

rappels et compléments de thermodynamique

I) L'ÉNERGIE INTERNE ET LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE :1) Energie interne, énergie mécanique :

définition : si, pour un système thermodynamique, $E_{p,int}$ est l'énergie potentielle correspondant aux interactions entre les constituants du système entre eux et K^* est l'énergie cinétique barycentrique ou microscopique, alors : l'énergie interne U du système est :

$$U = K^* + E_{p,int}$$

définition : si, pour un système thermodynamique, $E_{p,ext}$ est l'énergie potentielle correspondant aux interactions entre les constituants du système et l'extérieur et K_{macro} est l'énergie cinétique d'ensemble ou macroscopique, alors : l'énergie mécanique E du système est :

$$E = K_{macro} + E_{p,ext}$$

2) Premier principe :

pour tout système thermodynamique :

1) l'énergie interne U , somme de l'énergie potentielle $E_{p,int}$ correspondant aux interactions entre les constituants du système entre eux et de l'énergie cinétique barycentrique K^* , est une grandeur extensive : si Σ_1 et Σ_2 sont deux systèmes thermodynamiques disjoints, alors :

$$U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$$

2) si un système thermodynamique passe :

- d'un état 1, où : * son énergie interne est U_1
- * son énergie mécanique est E_1
- à un état 2, où : * son énergie interne est U_2
- * son énergie mécanique est E_2

alors, s'il reçoit au cours de la transformation :

- * le travail W
- * et le transfert thermique (ou encore la chaleur) Q

on a :

$W + Q = (E_2 + U_2) - (E_1 + U_1)$

3) l'énergie interne U est une fonction d'état, c'est-à-dire que, lorsque le système thermodynamique est dans un état d'équilibre thermodynamique, elle ne dépend que d'un petit nombre de paramètres, appelés paramètres d'état, caractérisant le système

3) Conséquences :

conséquence fondamentale :

la variation d'énergie interne subie par un système thermodynamique pour passer d'un état initial donné à un état final donné ne dépend que de cet état initial et de cet état final et non du chemin suivi pour aller de l'état initial à l'état final ; on peut donc la calculer en imaginant n'importe quel chemin allant de l'état initial à l'état final.

ATTENTION : ceci est FAUX en général pour le travail seul reçu par le système ou le transfert thermique seul reçu par le système !

4) Transformation quasi statique :

définition : une transformation est quasi statique si, et seulement si tout état intermédiaire du fluide est infiniment proche d'un état d'équilibre thermodynamique. cela a pour conséquence que l'on peut définir la pression P du fluide dans tout état intermédiaire comme étant la valeur de la pression uniforme dans le fluide se trouvant dans l'état d'équilibre infiniment voisin

conséquence : une transformation quasi statique est nécessairement infiniment lente

5) Transformation mécaniquement réversible :

définition : une transformation est mécaniquement réversible si, et seulement si, tout au long de l'évolution, la pression extérieure P_{ext} est égale à la pression P du fluide

6) Travail des forces de pression :

théorème :

$$\text{transformation quelconque : } W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} . dV$$

$$\text{transformation quasistatique mécaniquement réversible : } W = - \int_{V_i}^{V_f} P . dV$$

7) Définitions complémentaires :

définition : l'enthalpie H d'un système thermodynamique dont l'énergie interne est U , le volume V et la pression P , est:

$$H = U + P.V$$

II) ÉTUDE DES FLUIDES :

1) Description d'un système fermé constitué d'un fluide :

un système fluide fermé peut être décrit par deux paramètres d'état : (T,V) ou (T,P) ou (P,V)

2) Capacités thermiques :

définition : la capacité thermique à volume constant d'un système thermodynamique quelconque, d'énergie interne U, descriptible par les paramètres d'état T et V est :

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

définition : la capacité thermique à pression constante d'un système thermodynamique quelconque, d'enthalpie H, descriptible par les paramètres d'état T et P est :

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

3) Etude particulière des gaz parfaits :

lois de Joule (vérifiées par tous les gaz parfaits) :

première loi de Joule : un gaz suit la première loi de Joule si, et seulement si son énergie interne ne dépend que de la température

deuxième loi de Joule : un gaz suit la deuxième loi de Joule si, et seulement si son enthalpie ne dépend que de la température

relation de Mayer :

