

**Polycopié de Cours
de Thermodynamique 2. SMP/S₃**

WWW.TALIB24.COM

Chapitre 1 : Concepts de Bases. Principes de la thermodynamique.

Chapitre 2 : Fonctions thermodynamiques (Energie libre, Enthalpie libre, relations de Maxwell, Applications aux systèmes bivariants)

Chapitre 3 : Changements d'état des corps purs. Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur

Chapitre 4 : Etudes des machines thermiques motrices et réceptrices.

Chapitre 5 : Théorie cinétique des gaz.

Chapitre 1 : Rappels. Concepts de bases

La thermodynamique correspond à l'étude de la dynamique des systèmes thermomécaniques, c'est à dire à l'étude d'un système au cours de son évolution en fonction des échanges d'énergie ~~mécaniques~~ (travail) et thermiques (chaleur) avec le milieu extérieur au système.

I-1 Rappels : Concepts de bases.

I-1-1 Systèmes thermodynamiques

Un système est un corps ou ensemble de corps délimité par une frontière qui le sépare du milieu extérieur. Les ~~échanges d'énergie~~ se font au travers de cette frontière (surface délimitant le système).

I-1-2 Système ouvert ou fermé

Un système est dit fermé si son enveloppe interdit tout transfert ou échange de matière avec l'extérieur. Les échanges d'énergie avec l'extérieur sont toutefois possibles.

Un système ouvert échange de la matière avec le milieu extérieur

Distinction entre travail et chaleur.

Le travail est un transfert d'énergie qui provient du déplacement du point d'application d'une force exercée par le milieu extérieur sur le système thermodynamique.

La chaleur est un transfert d'énergie qui ne découle pas du déplacement du point d'application d'une force.

Frontière adiabatique, frontière diatherme.

La frontière d'un système est dite adiabatique lorsqu'elle interdit les échanges de chaleur entre le système et le milieu extérieur, diatherme lorsqu'elle laisse passer la chaleur.

Système isolé : Pas d'échange d'énergie, ni de chaleur avec l'extérieur

3

I-1-3 Variables d'état

Décrire l'état d'un système macroscopique, c'est définir le nombre suffisant de paramètres mesurables pour rendre compte de façon unique et minimale ce macro état donné. Ces paramètres sont appelés variables d'état. La température, la pression, le volume et la quantité de matière sont les variables d'état les plus couramment nécessaires.

les variables intensives

Ce sont des grandeurs indépendantes de l'étendue du système et donc de sa masse. Exemple : température, pression, vitesse, potentiel, fraction massique ou molaire etc ...

les variables extensives

Ce sont des grandeurs proportionnelles à l'étendue du système. Exemple : la masse, le volume, la capacité calorifique, les énergies etc...

4

I-1-4 Fonctions d'état

Une fonction d'état est une propriété du système thermodynamique admettant une **différentielle totale** et sa variation lors d'une transformation ne dépend que de **l'état initial** et **l'état final** du système. Exemple U, H, S, F, ...

I-1-5 Equation d'état

Un ensemble complet de paramètres thermodynamiques est suffisant pour définir l'état du système. Les **équations d'état** sont les relations qui existent entre ces paramètres. $F(P, V, T, n) = 0$

Etat d'équilibre d'un système

Un système est en équilibre thermodynamique s'il est isolé et que toutes les grandeurs qui le caractérisent demeurent **constante** au cours du temps.

5

I-1-6 Transformations d'un système

Un système peut subir des transformations qui l'amènent d'un état initial caractérisé par des variables d'état (P_i, V_i, T_i, \dots) à un autre état final caractérisé par d'autres variables d'état (P_f, V_f, T_f, \dots).

Une transformation **réversible** est constituée d'une suite d'états d'équilibre thermodynamique infiniment proches les uns des autres. Dans le cas contraire, elle est **irréversible**

Ces transformations peuvent être de différents types : isothermes, isochores, isobares, adiabatiques...

6

Energie interne d'un système fermé

C'est la somme des énergies cinétique et potentielle des molécules à une échelle microscopique. Vu le nombre important de molécules qui composent le système, il est donc impossible qu'on puisse la mesurer. On peut l'écrire sous la forme

$$U = E_{c\text{micro}} + E_{p\text{micro}}$$

L'énergie interne n'est donc mesurable que si le système subit une transformation en passant d'un état initial (1) à un état final (2).

