système (p, T), alors que les variables extensives ne sont définies que pour un système dans son entier (p. ex. m, V).

À chaque variable extensive, on peut faire correspondre une variable intensive massique (par unité de masse), volumique (par unité de volume) ou encore molaire.

Un système uniforme, et dont les variables restent constantes dans le temps est en équilibre.

Toute variation des variables d'état en espace ou en temps implique donc un certain déséquilibre.

Cependant, dans énormément de situations, l'écart à l'équilibre est tellement faible qu'il peut être négligé : c'est le concept d'équilibre thermodynamique local.

3 - Transformations réversibles et irréversibles

Une transformation est dite réversible si pour laquelle la suite des états est une suite d'états d'équilibre. Une telle transformation est donc infiniment lente, d'où son nom de transformation quasi statique.

Les états successifs de la transformation diffèrent infiniment peu d'états d'équilibre (c'est une suite continue d'états d'équilibre). Cette transformation peut s'effectuer dans les deux sens.

En fait cela revient à passer le film de la transformation à l'envers ! Si ce film paraît ridicule c'est que ce n'est pas réversible

Une transformation réversible représente le cas limite d'une transformation réelle, conduite d'une manière infiniment lente, constituée d'une suite d'états d'équilibre infiniment voisins, caractérisée par des phénomènes dissipatifs négligeables. On peut recenser plusieurs causes d'irréversibilité (liste non exhaustive) :

Inhomogénéité (source de diffusion) : densité moléculaire, température, pression,...

Phénomène dissipatif : frottements fluides et solides

Réorganisation spontanée de la matière : réaction chimique

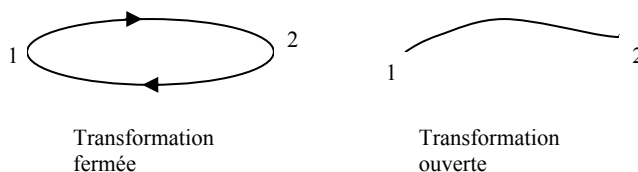
En principe toutes les transformations réelles sont irréversibles (dues aux phénomènes dissipatifs tel que les frottements).

Ainsi, les transformations réelles dans les machines ne sont pas purement réversibles.

4-Transformations fermées et ouvertes.

Une transformation ouverte est une transformation pour laquelle l'état final est différent de l'état initial.

Une transformation fermée est au contraire, une transformation pour laquelle l'état final est identique à l'état initial.



Divers types de transformations :

Isotherme ($T = \text{cste}$)

Isochore ($V = \text{cste}$)

Isobare ($p = \text{cste}$)

Cyclique (état final = état initial)
 Adiabatique ($Q=0$)
 polytropique : transformation réelle.

Il existe deux transformations générales, réceptrices et motrices.

Exemple :

Considérons un gaz contenu dans un cylindre de section S , muni d'un piston.

Le gaz est initialement dans l'état p, v, T et une force extérieure $F = p.S$ est supposée agir normalement à la surface du piston pour maintenir l'équilibre. Si la force F est accrue d'une quantité infiniment petite, le piston se déplace d'un infiniment petit dl .

Puisque la force déplace son point d'application, on peut en conclure que la force extérieure travaille d'un infiniment petit dW donné par:

$$dW = F \cdot dl$$

$$= p \cdot S \cdot dl = - p \cdot dV$$

4- Travail relatif aux forces de pression

Supposons que le fluide **en équilibre** dans le cylindre, lorsqu'on chauffe ce fluide, il commence à se dilater et pousse le piston. La force F est colinéaire avec le déplacement du piston.

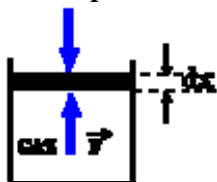
A chaque déplacement élémentaire du piston correspond un travail élémentaire tel que :

$$dW = F \cdot dx$$

Sachant que $F = P \cdot S$, l'équation précédente devient $dW = p dV$

comme il s'agit d'un travail réalisé par le gaz, il est négatif dans nos conventions :

$$dW = - p dV$$

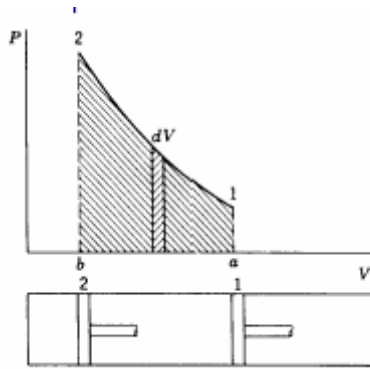


Lors d'une transformation allant de l'état 1 à l'état 2 :

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV$$

si $p = \text{cste}$ alors : $W_{12} = p (V_1 - V_2)$ (travail fourni si $V_2 > V_1$ et reçu si $V_2 < V_1$)

lors d'une compression par exemple de l'état 1 à l'état 2



L'air hachuré représente le travail fourni (ou reçu), et comme cette compression peut s'obtenir via différents chemins de l'état 1 à l'état 2, on déduit que le travail ne dépend pas que des états initiale et finale mais dépend aussi du chemin suivie (l'aire hachuré dépend de la forme de la courbe 1,2) : le travail n'est pas une différentielle totale exacte.

Remarque :

Lorsque le cycle se fait dans le sens des aiguilles d'une montre, le travail est négatif. Dans le cas contraire, il est positif.

Definition de la chaleur

On appelle chaleur ou plus précisément quantité de chaleur la forme d'énergie transférée au cours d'un tel processus, c.-à-d. l'énergie transférée à la frontière d'un système sous l'effet d'une différence de température. L'existence d'une quantité de chaleur exige qu'il y ait transfert d'énergie à travers la frontière d'un système.

La chaleur étant comme le travail une forme d'énergie, on l'exprimera dans la même unité [J], et l'on considérera comme positive la chaleur reçue. On la désigne par le symbole Q .

Une transformation au cours de laquelle $Q = 0$ est appelée adiabatique.

La chaleur échangée par un système avec le milieu extérieur au cours d'une transformation dépend non seulement des états initial et final, mais aussi du chemin parcouru.

Mathématiquement, cela équivaut à dire que la quantité de chaleur infinitésimale échangée au cours d'une transformation infinitésimale n'est pas une différentielle exacte,

PRINCIPE D'EQUIVALENCE – 1^{er} principe

On sait produire :

Du travail à partir de la chaleur (moteur à explosion), de la chaleur à partir du travail (échauffement par frottement), **Mais certainement il y a une relation entre les deux.**

Deux corps à températures différentes et en contact, ont tendance à s'échanger de l'énergie jusqu'à atteindre l'équilibre thermique (avoir la même température)

On appelle chaleur ou plus précisément quantité de chaleur la forme d'énergie transférée au cours de ce processus, c.-à-d. l'énergie transférée à la frontière d'un système sous l'effet d'une différence de température.

Le principe s'énonce par :

$$\mathbf{W + Q = \Delta U,}$$

Lors des transformations fermées, $\mathbf{W + Q = 0}$ (U est une différentielle totale exacte : ne dépend que des états finale et initiale)

Si le système a reçu du travail, il fournit de la chaleur, et inversement, s'il a reçu de la chaleur il fournit du travail. C'est le "**principe d'équivalence**".

1-Expression différentielle du premier principe

Pour une transformation réalisée entre deux états d'équilibre infiniment proches (M (p,V,T) et

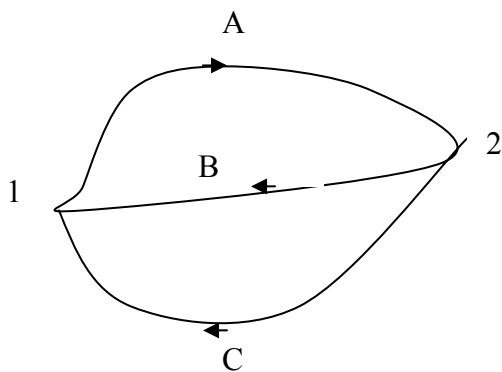
M' (p+dp, v+dv, T+dT)), le premier principe s'écrit :

$$\mathbf{dU = dW + dQ}$$

dU est la variation élémentaire d'une fonction : mathématiquement, c'est une différentielle totale exacte.

dW et **dQ** sont des quantités élémentaires que l'on nomme **formes différentielles**. Ce ne sont pas des **différentielles totales exactes**.

Sachant que le travail (W) et la quantité de chaleur (Q) ne sont pas des différentielles exactes :dépendent du chemin suivie, qu'en est t-il pour (W+Q) ?



transformation sur le système, de l'état 1 à l'état 2.

deux façons de revenir de 2 à 1 : chemins B ou C.

Principe d'équivalence appliqué aux deux transformations fermées : (A + B) et (A + C)

$$\oint dQ + dW = \int_1^2 (dQ + dW)_A + \int_2^1 (dQ + dW)_B = 0$$

$$= \int_1^2 (dQ + dW)_A + \int_2^1 (dQ + dW)_C = 0$$

Par soustraction on déduit que

$$\int_2^1 (dQ + dW)_B = \int_2^1 (dQ + dW)_C$$

On en déduit que, puisque les chemins B et C sont arbitraires, l'intégrale de (Q + W) est indépendante du chemin parcouru, et ne dépend que des états initial et final, et par conséquent que (Q + W) est une différentielle exacte.

On désigne par le symbole U la fonction dont la différentielle $dU = Q + W$

Autrement : $(W_2 + Q_2) = (W_3 + Q_3) = - (W_1 + Q_1)$

Lors de la transformation de l'état 2 à l'état 1, les échanges sont égaux ; ils ne dépendent pas du trajet suivi, donc des états intermédiaires.