$C_P - C_V = R$ où C_P et C_V sont les capacités calorifiques molaires (respectivement à pression constante et à volume constant)

4) expression de δQ_{qs} , δW_{qs} , dU , dH à l'aide des coefficients calorimétriques pour un gaz parfait:

	expression à l'aide des variables T,V	expression à l'aide des variables T,P	expression à l'aide des variables P,V
transformation quasistatique mécaniquement réversible	$\delta Q = c_V.dT + P.dV$	$\delta Q = c_P.dT - V.dP$	$\delta Q = 1/(\gamma-1).(\gamma P.dV + V.dP)$
transformation quasistatique mécaniquement réversible	$\delta W = -P.dV$	$\delta W = -nRdT + V.dP$	$\delta W = -P.dV$
transformation quelconque	$dU = c_V.dT$	$dU = c_V.dT$	$dU = 1/(\gamma-1).d(P.V)$
transformation quelconque	$dH = c_P.dT$	$dH = c_P.dT$	$dH = \gamma/(\gamma-1).d(P.V)$

transformation adiabatique quasistatique d'un gaz parfait :

équation différentielle :
$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

équation intégrale (loi de Laplace, valable dans le cas où γ est une constante) :

$$P.V^\gamma = \text{constante}$$

5) Propriétés thermoélastiques d'un fluide :

définitions :

coefficient de dilatabilité isobare : $\alpha = 1/V.(\partial V / \partial T)_P$

coefficient de variation de pression isochore : $\beta = 1/P.(\partial P / \partial T)_V$

coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = -1/V.(\partial V / \partial P)_T$

définition : on appelle équation d'état une équation liant différentes variables d'état décrivant un système thermodynamique

théorème : $\alpha = \beta.\chi_T.P$

remarque : généralisation à un système décrit par un nombre quelconque de variables reliées par une équation d'état

6) Remarque : coefficients de compressibilité isotherme et isentropique : formule de Reech :

si: $\chi_T = -1/V \cdot (\partial V / \partial P)_T$ = coefficient de compressibilité isotherme

$\chi_S = -1/V \cdot (\partial V / \partial P)_S$ = coefficient de compressibilité adiabatique

alors: $\chi_T / \chi_S = \gamma$ (formule de Reech)

III) L'ENTROPIE ET LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE :

1) Transformation réversible, transformation irréversible :

définition : une transformation est réversible si, et seulement si elle est quasi statique et qu'il est possible d'en inverser le sens, en passant exactement par les mêmes états intermédiaires, par une modification infinitésimale des contraintes extérieures imposées au système au cours de son évolution

définition : une transformation est irréversible si, et seulement si elle n'est pas réversible

1) Entropie, second principe :

tout système thermodynamique est caractérisé par une fonction d'état S appelée entropie.

* l'entropie est une grandeur extensive

* lorsqu'un système calorifugé est le siège de transformations irréversibles, son entropie augmente. Le système est en équilibre lorsque, compte tenu des contraintes imposées au système, le maximum de l'entropie est atteint

* l'entropie étant une fonction d'état (ou un paramètre d'état), elle est caractérisée, pour un système en équilibre thermodynamique, par un petit nombre de paramètres d'état

conséquence : l'évolution d'un système fermé et calorifugé se fait à entropie constante si, et seulement si l'évolution de ce système est réversible

2) Lien entre U et S :

définitions : température thermodynamique T_{th} : $T_{th} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$

pression thermodynamique P_{th} : $P_{th} = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$

théorème : $T_{th} = T$; $P_{th} = P$ (où T et P sont les températures et pression cinétiques définies à partir du modèle cinétique du gaz parfait)

conséquence fondamentale : identité thermodynamique :

$$\begin{aligned} dU &= T.dS - P.dV \\ T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \end{aligned}$$

de même :

$$\begin{aligned} dH &= T.dS + V.dP \\ T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \end{aligned}$$