Au cours de cette transformation, la variation de l'énergie interne du système est équivalente à la somme du travail et de la chaleur échangés avec le milieu extérieur

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = W + Q$$

Cas particulier du premier principe

Dans le cas où le système, à l'échelle macroscopique, est soumis à une énergie cinétique et à une énergie potentielle, on définit **l'énergie**

mécanique macroscopique du système par : $E_m = E_c + E_p$

L'énergie totale du système est alors définie par : $E_T = U + E_c + E_p$

I-1-8 Gaz parfait, Gaz réel

Dans une gaz parfait, il n'y a pas d'interactions entre les particules contrairement au cas de gaz réel où on tient compte des forces d'interaction intermoléculaires.

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique permettant de décrire le comportement des gaz réels à basse pression.

Relations de Clapeyron:

En utilisant le fait l'énergie interne et l'entropie sont des différentielles totales

exactes : $dU = C_v dT + (l - P) dV$ et $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV$

dU et dS sont des D.T.E

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}(l - P)_V = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_v}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{l}{T}\right)_V \Rightarrow \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T^2}$$

En comparant ces deux relations, on obtient l'expression de l

Aussi, en établissant les mêmes relations avec $\delta Q = C_p dT + k dp$ on

obtient l'expression de k , d'où :

les relations de
Clapeyron

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Expression de C_v et C_p

On remplace respectivement dans l'expression de dU et de dH l et k par

leurs valeurs, on trouve

$$dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dH = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \right] dP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Donc

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

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

Application à un gaz parfait

Pour un gaz parfait d'équation

$$PV = nRT$$

$$l = P \quad k = -V \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = 0$$

Avec

$$dU = C_v dT + (l - P)dV \quad \text{et} \quad dH = C_p dT + (k + V)dP$$

$$dU = C_v dT \quad dH = C_p dT$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = l - P = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = k + V = 0$$

d'où la loi de joule pour un gaz parfait :

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

11

Relation de Mayer (relation entre C_p et C_v)

A partir de la forme $V = V(T, P)$ on a $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$

$$\text{On a} \quad \delta Q = \left[C_v + l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\text{or} \quad \delta Q = C_p dT + k dP$$

On obtient par identification, **la loi de Mayer généralisée :**

$$(C_p - C_v) = l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (C_p - C_v) = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

D'après l'identité de Reech :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

12

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad (C_p - C_v) = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$$

Sachant que pour tous les corps, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$, alors C_p reste toujours supérieur à C_v , d'où :

$$C_p - C_v > 0 \quad \text{quelque soit le système.}$$

Application au gaz parfait

$$(C_p - C_v) = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{nR}{V}\right) \left(\frac{nR}{P}\right) = nR$$

Relation de Mayer pour un gaz parfait : $C_p - C_v = nR$

13

Avec

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

Pour une transformation de gaz parfait passant de (P_1, V_1, T_1) à (P_2, V_2, T_2) , on a

$$\Delta U = \int dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$\Delta H = \int dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{\gamma (P_2 V_2 - P_1 V_1)}{\gamma - 1}$$

14

I-1-9 Les coefficients thermoélastiques

L'équation d'état d'un gaz permet de connaître les propriétés de ce gaz, mais la détermination d'une équation d'état pour un gaz donné, dans des conditions précises de température et de pression n'est pas toujours facile, pour connaître les propriétés d'un gaz on définit alors un certain nombre de coefficients appelés coefficients élastiques ou thermoélastiques.

Le coefficient de dilatation volumique isobare α

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

Ce coefficient représente la variation relative de volume résultant d'une variation de température à pression constante.

15

✓ Le coefficient de compression isochore β

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Ce coefficient représente la variation relative de pression résultant d'une variation de température à volume constant.

✓ Le coefficient de compressibilité isotherme χ_T

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

Ce coefficient représente la variation relative de volume résultant d'une variation de pression à température constante

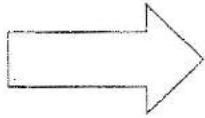
Les coefficients thermoélastiques sont liés par la relation :

$$P\beta\chi_T = \alpha$$

16

On peut déterminer l'équation d'une adiabatique réversible à partir du coefficient

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



$$\chi_T dP + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Dans le cas du gaz parfait, d'où : $\gamma = \text{Cste}$ et $\chi_T = \frac{1}{P}$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 = d[\text{Ln}(PV^\gamma)]$$

d'où la *relation de Laplace* :

$$PV^\gamma = \text{Cste}$$

17

I-1-10 Transformation polytropique

Une transformation est dite **polytropique**, si l'échange thermique est fonction d'une capacité calorifique absolue constante tout au long de la transformation.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \text{cste}$$