Lors des transformations ouvertes :

$W+Q = \Delta U$, avec $\Delta U = U_{\text{Finale}} - U_{\text{initiale}}$

U_{Finale} et U_{Initiale} sont les valeurs d'une fonction ne dépendant que de l'état du système (*fonction d'état*). U est appelée **énergie interne du système**.

REMARQUES :

on ne sait mesurer (à partir de W + Q) que des **variations** de U ; U est donc connue **à une constante près**.

on a supposé ci-dessus que 1 et 2 étaient deux états de repos. Dans le cas contraire on a

$W + Q = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$; d'où la forme : $(U_F + E_{cf} + E_{pf}) - (U_I + E_{ci} + E_{pi}) = W + Q$

$U + E_c + E_p$ est alors l'énergie totale du système

U_I, E_{ci}, E_{pi} et U_F, E_{cf}, E_{pf} sont l'énergie interne, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de l'états initiale et de l'état finale respectivement

L'énergie interne est une énergie emmagasinée par le système, c'est la somme de plusieurs formes d'énergie : Energie des mouvements des molécules, énergie des oscillations intramoléculaire, intra-atomique, interne des noyaux, ...

autres exemples d'énergie interne : én. pot. électrostatique $W = 1/2 CV^2$ (décharge du condensateur ==> chaleur) ; én. chimique (mélange air + essence ==> chaleur et travail) ; dans les réactions nucléaires : $\Delta E = \Delta mc^2$ (la masse apparaît alors comme l'équivalent d'une énergie interne).

L'état d'une substance pure est entièrement déterminé par deux variables indépendantes, il en résulte que l'énergie interne est liée aux autres variables thermodynamiques par une relation d'état.

Dans la zone de saturation, l'énergie interne (du mélange) est liée au titre en vapeur comme le volume massique. En effet $U = (1-x)u_l + xu_g$

2 - Transformation à pression constante

3.1 - ENTHALPIE - Définition

Calcul de la chaleur échangée à pression constante :

$$p = \text{cste.}$$

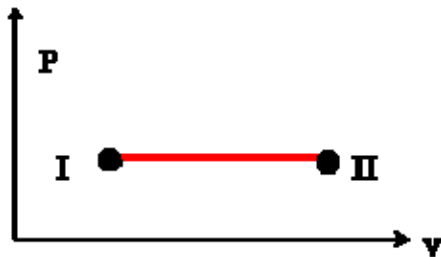
travail des forces de pression seules :

$$W = p (V_1 - V_2)$$

W ne dépend que de l'état initial et de l'état final :

$$Q = U_2 - U_1 - W = (U_2 + p V_2) - (U_1 + p V_1)$$

Q dans ce cas ne dépend que de l'état initial et de l'état final



On introduit d'une manière générale **la fonction d'état** :

$$H = U + PV \text{ appelée ENTHALPIE}$$

à partir de la définition de l'enthalpie ci-dessus, on peut l'exprimer en fonction de l'énergie de la façon suivante

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = dQ + VdP$$

$$dQ = dH - VdP$$

Si P est constante alors

$$dQ = dH \text{ et } C_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \left. \frac{dH}{dT} \right|_P$$

$$\text{donc } dH = C_p dT + \left. \frac{dH}{dP} \right|_T dP$$

REMARQUES :

$\Delta H = Q$ correspond au cas où il n'y a que des forces de pression agissant sur le système. S'il y en avait d'autres, responsables du travail échangé W^* , on aurait alors :

$$\Delta H = Q + W^* ; W^* \text{ travail des forces } \underline{\text{autres}} \text{ que les forces de pression}$$

pour une transformation à **volume constant** ($W = 0$) :

$$Q = U_F - U_I = \Delta U$$

3 - Coefficients calorimétriques d'un gaz

On considère **une mole** d'un gaz et on considère 2 états : état 1 (p, V, T) et état 2 ($p+dp, V+dV, T+dT$)

Quelle quantité de chaleur faut-il fournir pour passer de l'état 1 à l'état 2 ?

L'état d'un gaz (1 mole) est défini par 3 variables p, V, T ayant entre elles une relation $f(p, V, T) = 0$ (équation d'état).

On définit le système par **2 variables d'état indépendantes** :

$$T \text{ et } V : dQ = C_v dT + l dV \quad (1)$$

$$T \text{ et } p : dQ = C_p dT + h dp \quad (2)$$

$$V \text{ et } p : dQ = \lambda dV + \mu dp \quad (3)$$

Les coefficients des différentielles sont appelés : **coefficients calorimétriques**.

Calculons l, h, λ et μ .

On a déjà, T et p étant les variables indépendantes :

$$dV = (dV/dT)_p dT + (dV/dp)_T dp \quad (4)$$

On met (4) dans (1) et (3) :

$$\text{dans (1) : } dQ = C_v dT + l (dV/dT)_p dT + (dV/dp)_T dp$$

$$\text{soit : } dQ = (C_v + l (dV/dT)_p) dT + (dV/dp)_T dp \quad (5)$$

$$\text{dans (3) : } dQ = \lambda (dV/dT)_p dT + (dV/dp)_T dp + \mu dp$$

$$\text{soit : } dQ = \lambda (dV/dT)_p dT + (dV/dp)_T dp + \mu dp$$

les comparaisons entre (5) et (2) donnent :

$$C_p = C_v + l (dV/dT)_p \text{ soit : } l = (C_p - C_v) / (dV/dT)_p$$

$$h = l (dV/dp)_T \text{ soit : } h = (C_p - C_v) (dV/dp)_T / (dV/dT)_p$$

$$\text{mais comme on a : } (dV/dp)_T (dp/dT)_V (dT/dV)_p = -1 \text{ on obtient :}$$

$$h = - (C_p - C_v) / (dp/dT)_V$$

Les comparaisons entre (6) et (2) donnent :

$$\lambda (dV/dT)_p = C_p \text{ soit aussi : } \lambda = C_p / (dV/dT)_p$$

$$h = \lambda (dV/dp)_T \text{ soit aussi : } \mu = C_v / \lambda (dp/dT)_V$$

D'où, pour (3), en remplaçant l et μ par leurs expressions :

$$dQ = (C_p / (dV/dT)_p) dV + (C_v / (dp/dT)_V) dp$$

EQUATIONS D ETAT-GAZ PARFAIT

1 - Définitions

Loi de MARIOTTE $pV = \text{cste}$ (à T = cste)

Loi de CHARLES $p_\theta = p_0 (1 + \beta\theta)$ (à V = cste ; θ temp. Celsius)

Loi de GAY LUSSAC $V_\theta = V_0 (1 + \alpha\theta)$ (à p = cste)

Equation d'état des gaz parfaits $pV = n RT$

n nombre de moles ; R constante molaire des GP : $R = 8,32 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$;

T température absolue (K) ; p pression (Pa)

Loi de DALTON ("Loi des mélanges") :

"La pression totale d'un mélange de gaz parfaits est la somme des pressions partielles des gaz considérés comme occupants seuls le volume total à la température considérée".

Considérons : gaz 1, 2, 3, ..., i ; nombre de moles n_1, n_2, n_3, n_i ; température T, volume V. On a :

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_i \text{ avec } P_i = n_i RT/V \text{ "pression partielle" du gaz } i$$

Coefficients importants :

- coefficient de dilatation volumique à pression constante :

$$\alpha = (\delta V / \delta T)_p / V ; (\text{en } K^{-1})$$

- coefficient de variation de pression à volume constant :

$$\beta = (\delta p / \delta T)_v / p ; (\text{en } K^{-1})$$

- coefficient de compressibilité isothermique (T = cste) :

$$\chi = - (\delta V / \delta p)_T / V ; (\text{en } Pa^{-1})$$

Remarque :

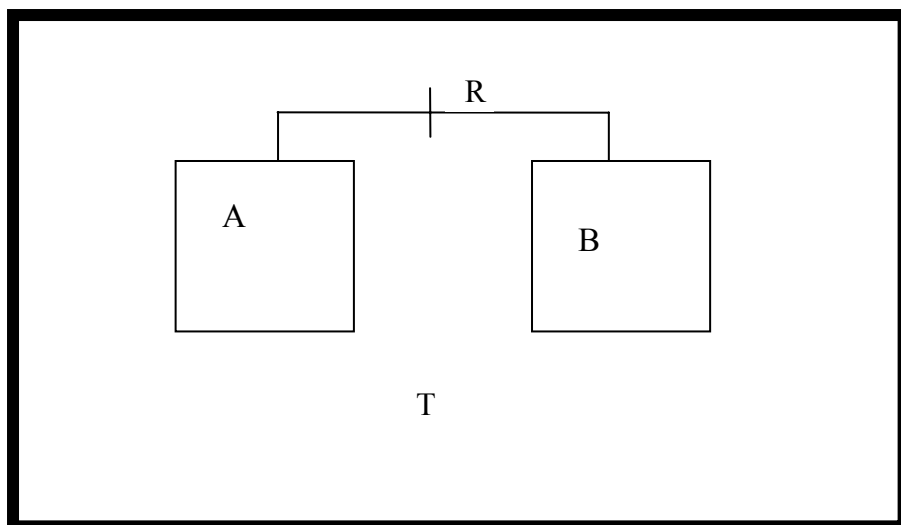
Dans le cas des gaz réels, on utilise d'autres équations d'état des gaz. La plus connue est l'équation de Van der Waals d'expression :

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

Cette équation dont les termes correctifs (terme correctif de pression (pression interne $n^2 a/V^2$) due aux interactions entre molécules et terme correctif de volume (nb) du au volume propre des molécules) sont déterminés expérimentalement.