3) Relation fondamentale pour le calcul des variations d'entropie :

a) si l'on a une transformation réversible faisant passer un système de l'état 1 à l'état 2, la variation d'entropie du système au cours de cette transformation est:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

ou, de façon infinitésimale : $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$

b) si l'on a une transformation irréversible faisant passer un système de l'état 1 à l'état 2, la variation d'entropie du système peut être calculée, puisque l'entropie S du système est une fonction d'état du système, le long de n'importe quel chemin allant de l'état 1 à l'état 2, en particulier le long d'un chemin réversible ; donc: on imagine un chemin réversible allant de l'état 1 à l'état 2, et l'on a alors:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

théorème : une transformation est adiabatique et réversible si, et seulement si elle est isentropique

4) Source de chaleur ou thermostat :

définition : on appelle thermostat ou source de chaleur un système fermé, n'échangeant aucun travail et qui peut fournir ou recevoir de la chaleur sans que sa température change ; un thermostat est donc entièrement défini par sa température

théorème : $\Delta S_{\text{thermostat}} = \frac{Q_{\text{reçue par le thermostat}}}{T_{\text{thermostat}}}$

théorème : si un système thermodynamique reçoit un transfert thermique Q de la part d'un seul thermostat, alors :

$$\Delta S_{\text{thermostat}} = \frac{-Q}{T_{\text{thermostat}}}$$

5) Entropie échangée, entropie créée, bilans d'entropie :

a) étude d'une transformation infinitésimale monotherme, c'est-à-dire au cours de laquelle le système est en contact avec une seule source de chaleur, de température T_S :

définitions : si, au cours de cette évolution infinitésimale monotherme, le système subit la variation infinitésimale d'entropie dS et reçoit le transfert thermique δQ de la part de la source de chaleur de température T_S , alors :

- l'entropie δS_e échangée par le système est : $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_S}$
- l'entropie δS_c créée par le système est définie par : $dS = \delta S_e + \delta S_c$

théorème : l'entropie créée est toujours positive ou nulle

b) généralisation : étude d'une transformation non infinitésimale polytherme, c'est-à-dire au cours de laquelle le système est en contact successivement avec plusieurs sources de chaleur, de température T_S ou T_{Si} :

définitions : si, au cours de cette évolution non infinitésimale polytherme, le système subit la variation d'entropie ΔS et reçoit le transfert thermique Q de la part de la source de chaleur de température T_S , alors :

l'entropie S_e échangée par le système est : $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_S}$ (ou $S_e = \sum \frac{Q_i}{T_{Si}}$)

l'entropie S_c créée par le système est définie par : $\Delta S = S_e + S_c$

théorème : l'entropie créée est toujours positive ou nulle

6) Inégalité de Clausius :

a) dans une transformation où le système est en contact avec n sources de chaleur, recevant de la source qui est à la température T_i la quantité de chaleur Q_i , on a l'inégalité :

$$\Delta S \geq \sum_i (Q_i/T_i)$$

l'inégalité devient une égalité si, et seulement si la transformation est réversible

b) lorsqu'un système décrit un cycle en étant en contact, successivement, avec n sources de chaleur, recevant de la source qui est à la température T_i la quantité de chaleur Q_i , on a l'inégalité :

$$\sum_i Q_i/T_i \leq 0$$

l'inégalité devient une égalité si, et seulement si la transformation est réversible

généralisation : lorsqu'un système décrit un cycle en étant en contact, successivement, avec une infinité de sources de chaleur, de température T_s (variable selon la source de chaleur), on a l'inégalité: $\oint \delta Q / T_s \leq 0$

l'inégalité devient une égalité si, et seulement si la transformation est réversible

IV) MACHINES THERMIQUES :