En fonction de (T,V) s'écrit : $\delta Q = C_v dT + l dV$

$$CdT = C_v dT + l dV \Rightarrow C = C_v + l \frac{dV}{dT} \text{ avec } l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{poly} = \frac{C - C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad \text{G.P.} \quad PV = nRT \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{poly} = \frac{C - C_v}{T} \frac{V}{nR}$$

18

Equation d'une polytropique

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_{poly} dT = \frac{C - C_v}{nR} \frac{dT}{T}$$

$$PV^{\frac{C_p - C}{C_v - C}} = Cste$$

$$PV^\sigma = Cste$$

σ exposant ou facteur polytropique de la transformation :

$$\sigma = \frac{C_p - C}{C_v - C}$$

19

Quantité de chaleur et travail échangé lors d'une transformation polytropique d'un gaz parfait

Considérons une transformation polytropique de gaz parfait passant de l'état (1) à l'état (2) définis par (P_1, V_1) et (P_2, V_2) , on a :

$$PV^\sigma = P_1 V_1^\sigma = P_2 V_2^\sigma = Cste$$

Travail échangé

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_1 V_1^\sigma \frac{dV}{V^\sigma} = - P_1 V_1^\sigma \left[\frac{V^{1-\sigma}}{1-\sigma} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1 V_1^\sigma}{\sigma - 1} (V_2^{1-\sigma} - V_1^{1-\sigma})$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\sigma - 1}$$

Quantité de chaleur échangée

$$Q = \frac{(\sigma - \gamma)}{(\gamma - 1)(\sigma - 1)} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad \frac{Q}{W} = \frac{(\sigma - \gamma)}{(\gamma - 1)}$$

20

Exercice 1 (sur 7 p^{ts}) session de rattrapage 2016

Considérons une transformation polytropique d'un gaz parfait entre un état initial i et un état final f vérifiant $PV^k = P_i V_i^k = P_f V_f^k = cte$

1) Déterminer le travail W_{poly} échangé lors de cette transformation.

2) Montrer que : $\frac{Q_{poly}}{W_{poly}} = \frac{k-\gamma}{\gamma-1}$

3) On effectue une détente polytropique de ce gaz, évaluer le signe de variation d'entropie suivant le signe de $k - \gamma$

21

I-2 Premier principe pour des systèmes Fermé

La variation d'énergie totale du système fermé notée ΔE_T est égale aux transferts (gains ou pertes) d'énergie de l'extérieur, notés ΔE_{ext}

Le bilan d'énergie s'écrit alors $\Delta E_T = \Delta E_{ext}$

Avec $\Delta E_{ext} = W + Q$ $E_T = U + E_c + E_p$

W : représente les énergies mécaniques échangée

Q : représente les énergies mécaniques échangée

Le bilan d'énergie est appelé premier principe de la thermodynamique ou principe de conservation

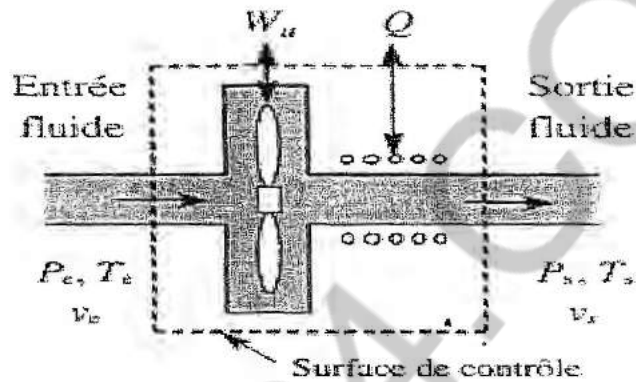
$$\Delta(U + E_c + E_p) = W + Q$$

22

I-2 Premier principe pour des systèmes ouverts : écriture enthalpique

En plus de l'échange d'énergie, un système ouvert se caractérise par l'échange de la matière avec le milieu extérieur. L'expression du travail est donnée alors par la relation : $\delta W = \delta W_t + \delta W_u$

δW_u est le travail des forces extérieures au systèmes. On l'appelle aussi "*travail utile*".



δW_t est le travail échangé sous forme de travaux des forces de pression dus au transfert de matière à travers la frontière du système. On l'appelle aussi "*travail de transvasement*".