2 - Energie interne d'un gaz parfait ; Loi de JOULE

constatation expérimentale :



2 récipients A et B en communication par un robinet R fermé ; ensemble thermostaté (à la température T),

état initial : A contient du fluide (P_1) ; B vide

état final : on ouvre R, le fluide se détend. **On ne constate aucun changement de T** donc pas de chaleur cédée au milieu extérieur, donc **$Q = 0$** .

Bilan au niveau du gaz, dans les 2 récipients A et B, lors de la transformation précédente :
chaleur échangée avec l'extérieur : $Q = 0$,

travail échangé avec l'extérieur : $W = 0$ (le volume n'a pas changé)

d'où : $U_F - U_I = W + Q = 0 \rightarrow U = \text{cste}$ lorsque $T = \text{cste}$

Loi de JOULE : " Pour un gaz parfait, U ne dépend que de la température".

Expression de dU :

Pour une mole : $dU = dQ + dW$ avec $dW = -pdV$ et $dQ = C_v dT + l dV$

$dU = C_v dT + (1 - p) dV$

D'après la Loi de JOULE, $U = U(T) \rightarrow (dU/dV)_T = 0$; donc $(1 - p) = 0$.

d'où : $dU = C_v dT$ et :

$U = C_v T + \text{cste}$

Pour une fraction molaire n : $U' = n C_v T + \text{cste}$

3 - Relation entre C_p et C_v : relation de MAYER

pour le gaz parfait $(1 - p) = 0$; or : $1 = (C_p - C_v) / (dV/dT)_p$ et $PV = RT$ (pour une mole).

il vient donc : $P = (C_p - C_v)P / R$

d'où :

$C_p - C_v = R$; relation de MAYER

(C_p en $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; C_v en $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $R = 8,32 J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

4 - Enthalpie d'un gaz parfait

pour une mole, et par définition : $H = U + pV$; $dH = dU + d(pV)$; or, pour un GP,

$d(pV) = d(RT) = R dT$

d'où

$dH = dU + R dT = C_v dT + (C_p - C_v) dT$

et, donc : $dH = C_p dT$, ce qui donne :

pour une fraction molaire n : **$H' = n C_p T + \text{cste}$**

$H = C_p T + \text{cste}$

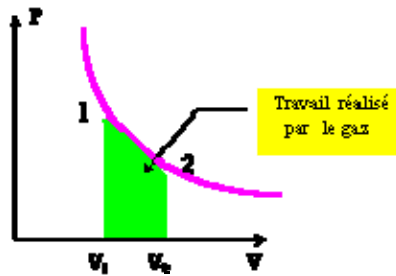
5 - Transformation réversible isotherme

les calculs sont ici réalisés pour une mole.

les isothermes sont des hyperboles, dans la représentation (p, V) .

lors d'une transformation isotherme $T = \text{cste}$, donc $U = \text{cste}$, $dW = -pdV$, mais comme $pV = RT$ il s'ensuit : $dW = -RT dV / V$

Quel est le travail mis en jeu d'un état 1 à un état 2 ?



$$W_{12} = \int_1^2 dW = -RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

REMARQUES :

si $V_2 > V_1$ il y a eu expansion : $\ln V_2/V_1 < 0$, donc : $W < 0$ travail **fourni à l'extérieur** par le système.

au contraire, si $V_1 > V_2$ il y a eu compression, donc $W > 0$; travail **fourni au système** par l'extérieur.

le travail correspond, sur le graphe, à la partie colorée.

pour une fraction molaire n : $W' = nW$.

chaleur mise en jeu lors de la transformation ?

$T = \text{cste} \rightarrow dU = 0 \rightarrow dW + dQ = 0$; d'où : $dQ = -dW$

6 - Transformation adiabatique réversible

Définition : La transformation adiabatique est une transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur.

6.1 - Equation des adiabatiques.

$dQ = 0$; or, lors de l'étude des coefficients calorimétriques, on a écrit que :

$$dQ = (C_p / (dV/dT)_p) dV + (C_v / (dp/dT)_v) dp$$

mais, pour les gaz parfaits : $pV = RT$ (**pour une mole**) ; donc : $(dV/dT)_p = R/p$ et $(dp/dT)_v = R/V$

d'où : $dQ = 0 = p C_p dV / R + V C_v dp / R$

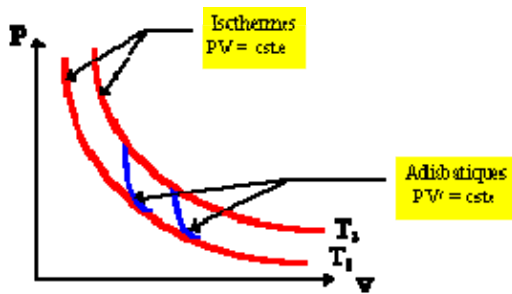
soit : $p C_p dV + V C_v dp = 0$ ou bien : $\square dV/V + dp/p = 0$

d'où, pour l'équation des adiabatiques :

$$pV^\gamma = \text{constante}$$

Remarques :

positions relatives des adiabatiques et des isothermes.

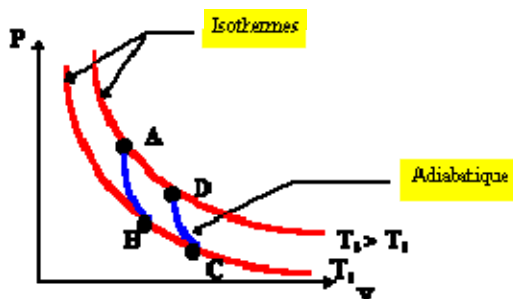


Positions relatives isothermes / adiabatiques

pour les isothermes : $dp/dV = -p/V$

pour les adiabatiques : $dp/dV = -\gamma p/V$; la pente (négative) des adiabatiques est **plus importante** que celle des isothermes.

Les isothermes forment un réseau de courbes (hyperboles) sans intersection les unes avec les autres ; de même, les adiabatiques forment un réseau de courbes ne s'entre-croisant pas.



Cycle de CARNOT

Le cycle formé de **deux portions d'isothermes** (réversibles) et **d'adiabatiques** (réversibles) est un cycle réversible appelé : **CYCLE DE CARNOT**

6.2 - Travail mis en jeu dans une transformation adiabatique (pour une mole)

transformation adiabatique : $Q = 0$; d'où : $U_2 - U_1 = W$

La variation d'énergie interne ΔU correspond au seul travail mis en jeu.

Calcul de W : $dW = dU = C_v dT \rightarrow W = C_v (T_2 - T_1)$; par ailleurs, pour les deux états 1 et 2, on a aussi : $p_1 V_1 = RT_1$ et $p_2 V_2 = RT_2$

$$W = (p_2 V_2 - p_1 V_1) C_v / R = (p_2 V_2 - p_1 V_1) C_v / (C_p - C_v)$$

$$\text{soit : } W = p_1 V_1 (p_2 V_2 / p_1 V_1 - 1) / (\gamma - 1)$$

$$\text{soit : } W = p_1 V_1 (T_2 / T_1 - 1) / (\gamma - 1)$$

mais comme : $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$, on obtient finalement :

$$W = RT_1 \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right) / (\gamma - 1)$$

$$= RT_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right) / (\gamma - 1)$$

NOTA : pour une fraction molaire n , le travail échangé est : $W' = n W$

6.3 - Variation de température lors d'une transformation adiabatique

il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur (la chaleur mis en jeu au niveau du système fait varier sa propre température).

variation de température entre A et B : $T_2 - T_1$; lors d'une **détente** : V augmente et T diminue : il y a **refroidissement**.

expression de T_2/T_1 : on utilise deux relations valables aux points 1 et 2 :

$$p_1 V_1 = RT_1 ; p_2 V_2 = RT_2 \text{ et } p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

on obtient :

$$T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{\gamma-1} = (p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

6.4-Transformations réels (polytropiques)

Dans les transformations réelles, quand on comprime un gaz, l'évolution est souvent intermédiaire entre une transformation isotherme ($P.V = Cte$) et adiabatique ($PV^\gamma = Cte$). La transformation sera alors appelée transformation polytropique et sera de la forme :

$$PV^n = Cte \text{ où } 1 < n < \gamma$$

LOIS DE CONSERVATION

1-Conservation de la masse

Pour des raisons de clarté, on représente ici la vitesse par \vec{C} et non par \vec{V} (qui désignait le volume au paravent)

Considérons un volume fermé déformable. Dans ce volume, la conservation de la masse s'exprime par :

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\Omega(t)} \rho d\Omega$$

En utilisant le Théorème de Leibniz, l'expression précédente devient :

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega(t)} \rho d\Omega = \int_{\Omega(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Omega + \int_{\Sigma(t)} \rho \vec{c} \cdot \vec{n} d\Sigma = 0$$

Or en utilisant le théorème de la divergence l'égalité devient :

$$= \int_{\Omega(t)} \frac{d\rho}{dt} d\Omega + \int_{\Omega(t)} \nabla \cdot (\rho \vec{c}) d\Omega = 0$$

ou

$$\int_{\Omega(t)} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{c}) \right] d\Omega = 0$$

Cette expression est valable quelque soit le volume donc :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{c}) = 0 \quad : \text{Equation de continuité}$$

Ou encore

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{c}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \vec{c} + \vec{c} \cdot \nabla \rho = 0$$

en exprimant cette dernière relation en fonction de la dérivée matérielle on obtient :

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \vec{c} = 0, \quad \text{avec } D : \text{dérivée matérielle}$$

Cas particulier :

Densité constante : $\nabla \cdot \vec{c} = 0$

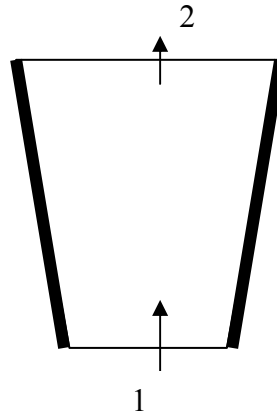
En régime permanent $\nabla \cdot (\rho \vec{c}) = 0$

Systèmes ouverts :

Dans les systèmes ouverts l'équation de la conservation de la masse s'écrit comme :

$$\frac{dM}{dt} = \dot{M}_1 - \dot{M}_2$$

$\dot{M}_{1,2}$ représente le débit massique entrant et sortant.