1) Inégalité de Clausius :

a) dans une transformation où le système est en contact avec n sources de chaleur, recevant de la source qui est à la température T_i la quantité de chaleur Q_i , on a l'inégalité:

$$\Delta S \geq \sum_i (Q_i / T_i)$$

l'inégalité devient une égalité si, et seulement si la transformation est réversible

b) lorsqu'un système décrit un cycle en étant en contact, successivement, avec n sources de chaleur, recevant de la source qui est à la température T_i la quantité de chaleur Q_i , on a l'inégalité:

$$\sum_i Q_i / T_i \leq 0$$

l'inégalité devient une égalité si, et seulement si la transformation est réversible

généralisation : lorsqu'un système décrit un cycle en étant en contact, successivement, avec une infinité de sources de chaleur, de température T_s (variable selon la source de chaleur), on a l'inégalité: $\oint \delta Q / T_s \leq 0$

l'inégalité devient une égalité si, et seulement si la transformation est réversible

2) Autres énoncés du second principe de la thermodynamique :

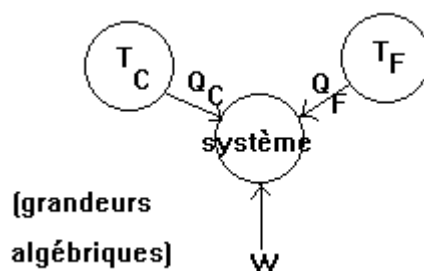
a) énoncé de Kelvin :

il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique qui produise du travail à partir d'une seule source de chaleur

b) énoncé de Clausius :

il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude

notations pour les machines cycliques dithermes :



3) Moteur ditherme :

définition : l'efficacité e d'un moteur est le rapport du travail que peut fournir le moteur au cours d'un cycle (« énergie dite valorisable ») : $|W| = -W$ à la chaleur que le système décrivant le cycle a dû effectivement recevoir de la part de la source chaude (« énergie dite coûteuse ») Q_C :

$$e = \frac{|W|}{Q_C} = -\frac{W}{Q_C}$$

définition : un cycle de Carnot est constitué par la succession de deux transformations isothermes réversibles (aux températures T_C et T_F des sources chaude et froide respectivement) séparées de deux transformations adiabatiques réversibles

théorème de Carnot :

1) l'efficacité d'un moteur thermique ditherme décrivant des cycles de Carnot (réversibles)

est : $e_{Carnot} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$ (efficacité dite de Carnot)

cette efficacité est indépendante du système thermodynamique qui évolue ; elle ne dépend que des températures des deux sources

2) l'efficacité de tout moteur thermique ditherme fonctionnant de façon irréversible est inférieure à l'efficacité du moteur de Carnot fonctionnant entre les deux mêmes sources

4) Réfrigérateur ditherme :

définition : l'efficacité e d'un réfrigérateur est le rapport de la chaleur que le réfrigérateur peut enlever à la source froide au cours d'un cycle (« énergie dite valorisable ») : Q_F au travail que le système décrivant le cycle a dû effectivement recevoir (« énergie dite coûteuse ») W :

$$e = \frac{Q_F}{W}$$

théorème :

1) l'efficacité d'un réfrigérateur thermique ditherme réversible est : $e_{Carnot} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$

(efficacité dite de Carnot)

cette efficacité est indépendante du système thermodynamique qui évolue ; elle ne dépend que des températures des deux sources

2) l'efficacité de tout réfrigérateur ditherme fonctionnant de façon irréversible est inférieure à l'efficacité du réfrigérateur ditherme réversible fonctionnant entre les deux mêmes sources

5) Pompe à chaleur ditherme :

définition : l'efficacité e d'une pompe à chaleur ditherme est le rapport de la chaleur que la pompe à chaleur peut fournir à la source chaude au cours d'un cycle (« énergie dite valorisable ») : Q_C au travail que le système décrivant le cycle a dû effectivement recevoir (

« énergie dite coûteuse ») W :

$$e = \frac{|Q_C|}{W} = -\frac{Q_C}{W}$$

théorème :

1) l'efficacité d'une pompe à chaleur ditherme réversible est :

$$e_{Carnot} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

(efficacité dite de Carnot)

cette efficacité est indépendante du système thermodynamique qui évolue ; elle ne dépend que des températures des deux sources

2) l'efficacité de toute pompe à chaleur ditherme fonctionnant de façon irréversible est inférieure à l'efficacité de la pompe à chaleur ditherme réversible fonctionnant entre les deux mêmes sources