23

Il s'agit du travail des forces de pression à l'entrée et à la sortie du volume de contrôle

Notons δm_s et δm_e les masses élémentaires de fluide qui entre et sorte respectivement du système durant dt. v_e et v_s étant les volumes massiques du fluide à l'entrée et à la sortie, nous pouvons donc écrire

Travail des forces de pression : $\delta W_t = \delta W_e + \delta W_s$

$$\delta W_e = P_e v_e \delta m_e$$

$$\delta W_s = -P_s v_s \delta m_s$$

$$W_t = P_e v_e m_e - P_s v_s m_s$$

24

Le premier principe pour les systèmes échangeant de la matière s'écrit alors :

$$\Delta(U + E_c + E_p) = W + Q = W_u + W_t + Q$$

Avec :

$$W_t = P_e v_e m_e - P_s v_s m_s$$

$$U_s - U_e + \Delta E_c + \Delta E_p = W_u + W_t + Q = W_u + P_e V_e - P_s V_s$$

$$\Rightarrow (U_s + P_s V_s) - (U_e + P_e V_e) + \Delta E_c + \Delta E_p = W_u + Q$$

Finalement :

$$\Delta(H + E_c + E_p) = W_u + Q$$

25

I-3 Second principe de la thermodynamique

Si le premier principe traduit la conservation de l'énergie, et l'équivalence entre les transferts d'énergie qui sont le travail et la chaleur, le second principe permet de définir ***l'évolution de cette énergie et par conséquent précise le sens de l'évolution des transformations des systèmes*** et ce, en fixant les limites aux possibilités de transformation de la chaleur en travail. Le second principe est axé sur une fonction d'état : **L'entropie S**

• L'entropie d'un système est une grandeur énergétique extensive. C'est une fonction d'état qui, selon la thermodynamique statistique, représente **la mesure du désordre moléculaire** de la matière au sein du système.

26

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \delta S_i + \delta S_e$$

δS_i entropie reçue par le système du milieu extérieur

δS_e entropie produite à l'intérieur du système (appelée création d'entropie).

L'entropie est une fonction d'état, sa variation ΔS **ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final du système**. Comme, elle ne dépend pas du chemin suivi, la valeur de cette variation est la même quelque soit la nature de la transformation, réversible ou irréversible. Ainsi, si la transformation est irréversible, l'évaluation de ΔS se fera toujours en considérant un **chemin réversible équivalent**, amenant le système du même état initial (1) au même état final (2) que la transformation irréversible. On écrira alors, dans le cas d'un système fermé que :

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{sys}}} \quad S_e = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

$$S_i = \Delta S - S_e$$

Avec les conditions :

$S_i = 0$, pour une transformation **réversible** et $\Delta S = S_e$

$S_i > 0$, pour une transformation **irréversible** et $\Delta S > S_e$

S_e L'entropie dépend de la nature de l'échange avec le milieu extérieur, elle peut être **positive**, négative ou nulle.

I-4 Détentes de Joule

I) Détente de Joule-Gay Lussac.

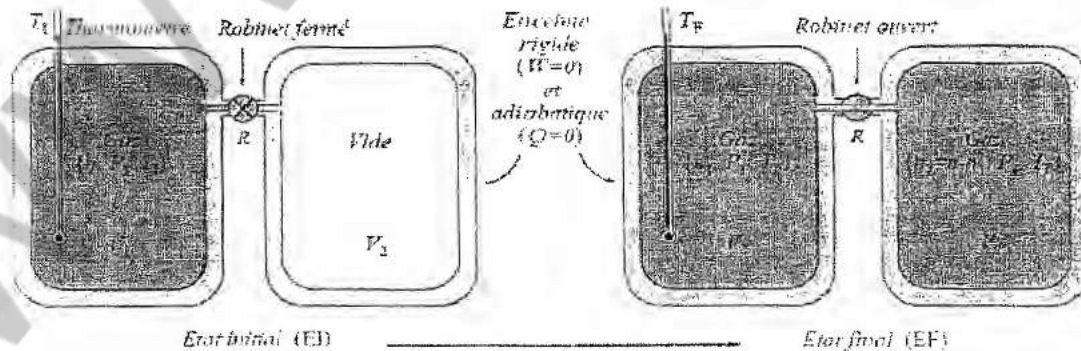
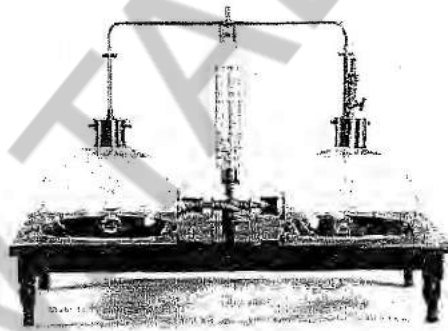
- A. Principe.
- B. Bilan énergétique.
- C. Bilan entropique.