2-Equation de l'énergie cinétique:

$$\rho \frac{D\vec{c}}{Dt} = \rho \vec{g} - \nabla P + \nabla \vec{\tau}$$

Avec $\vec{\tau}$: une partie des forces de contact (à voir dans le cours suivant de mécanique des fluides)

Multipliant les deux termes par la vitesse :

$$\rho \vec{c} \frac{D\vec{c}}{Dt} = \rho \vec{c} \vec{g} - \vec{c} \nabla P + \vec{c} (\nabla \vec{\tau})$$

Ou encore

$$\frac{\rho}{2} \frac{Dc^2}{Dt} = \rho \vec{c} \vec{g} - \vec{c} \nabla P + \vec{c} (\nabla \vec{\tau})$$

En intégrant cette équation sous quelques hypothèses simplificatrices on aboutit à l'équation de Bernoulli.

Hypothèses :

Hypothèses simplificatrices :

- Pas de dissipation (fluide parfait)
- Régime permanent
- Le long d'une ligne de courant entre deux points :

L'équation de l'énergie cinétique devient après intégration :

$$\frac{c_2^2}{2} + z_2 g + \frac{P_2}{\rho_2} - \left(\frac{c_1^2}{2} + z_1 g + \frac{P_1}{\rho_1} \right) = \int_1^2 P dV \quad (\text{à revoir dans le cours de mécanique des fluides})$$

3-Equation de l'énergie mécanique

L'équation de l'énergie mécanique s'énonce comme suit :
(à démontrer dans le cours de mécanique des fluides)

$$\Delta k + g\Delta z = W_e + W_m$$

Avec $W_e = P_1V_1 - P_2V_2$: travail des forces extérieures sur le fluide traversant le volume de contrôle.

Et

$$W_m = \int_1^2 p dv - W_f \text{ travail des forces intérieures (par définition)}$$

W_f : travaux de frottements

L'équation de l'énergie mécanique précédente devient après intégration :

$$gz_2 + \frac{P_2}{\rho_2} + \frac{c_2^2}{2} = gz_1 + \frac{P_1}{\rho_1} + \frac{c_1^2}{2} + \int_1^2 P dV + W_f$$

$\int_1^2 P dV$: constitue le travail réversible de déformation du fluide, dans lequel p est la pression et V le volume massique, tandis que W_f constitue le terme dissipatif, grandeur toujours positive et qui vient en déduction du terme réversible.

Le

3.1-Expression du travail moteur :

En cas de travail moteur (ou récepteur) W_m :

$$W_e = P_1V_1 - P_2V_2 + W_m$$

W_m est positif s'il est reçu par le fluide

W_m est négatif s'il est fourni par le fluide

$$\Delta k + g\Delta z = P_1V_1 - P_2V_2 + W_m + \int_1^2 P dV - W_f$$

Ou encore :

$$W_m = \int_1^2 V dP + \Delta k + g\Delta z + W_f$$

Le terme $\int V dP$: est l'énergie de détente, elle est négative dans les machines motrices et positive dans les machines réceptrices.

D'où :

Dans une machine motrice, le travail moteur fourni par l'organe moteur à chaque kg du fluide qui la traverse est égale à la somme de l'énergie de détente du kg du fluide et de la diminution des énergies cinétique et potentielle (il faut déduire les travaux de frottement bien sûr).

En illustration de cette relation, on peut noter que le maintien en écoulement d'un fluide dans un conduit fixe configuré pour que $\Delta(K+g.z) = 0$, a pour condition nécessaire :

$$\int_1^2 v dp < 0$$

Attention :

Machine motrice :

$$W_m = \int_1^2 V dP + \Delta k + g\Delta z + W_f < 0$$

Machine réceptrice :

$$W_m = \int_1^2 V dP + \Delta k + g\Delta z + W_f > 0$$

Puissance motrice :

La puissance est définie comme la quantité d'énergie par unité de temps :

$$P_m = \dot{m} W_m \text{ en J/s ou en W}$$

Lorsque le fluide est incompressible :

$$\int_1^2 V dP = V(P_2 - P_1) = V_1(P_2 - P_1), \text{ cas du ventilateur par exemple } P_2/P_1 = 1.05 \dots 1.1 \text{ c.à.d.}$$

$(P_2 - P_1)/P_1 \ll 1$ (variation relative de pression)

Si P_2/P_1 est un peu élevé $1.05 < P_2/P_1 < 1.3$, alors l'approximation linéaire : $V_m = (V_1 + V_2)/2$ semble acceptable :

$$\int_1^2 V dP = V_m(P_2 - P_1) = \frac{(V_1 + V_2)}{2}(P_2 - P_1)$$

3.2-Expression énergétique du travail moteur

On a vu ci dessus que l'expression mécanique du travail moteur s'écrit comme :

$$W_m = \int_1^2 V dP + \Delta k + g\Delta z + W_f \quad (\text{eq 0})$$

Et on sait que

$$\Delta k + g\Delta z = W_e + W_{in}$$

$$\text{Et } W_{in} = \int_1^2 p dv - W_f$$

Ou encore

$$W_e + \int_1^2 P dV - W_f = \Delta k + g\Delta z \quad (\text{eq 1})$$

On sait par ailleurs aussi que :

$$W_e + Q = \Delta E = \Delta U + \Delta k + g\Delta z \quad (\text{premier principe}) \quad (\text{eq 2})$$

Remplaçons W_e de (eq 2) dans (eq 1), on obtient :

$$W_e = \Delta U + \Delta k + g\Delta z - Q$$

(eq 1) devient alors

$$\Delta U + \int_1^2 P dV - W_f - Q = 0$$

En utilisant l'expression de l'enthalpie, on se ramène à :

$$\Delta H - \int_1^2 V dP - W_f - Q = 0$$

Ou tout simplement :

$$\int_1^2 V dP + W_f = \Delta H - Q \quad (\text{eq 3})$$

Substituons maintenant (eq 3) dans (eq 0) on obtient

$$W_m = \Delta H - Q + g\Delta Z + \Delta k \quad \text{:Equation energetique du travail moteur (recepteur)}$$

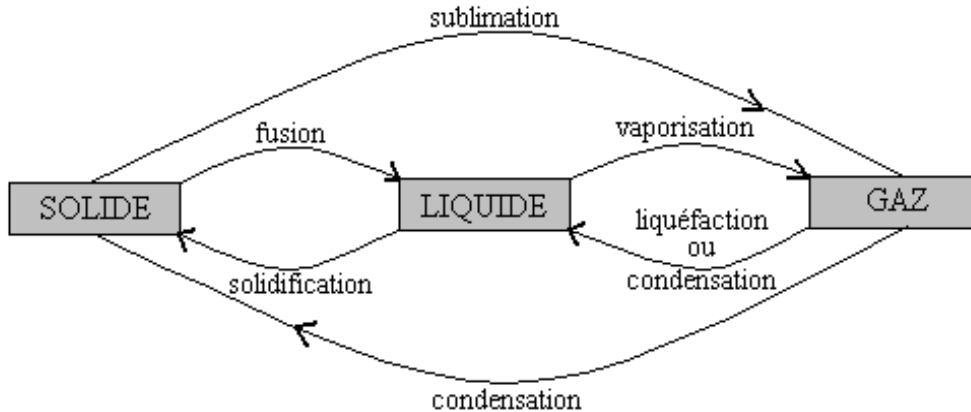
Le travail moteur fourni à chaque kg de fluide qui traverse un système est égal à la somme de la variation de l'enthalpie, de la variation de l'énergie cinétique et de la variation de l'énergie potentielle de ce kg de fluide, somme dont il faut déduire l'effet calorifique éventuellement fourni à ce kg de fluide au cours de son passage dans le système"

CHANGEMENT ET EQUILIBRE DES PHASES

1- Changements de phases (d'état) des corps purs

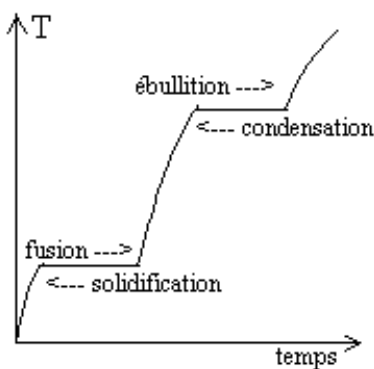
1.1- Généralité :

Le schéma ci-après donne la nomenclature des divers changements de phase (on dit aussi changements d'état ou transitions de phase) entre les états solide, liquide et gazeux.



Il convient d'être précis avec le terme **condensation**. Il s'agit du passage de l'état dilué ou raréfié (gazeux ou vapeur) à un état condensé (liquide ou solide). Pour être clair, on devrait préciser, condensation à l'état liquide ou condensation à l'état solide. Souvent pour le passage à l'état liquide, on emploie l'expression liquéfaction lorsqu'il s'agit d'un gaz et l'expression condensation lorsqu'il s'agit d'une vapeur.

1.2. Observation courante



L'expérience courante de transitions de phase consiste à fournir de l'énergie thermique à un solide à pression constante.