II) Détente de Joule-Thomson (Joule-Kelvin)

- A. Principe...
- B. Bilan énergétique.
- C. Bilan entropique.

29

Détente de Joule-Gay Lussac



30

Deux compartiments **aux parois rigides** de volumes respectifs V_1 et V_2 , sont **calorifugés** et communiquent par un robinet qui est initialement fermé.

Le compartiment de gauche contient initialement n moles d'un gaz en équilibre à la température T_1 et le compartiment de droite est vide.

A $t=0$, on ouvre le robinet, le gaz se répartit dans les deux compartiments jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre

Bilan énergétique de la détente

Considérons le système formé par le gaz + le vide + les parois.

Le premier principe appliqué à ce système $\Delta U = W + Q$

Par extensivité de l'énergie interne

$$\Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} + \Delta U_{\text{paroi}} + \Delta U_{\text{vide}} = W + Q$$

31

Comme le vide ne possède pas d'énergie interne et que les parois sont adiabatiques,

$$\Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} = W + Q$$

Le système étant calorifugé, $Q=0$, le volume du système étant constant : $V=V_1+V_2$, le système ne reçoit aucun travail de forces de pression $W=0$

$$\Delta U = 0$$

La détente de Joule-Gay Lussak d'un gaz quelconque est une détente isoénergique

Evolution de température pour un gaz parfait

Un gaz parfait suit la première loi de Joule : son énergie interne ne

dépend que de la température $\Delta U = C_v \Delta T \Rightarrow (\Delta T)_{G.P} = 0$

32

(EI)	$\xrightarrow{\text{DJGL}}$ d'un gaz parfait	(EF)
$V_I = V_1$ U_I T_I	$U_{GP} = U(T)$	$V_F = V_1 + V_2$ $U_F = U_I$ $T_F = T_I$

Evolution de température pour un gaz réel

Exemple, modèle de Van Der Waals

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

La variation d'énergie d'un gaz de Van Der Waals est donnée par :

$$\Delta U = C_V (T_f - T_i) - n^2 a \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$$

33

Or la détente de Joule-Gay Lussac est iso énergétique, donc $\Delta U = 0$

$$T_f - T_i = \frac{n^2 a}{C_V} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$$

Bilan entropique $\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$

Le système étant isolé $S_{\text{échangée}} = 0$

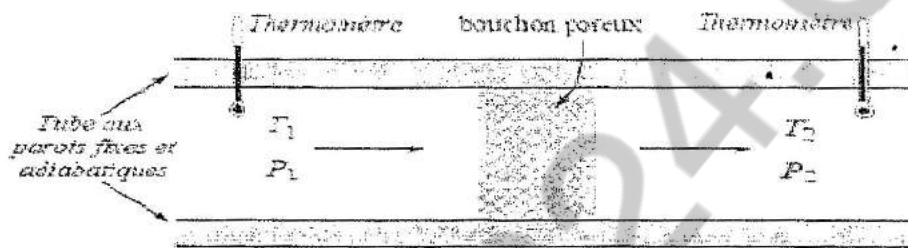
$$\Delta S = S_{\text{créée}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{dU + PdV}{T} = \int \frac{P}{T} dV$$

Or, comme le gaz subit une détente, on a $dV > 0$

34

Détentes de Joule-Thomson (Joule-Kelvin)

La détente de Joule-Thomson est une détente lente d'un gaz dans une conduite. On force le gaz à s'écouler lentement le long d'un tuyau qui est obstrué en son milieu par un obstacle. Les parois de la conduite sont rigides et adiabatiques. La pression P_1 en amont du tampon est plus forte que la pression P_2 en aval, à cause des forces de frottement qui ralentissent l'écoulement. On fait l'hypothèse que l'écoulement est suffisamment lent pour que les pressions P_1 et $P_2 (< P_1)$ et les températures T_1 et T_2 soient uniformes de part et d'autre du bouchon. On suppose également que l'écoulement est stationnaire.