Sa température augmente, puis il fond (la température reste constante durant la fusion).

Lorsque le corps est entièrement liquide, sa température recommence à augmenter, puis il bout (sa température reste constante durant l'ébullition).

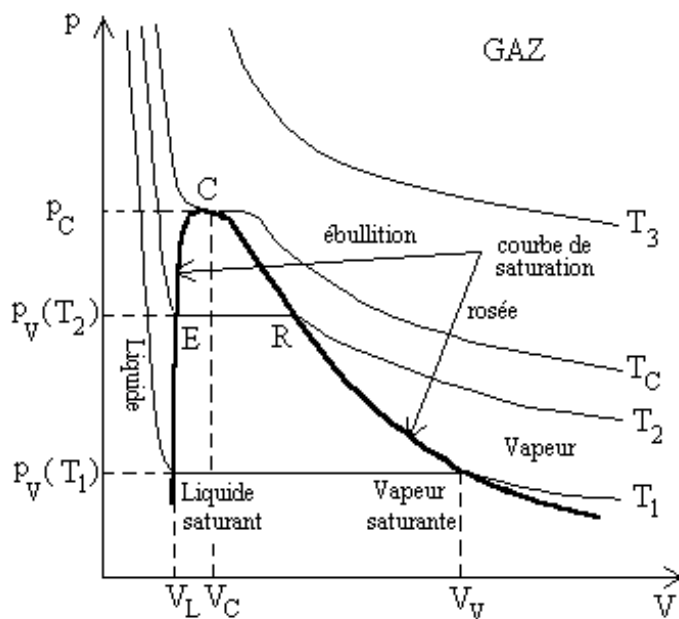
Lorsque le corps est gazeux, sa température recommence à augmenter.

Par refroidissement, on peut faire l'expérience inverse, en passant par les stades de condensation et de solidification.

2- Equilibre liquide-vapeur , Etude expérimentale, courbe de saturation

Aux températures inférieures à la température critique T_c , la compression isotherme d'un gaz provoque sa liquéfaction, cependant nous devons nous situer à des pressions supérieures à la pression p_{\square} du point triple où coexistent les états solide, liquide et gazeux. Si, à partir d'une pression faible où l'état est gazeux, on veut réduire le volume, il faut

augmenter la pression (un gaz est facilement compressible). A un certain niveau de pression que nous nommons pression de vapeur saturante p_V , il apparaît une première goutte de liquide facile à distinguer et, à partir de là, on peut réduire le volume sans augmenter la pression. On constate que, dans l'enceinte, il y a de plus en plus de liquide. Lorsqu'il n'y a plus que du liquide, il faut exercer des augmentations de pression très fortes pour réduire le volume (un liquide est, en première approximation, incompressible). Il est possible de faire le processus expérimental inverse en réduisant les pressions. On part de l'état liquide comprimé. Lorsqu'on atteint la pression de vapeur saturante, il apparaît dans l'enceinte la première bulle de gaz (le liquide se met à bouillir). Tant que le liquide est en ébullition, la pression reste constante, le volume augmente et il y a de plus en plus de gaz. Lorsqu'il n'y a plus que du gaz, il faut réduire la pression pour augmenter le volume.



Les faits expérimentaux sont représentés pour différents niveaux de température tels que : $T_1 < T_2 < T_C < T_3$

L'ensemble des points E est l'ensemble des points où apparaît la première bulle gazeuse : ils forment la courbe d'ébullition. L'ensemble des points R est l'ensemble des points où apparaît la première goutte de liquide : ils forment la courbe de rosée. La courbe de saturation est formée de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée. Le point C, point supérieur de la courbe de saturation est appelé le point critique.

Ainsi pour des températures supérieures à la température T_c du point critique, un corps ne peut exister qu'à l'état gazeux.

La courbe de compression isotherme, pour la température critique, présente au point critique un point d'inflexion, la tangente y est horizontale.

En ce point, le corps pur obéit à son équation d'état, à $(\frac{\partial p}{\partial V})_c = 0$ et à $(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2})_c = 0$.

Une interprétation du point critique à partir de l'équation d'état de Van der

Waals $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$ donne : $V_c = 3nb$; $T_c = \frac{8a}{27Rb}$; $p_c = \frac{a}{27b^2}$

La mesure des coordonnées du point critique fournit des renseignements sur l'aspect microscopique de la matière.

Coordonnées du point critique de quelques corps

Corps	T_c en K	p_c en atm	Corps	T_c en K	p_c en atm
Air	132,4	36	Méthane	190,2	45
CO ₂	304,1	71	O ₂	154,2	49
N ₂	125,9	32	Propane	370,6	39
Butane	426,3	35	H ₂	32,1	19
He	5,2	2,3	H ₂ O	647,3	218
Isobutane	406,8	36			

Vapeur sèche, vapeur saturante, liquide saturant

A une température donnée, le changement d'état liquide-gaz se produit à la pression p_V dite **pression de vapeur saturante**. Cette pression est inférieure à la pression critique et supérieure à celle du point triple.

La pression p ne dépend que de la température $P=P(T)$

Un corps à l'état gazeux devient liquide par compression isotherme lorsqu'il atteint la pression de vapeur saturante. Inversement un corps liquide devient gazeux par détente isotherme lorsqu'il atteint la pression de vapeur saturante.

A des températures supérieures à la température critique, un corps est toujours gazeux quelque soit la pression.

Rappelons que l'état gazeux à des températures inférieures à la température critique (qui devient liquide par compression isotherme) est appelé **vapeur sèche** d'où le vocabulaire changement d'état (ou transition de phase) **liquide-vapeur**.

Dans le langage courant, on dit le gaz oxygène, le gaz azote et la vapeur d'eau. La vapeur sèche jusqu'à sa limite où elle atteint la pression de vapeur saturante (elle est alors appelée **vapeur saturante**) obéit aux mêmes équations d'état que les gaz, en particulier à pressions suffisamment faibles l'équation d'état des gaz parfaits est adaptée. Lorsque la pression d'un liquide est celle de la vapeur saturante, il est appelé **liquide saturant**.

A l'intérieur de la courbe de saturation, nous avons, à la pression de vapeur saturante, un " mélange " de liquide saturant et de vapeur saturante que nous appelons **vapeur humide**. Liquide saturant et vapeur saturante pris seuls obéissent, en un point donné, aux équations d'état du liquide ou de la vapeur sèche dont ils sont la limite ; par contre, la **vapeur humide** a un comportement tout à fait différent et l'équation d'état est $P=P(T)$

Applications du changement d'état liquide-vapeur

L'étude des machines thermiques nous montrera l'importance du changement d'état liquide-vapeur.

Dans ce paragraphe, nous citerons :

- la condensation de l'eau sur les parois froides et la migration de l'humidité,
- les phénomènes de séchage,
- le stockage des fluides,
- l'exploitation des retards aux changements de phase pour la visualisation des trajectoires des particules, retard à la condensation dans le cas des chambres de Wilson, retard à l'ébullition pour les chambres à bulle.

3-Equilibre liquide-solide, équilibre solide-gaz

Les phénomènes de transitions de phase liquide-solide et solide-gaz sont analogues à ceux que nous avons étudiés pour la transition liquide-vapeur.

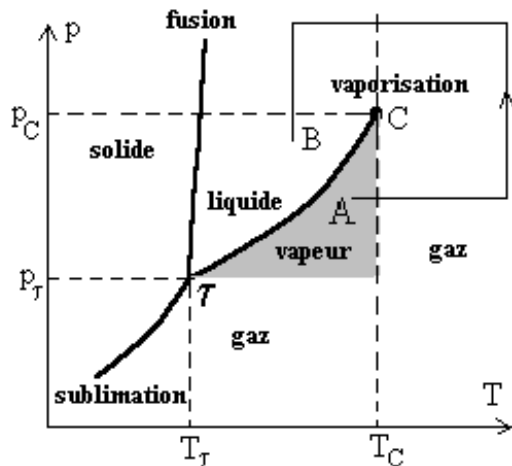
Cependant, pour ces équilibres, il n'y a pas de point critique.

Le phénomène de fusion est courant, celui de sublimation moins car la pression doit être inférieure à celle du point triple.

Dans les conditions ordinaires, nous citerons,

- l'odeur des cristaux de naphthalène,
- dans un tube à essais modérément chauffé, on observe la coexistence de cristaux d'iode et de vapeurs violettes d'iode.

Courbes de sublimation, de fusion, de vaporisation. Point triple



Dans un diagramme T, p traçons les trois courbes d'équilibre solide-gaz ou courbe de sublimation, liquide-vapeur ou courbe de vaporisation, liquide-solide ou courbe de fusion.

Ces trois courbes se coupent nécessairement

en un même point appelé **point triple τ** .

Au point triple, il y a coexistence des trois phases solide, liquide et gazeuse. Si nous faisons varier soit la pression, soit la température soient ces deux paramètres à partir du point triple, il y a disparition d'une ou deux phases.

La sublimation ne peut se produire pour des pressions supérieures à celle du point triple. La courbe de fusion est toujours très proche de la verticale, généralement de pente positive. Dans le cas de l'eau, elle est négative ce qui explique l'expérience amusante du " regel de l'eau ".

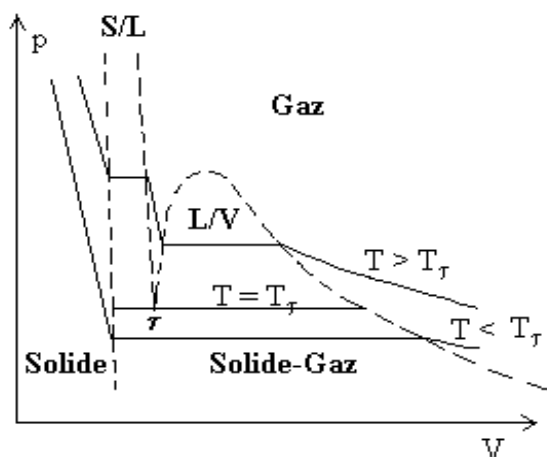
La courbe de vaporisation est limitée par le point critique C et le point triple τ .

Enfin, au risque de nous répéter, nous croyons important d'insister :
 - les phénomènes de transitions de phase sont nettement marqués visuellement (formation de bulles dans un liquide ou d'un solide, d'un liquide à la surface d'un solide ou dans une vapeur) et accompagnés de " discontinuités " des propriétés physiques pour des températures inférieures à la température critique,
 - si nous considérons la transformation AB représentée sur la figure ci-dessus, nous passons par les états vapeur, gaz et liquide sans phénomène visuel fortement marqué.

Il y a continuité de l'état gazeux et de l'état liquide, ces deux phases appartiennent à un même état appelé fluide et diffèrent par une plus ou moins grande densité des molécules.

Il ne faut donc pas s'étonner que les liquides obéissent à des équations d'état de même type que les gaz.

La figure ci-contre représente les transitions de phase solide, liquide et gaz dans un diagramme p, V .



DEUXIEME PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

Le 1er principe nous aide à comptabiliser la balance énergétique pour un processus particulier (input d'énergie, chaleur libérée, travail réalisé, etc...). Sa principale limitation est qu'il ne peut pas prédire la direction du processus étudié, c'est-à-dire, si en réalité, un tel processus peut effectivement avoir lieu. La réponse est fournie par le 2ème principe de thermodynamique.

Dans ce chapitre, nous examinerons deux nouvelles fonctions thermodynamiques - l'entropie (S) et l'énergie libre de Gibbs dont les variations fourniront le critère nécessaire pour prédire la direction de n'importe quel processus.

Le second principe rend compte du fait bien connu que tout changement spontané d'un système, c.à.d., sans intervention d'une action extérieure, se fait dans une direction privilégiée en tendant vers un état d'équilibre thermodynamique qui est fonction des conditions imposées au système. Un processus où il n'y a plus aucune tendance manifeste dans une direction ou l'autre est dit "balancé", c.à.d., réversible. Au contraire, un processus spontané est irréversible. Il s'ensuit que le 2ème principe concerne plus particulièrement le phénomène d'irréversibilité. Le fait marquant pour n'importe quel processus spontané est que le processus inverse ne peut jamais avoir lieu spontanément (sans intervention extérieure).

Ainsi, Si la glace fond à 20°C (p : 1 atm) mais l'eau à la même température ne se changera pas spontanément en glace. Pourquoi? Le 1er principe n'interdit cependant aucune des 2 directions car pour chacune de ces transformations, l'énergie totale (dite de l'univers: (système + environnement) est conservée. En examinant de nombreuses réactions spontanées, on constate que ces processus ont lieu dans une direction privilégiée malgré que ΔU (ou ΔH) soit nul, négatif ou positif pour la transformation. Il en est de même si on considère séparément la chaleur ou le travail. Ces quantités peuvent être nulles, négatives ou positives.

L'analyse déductive des faits naturels suggère cependant que le critère de spontanéité doit être une fonction d'état du système, c.à.d., que la mesure de la capacité de changement d'un système doit dépendre uniquement des propriétés du système (état initial et état final). En outre, si on analyse différentes espèces de travail (Ex. : pdV , Fdx ...), on constate que les expressions des quantités d'énergie échangées se présentent toutes sous forme d'un produit de deux facteurs. L'un est la grandeur de la force qui provoque l'échange, c'est le facteur d'intensité ou grandeur intensive (Ex. : pression p, force F,..); l'autre est la quantité d'une grandeur effectivement échangée, c'est le facteur de capacité ou grandeur extensive dont la valeur est additive (Ex. : volume V, distance x...). Or, si on examine un échange de chaleur, le facteur d'intensité est la température car la chaleur passe d'un corps chaud vers un corps froid quelle que soit la quantité de chaleur emmagasinée dans chacun d'eux et l'énergie de chaleur doit pouvoir se mettre sous la forme :

$$dq = T \times \text{facteur de capacité}$$

Le facteur dq/T nous fournit le critère désiré pour prévoir la spontanéité dans les transformations de la matière. D'ailleurs, rappelons que l'étude du cycle de Carnot effectué réversiblement par un gaz parfait permet également d'arriver à la fonction q/T , ceci d'après : (cas du moteur thermique) :

$$\text{Le rendement : } \eta = \frac{W_{\text{utile}}}{q_2_{\text{reçu}}} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

où q_1 représente la chaleur absorbée qui est possible de convertir en travail. Ceci entraîne :

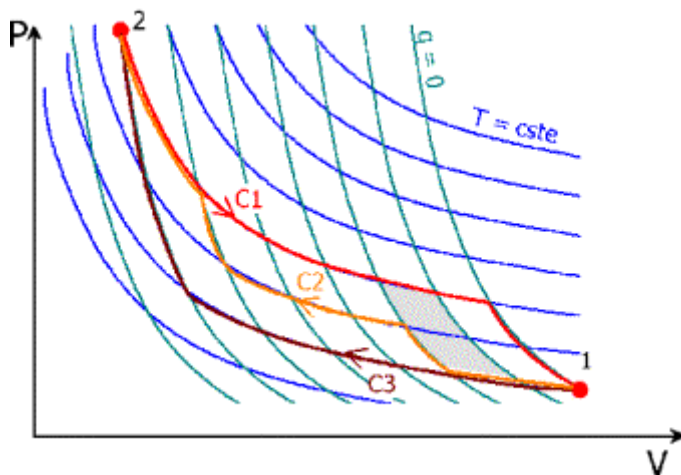
$$\sum \frac{q_{reversible}}{T} = 0$$

N.B :

Aucun moteur thermique ne peut être plus efficace que ce qui est spécifié par

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

L'efficacité maximum est atteinte pour un cycle réversible et tend vers 1 si $T_1 \ll T_2$.
N'importe quel cycle thermodynamique peut se décomposer en un certain nombre de cycles de Carnot réversibles :



et à la limite, on peut remplacer la somme de termes finis par une Intégration, soit :

$$\sum_{n \xrightarrow{\Delta T \rightarrow 0} \infty} \frac{q_{reversible}}{T} = \oint_{\text{cyclether mod ynamiqu}} \frac{dq_{reversible}}{T} = 0$$

Ou bien d'après la figure précédente : On remarque que pour faire passer réversiblement une substance (par exemple le gaz contenu dans le cylindre de la machine de Carnot) d'un point A quelconque à un point B quelconque, une infinité de trajectoires est possible, mais que toutes peuvent être décrites à la limite comme une succession d'étapes infinitésimales réversibles, isothermes ou adiabatiques. On montre alors que quel que soit la trajectoire suivie, on a :

$$\int_{C_1} \frac{\partial q_{rev}}{T} = \int_{C_2} \frac{\partial q_{rev}}{T} = \int_{C_3} \frac{\partial q_{rev}}{T}$$

L'annulation d'une intégrale relative à un cycle indique que

$$\frac{dq_{rev}}{T} \text{ une différentielle exacte.}$$

Comme le critère pour une fonction d'état est $\oint d(\text{fonction}) = 0$, il s'ensuit que

$$\frac{dq_{rev}}{T} = ds$$

C'est Clausius qui a définie cette fonction d'état et la nomme ENTROPIE.

Pour les transformations irréversible, il démontre que :

$$\frac{dq_{irrev}}{T} < ds$$

II. 2 .A. Définition thermodynamique de l'entropie

Pour une variation macroscopique telle que l'expansion isothermique réversible d'un gaz idéal :

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

En d'autres mots, l'augmentation d'entropie d'un système lors d'un processus réversible est donnée par la chaleur absorbée, divisée par la température à laquelle se produit le processus. Cette définition s'applique seulement à un processus réversible d'où l'inclusion de la notation "rev". Si l'expansion du gaz était irréversible, alors le travail effectué par le gaz sur son environnement est moindre, d'où également la chaleur absorbée par le gaz de son environnement.

L'**entropie** est une grandeur thermodynamique. C'est une quantité physique, mesurable, associée au degré de désordre d'un système macroscopique, ou au manque d'informations sur son état microscopique. Son unité est le joule par kelvin (J/K).

Deux définitions de l'entropie peuvent être données :

L'une est celle de la thermodynamique classique. On la doit à Rudolf Clausius dont l'œuvre s'appuyait sur celles de nombreux devanciers, dont Sadi Carnot.

L'autre est celle de la physique statistique. Elle a été proposée audacieusement par Ludwig Boltzmann.

L'entropie est l'une des grandeurs les plus fondamentales de la thermodynamique. Elle intervient dans le second principe de la thermodynamique, associé à l'intuition de la flèche du

temps. De nombreux phénomènes se produisent spontanément toujours dans un sens et sans jamais revenir à leur point de départ. Ils sont dits irréversibles.

Comme la variation d'entropie reste identique pour les 2 processus, c.à.d. :

$$\Delta S_{rev} = \Delta S_{irrev} = \Delta S_{A \rightarrow B}$$

encore

$$\text{ou } \frac{\Delta S_{rev}}{T} > \frac{\Delta S_{irrev}}{T}$$

Ceci signifie que pour une variation donnée de l'état du système, la variation d'entropie est toujours la même que le processus soit réversible ou non, mais ce n'est que dans le cas d'un processus réversible que l'on peut appliquer l'équation

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \text{ pour le calcul de cette variation d'entropie.}$$

L'entropie d'un système isolé augmente toujours au cours d'une transformation irréversible. Comme tous les phénomènes naturels sont irréversibles, il en résulte l'aphorisme de Clausius : l'énergie de l'univers est constante et son entropie croît constamment vers un maximum (à l'équilibre). Or, à l'équilibre, il n'y a plus moyen de réaliser un quelconque travail. D'où cette tendance de l'entropie vers un maximum est également exprimée sous forme du principe de la dégradation de l'énergie laquelle devient de moins en moins capable d'un travail utile, sa conversion se faisant en une forme d'énergie dégradée qui est la chaleur. A cet égard, une des équations précédente nous renseigne que, plus la température T_2 à laquelle la chaleur est emmagasinée (boiler) est faible, plus l'énergie sera dégradée car l'efficacité de conversion de la chaleur en travail diminue.

Remarque :

Dans le cas d'une pompe de chaleur (fonctionnement inverse du moteur thermique), il faut effectuer un travail pour pomper la chaleur q , de T_1 vers T_2 (avec $T_2 > T_1$), d'où

$$\frac{q_1}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Enoncé du second principe

Il existe deux formulations classiques du second principe de la thermodynamique, dont on montrera d'ailleurs qu'elles sont équivalentes :

Enoncé de Kelvin-Planck : il est impossible de réaliser un appareil décrivant un cycle qui fournirait du travail en échangeant de la chaleur avec une seule source.

Cet énoncé se réfère aux machines thermiques et stipule qu'un système ne peut transformer intégralement en travail la chaleur reçue d'une source chaude. Il faut qu'une certaine quantité de chaleur soit cédée à une source froide. Il s'ensuit que l'efficacité thermique d'une machine thermique est nécessairement inférieure à l'unité.

Énoncé de Clausius : Il est impossible de réaliser un appareil décrivant un cycle dont le seul effet serait de transférer une quantité de chaleur d'une source froide à une source chaude. Cet énoncé se réfère aux machines frigorifiques et aux pompes à chaleur et stipule qu'on ne peut réaliser une machine frigorifique sans apport de travail. Il s'ensuit que l'efficacité frigorifique, de même que l'efficacité calorifique sont nécessairement finies.

L'inégalité de Clausius

L'inégalité de Clausius est un corollaire du second principe qui s'exprime comme suit. Pour tout système fermé à température uniforme décrivant un cycle,

$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ où δQ est la quantité de chaleur reçue sur un élément de cycle, et T la température du système à l'état correspondant.

On désigne par le symbole S la fonction dont la différentielle

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév}}$$

Prédiction de la direction d'un processus

Avec le 2^{ème} principe, nous avons la possibilité de prédire si une réaction chimique ou biologique peut avoir lieu de l'état initial vers l'état final. Comme l'univers est le plus grand des systèmes isolés, il faut nécessairement pour le critère d'équilibre et de spontanéité

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{syst.}} + \Delta S_{\text{environnement.}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = 0 \text{ (Réversible (Equilibre) L'entropie est maximum)}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} > 0 \text{ (Irréversible : changement spontané possible de l'état initial vers l'état final)}$$

Remarque :

La formation du glucose à partir de CO_2 et H_2O entraîne une diminution du ΔS_{univ} ($= - 2308 \text{ cal/deg.}$) c.à.d. que spontanément la réaction étudiée ne pourrait avoir lieu. Cependant, la photosynthèse via l'énergie solaire a pour effet de contrebalancer cette diminution d'entropie de manière à ce que cette synthèse puisse se produire.

Quelques conséquences du deuxième principe :

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter

L'entropie étant une fonction d'état, ses variations ne dépendent pas du chemin suivi

Le second principe distingue travail et échange thermique : en effet, un transfert thermique réversible provoque une variation d'entropie (terme d'échange non nul, terme de création nul), tandis qu'un travail réversible laisse l'entropie inchangée

DIAGRAMMES THERMODYNAMIQUES

Les deux principes de la thermodynamique ont tout d'abord été utilisés pour étudier les relations existant entre les diverses grandeurs caractérisant l'état d'un fluide (p , T , v , h , s). Les deux principes permettent d'établir des relations entre ces différentes grandeurs, et d'exprimer en particulier les variations de h et de s en fonction de propriétés mesurables.

Pour en savoir plus : Calcul des propriétés thermodynamiques
Citons par exemple l'enthalpie d'un corps pur :

$$dh = c_p dT + \left(v - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot T \right) \cdot dp$$

$$ds = c_p \cdot \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot dp$$

h et s étant des fonctions d'état, on peut calculer leurs variations sur n'importe quelle trajectoire. Par exemple, pour calculer la variation de h et s entre l'état 1 défini par T_1 , p_1 et l'état 2 défini par T_2 , P_2 , on peut tout d'abord intégrer à pression constante de T_1, p_1 à T_2, P_1 , puis à température constante de T_2, p_1 à T_2, P_2 .

$$\Delta h_{12} = \int_1^2 c_{p1} \cdot dT + \int_1^2 \left(v - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot T_2 \right) \cdot dp$$

$$\Delta s = \int_1^2 c_{p1} \cdot \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot dp$$

On voit qu'il suffit de connaître les variations de la capacité thermique c_p , du volume spécifique v en fonction de T et p pour pouvoir calculer ces intégrales. Or c_p et v sont des grandeurs mesurables et maintenant connues pour de nombreux corps. Cependant, les lois $v(T,p)$ et $c_p(T,p)$ peuvent être complexes, ce qui rend l'intégration analytique lourde et parfois impossible. Les thermochimistes présentent donc ces fonctions sous forme de diagrammes, de tables et plus récemment de logiciels.

L'intérêt des diagrammes est qu'ils permettent de tracer approximativement les évolutions des fluides qui travaillent dans les machines :

- Evolution isobare dans un échangeur de chaleur,
- Evolution isentropique dans les compresseurs et les turbines de détente,
- Evolution isenthalpique dans les conduites, vannes ou restrictions.

Le terme approximativement provient de deux choses. Tout d'abord, les diagrammes représentent des fonctions d'état, qui ont été calculées sur des chemins d'intégration réversibles. Le problème ne vient pas du chemin d'intégration (la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi), mais du système représenté : une masse de fluide en équilibre, c'est-à-dire ne présentant aucun gradient, aussi petit soit-il, de température, de pression et de composition. Cette condition est remplie approximativement aux points d'entrée et de sortie des composants (échangeur, pompe, réacteur chimique), mais en aucun cas à l'intérieur de ceux-ci.

D'autre part, les associations citées ci-dessus entre composants et évolution correspondent à une modélisation et une idéalisation des phénomènes réels. Par exemple, les échangeurs présentent toujours des pertes de charges, et l'évolution du fluide n'est donc pas rigoureusement isobare. Bien que cette chute de pression puisse être représentée sur un

diagramme, seuls les points d'entrée et de sortie seront parfaitement définis. Il est clair qu'entre les deux, l'évolution réelle peut être complètement différente de celle représentée sur le diagramme.

Cependant, puisque seules les propriétés des points d'entrée et de sortie apparaissent dans les deux principes de la thermodynamique appliqués aux systèmes ouverts, cette représentation est en principe suffisante.

Tous les diagrammes ont comme caractéristiques :

Une courbe de saturation en cloche qui délimite les domaines liquide/liquide-vapeur/vapeur,

Pour les corps purs, les isobares et les isothermes sont confondus dans la zone diphasique,

Lorsque la zone liquide n'est pas représentée, on peut en général supposer que les propriétés du liquide ne dépendent que de la température. Par suite, les propriétés d'un liquide à T, p seront sensiblement égales à celles du liquide saturé à T : par exemple, $h_l(T, p) = h'(T)$

A l'intérieur de la zone diphasique, toutes propriétés intensives y vérifient la règle dite du levier :

$y = y'' x + y' (1-x)$, avec $y = h, s$ ou v , et x étant le titre de vapeur dans le mélange : $x = m''/(m'+m'')$.

Le diagramme T, s

Il est surtout utilisé à des fins pédagogiques puisque sur un tel diagramme, le cycle de Carnot est simplement représenté par un rectangle. Il peut également être utile lorsque l'on cherche à concevoir un procédé (voir application aux machines thermiques). La figure suivante présente le diagramme T, s de l'eau et quelques évolutions caractéristiques. On remarquera que toute la zone liquide est quasi confondue avec la courbe de saturation.

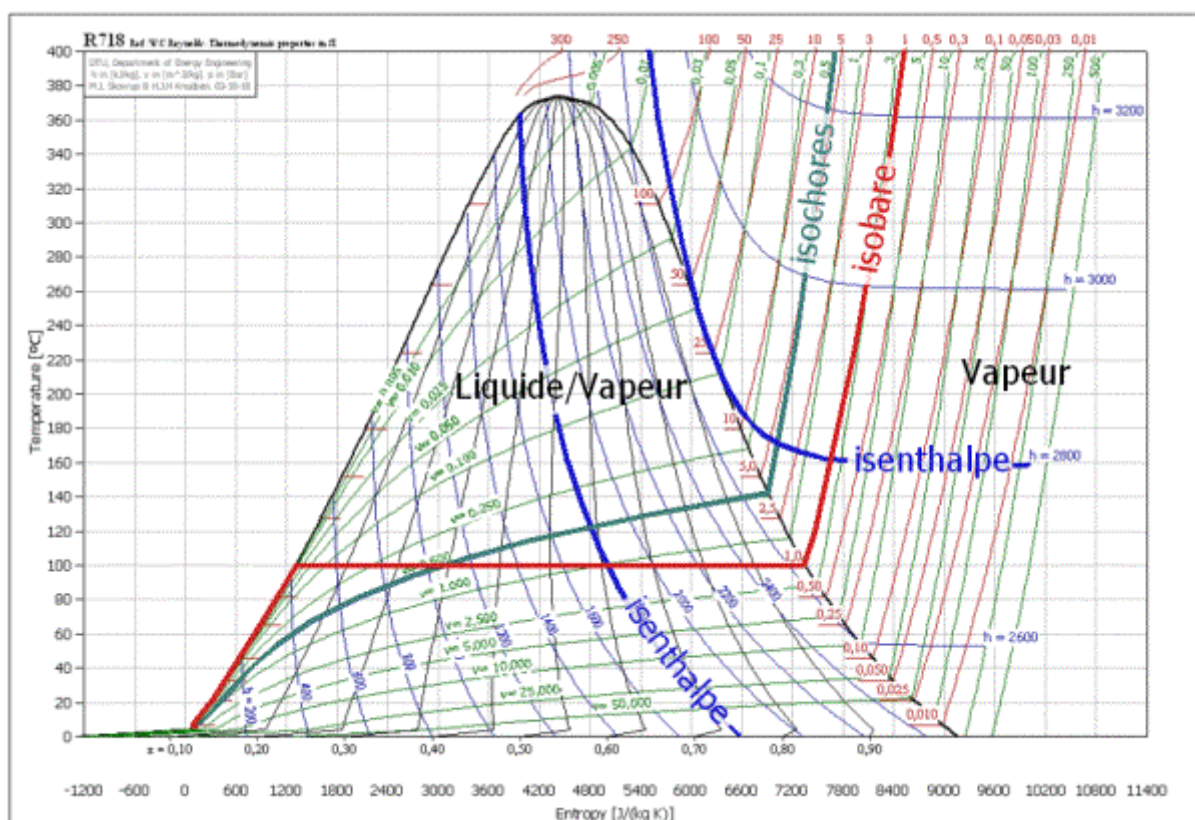


Diagramme T S de l'eau

Les isenthalpes correspondent à une évolution à enthalpie constante, dans un détendeur, ou une vanne. Les isobares correspondent à des évolutions à pression constante, qui sont

réalisées en première approximation dans un échangeur. Les isochores permettent de déterminer le volume spécifique du fluide, paramètre essentiel pour le calcul des débits volumiques circulant dans les machines. Les isentropes et isothermes sont représentées respectivement par des verticales et des horizontales.

Le diagramme $\ln P, h$

Ce diagramme est appelé également diagramme de Mollier des frigoristes. Il est surtout utilisé pour l'étude des cycles de réfrigération. La zone liquide, à gauche de la courbe de saturation est souvent ignorée (c'est le cas ici). Dans ce cas, on suppose que les propriétés du liquide sont sensiblement égales à celles du liquide saturé de même température. Remarquons également la forme particulière des isothermes dans cette zone qui sont sensiblement des verticales. Ceci a pour conséquence que la moindre variation de volume appliquée à un liquide saturé engendrera d'énormes variations de pression. En effet, effectuons l'expérience suivante, qui consiste à comprimer isothermiquement un fluide. On part par exemple du point 50°C et 0,5 bars (limite de l'isotherme représentée, en bas à droite). Le volume diminuant, la pression du gaz augmente (B), puis atteint la pression de saturation $p = p_{\text{sat}}(50^\circ\text{C}) = 20,0$ bars (C). A cet instant, les premières gouttes de liquide apparaissent. Le volume diminue alors à pression et température constante dans toute la zone diphasique (D). Cette évolution isobare/isotherme se prolonge tant qu'il y reste de la vapeur (E). Lorsqu'il n'y a plus que du liquide, la moindre variation de volume engendrera d'énormes variations de pression (isothermes quasi-verticales dans la zone liquide).

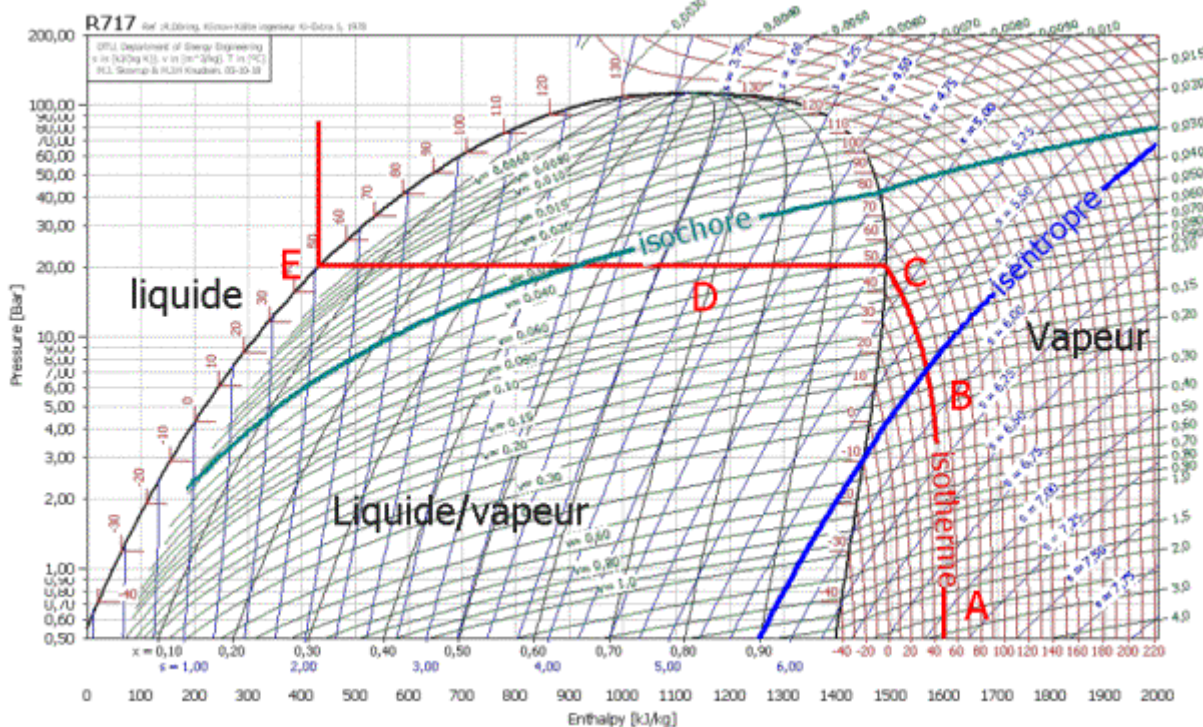


Diagramme $\ln P, h$ de l'ammoniac

Le diagramme h, s

Appelé également diagramme de Mollier des motoristes, il est utilisé principalement pour l'étude des cycles moteur à vapeur. Comme pour le diagramme T, s , la zone liquide est quasi

confondue avec la courbe de bulle (liquide saturé), de sorte que celle-ci n'est en principe pas représentée.

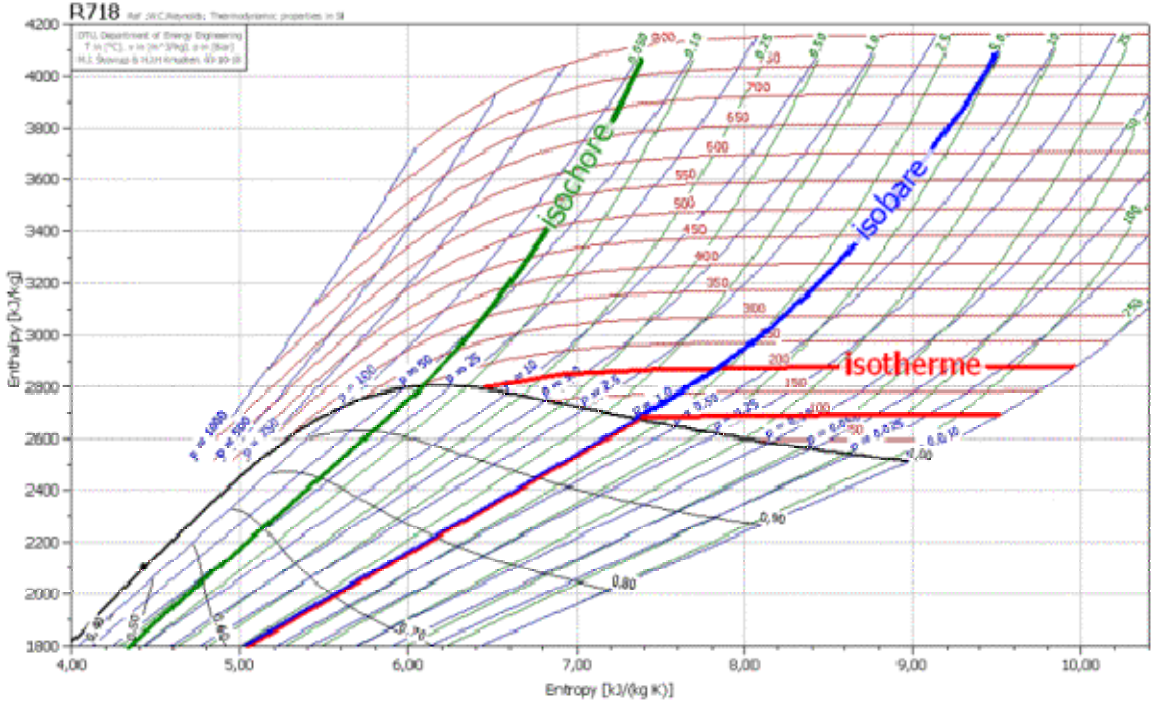


Diagramme h,s de l'eau

changements de phase