35

Bilan énergétique

Appliquons le premier principe :

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = W + Q$$

Or le tuyau est horizontal et l'écoulement est lent : $\Delta U = W + Q$

Parois adiabatiques : $Q=0$ $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$

Le premier principe s'écrit alors :

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$
$$\Rightarrow U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \Rightarrow H_2 = H_1$$

La détente de Joule-Thomson est isenthalpique

36

Evolution de la température pour un gaz parfait lors d'une détente de Joule-Thomson

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

$$dH = \delta Q + Vdp = C_p dT + (k + V)dp$$

Or, pour un gaz parfait, $k = -V$ $dH = C_p dT = 0$

(EI)	DJT	(EF)
	d'un gaz parfait	
P_1 H_1 T_1	$H_{GP} = H(T)$	$P_2 < P_1$ $H_2 = H_1$ $T_2 = T_1$

Pour un gaz parfait, la détente de joule-thomson est une détente isotherme

37

Bilan entropique

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$

Le système étant isolé $S_{\text{échangée}} = 0$

$$\Delta S = S_{\text{créée}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{c_p dT - VdP}{T} = - \int \frac{V}{T} dP$$

Quelle que soit la nature du fluide, $dP < 0$ donc $\Delta S \geq 0$:

La détente de Joule Thomson est une détente irréversible

38

Chapitre 2 Les Fonctions thermodynamiques

On décrit l'état thermodynamique d'un système par des variables d'état que l'on choisit selon leur commodité d'utilisation et compte tenu des conditions expérimentales. En plus des fonctions U , H et S deux autres fonctions d'états ont une importance particulière en thermodynamique.

II-1 Énergie libre F

$$F = U - TS$$

En combinant les deux principes de la thermodynamique :

$$\left. \begin{array}{l} dU = \delta Q + \delta W \\ dS = \delta Q / T \end{array} \right\} \Rightarrow dU = TdS + \delta W$$

$$d(U - TS) = \delta W - SdT \quad \text{À } T = \text{cste} \quad d(U - TS) = \delta W$$

On définit ainsi une nouvelle fonction d'état $F = U - TS$ dont la différentielle ΔF apparaît comme une énergie utile qui est libre d'être transformée entièrement en travail, d'où l'appellation énergie libre. $\Delta F = W$

II-2 Enthalpie libre G

De même, on définit l'enthalpie libre : $G = H - TS$

Lors d'une transformation élémentaire :

$$dG = -SdT + VdP$$

On peut en déduire que lors de toute transformation élémentaire réversible à partir de cet état d'équilibre, la différentielle isotherme isobare de G est nulle : $d_{TP}G = 0$

ce qui est une autre façon de traduire l'état d'équilibre. $d_{TP}G \leq 0$

Enfin, on montre que, lors d'une transformation réelle isotherme isobare d'un système, l'enthalpie libre de ce système ne peut que décroître :

l'égalité correspondant à une transformation réversible.

La combinaison de ces deux dernières relations nous montre que, lorsqu'un système évolue à température et pression fixées, son enthalpie libre décroît jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

II-3 Les fonctions Caractéristiques (systèmes bivariants)

Une fonction caractéristique est une fonction d'état dépendante uniquement de deux variables et pouvant donner toute l'information thermodynamique sur un système. Dans ce cas, le système est alors qualifié de **bivariant**.

Considérons une transformation où le travail s'effectue uniquement par des forces de pression ; $\delta W = -PdV$ et $\delta Q = TdS$

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$dF = -pdV - SdT$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

Les variations élémentaires de U, F, H et G s'écrivent alors :

$$dU = -PdV + TdS \quad dF = -PdV - SdT$$

$$dH = VdP + TdS \quad dG = -SdT + VdP$$

Ces fonctions d'état qui dépendent chacune de deux variables, sont appelées **fonctions caractéristiques** que l'on peut écrire sous la forme :

$$U = U(V, S) ; F = F(V, T) ; H = H(P, S) ; G = G(P, T)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS ; dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS ; dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

on obtient par identification

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S ; S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S ; S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

Connaissant U(S,V) par exemple, on peut déterminer P et T du système et donc obtenir des informations sur ses propriétés thermiques. Les trois autres relations permettent d'obtenir les mêmes résultats.

5

II-4 Relations de Gibbs-Helmholtz et relations de Maxwell

Relations de Gibbs-Helmholtz

Soient les fonctions U et H définies par : $U = F + TS$ et $H = G + TS$

En remplaçant S par son expression établie par les dérivées partielles de F et de G

$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ et $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$, on obtient les équations dites de **Gibbs-Helmholtz** :

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V ; H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

En divisant par T^2 ces relations :

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V ; \frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V$$

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P$$

6

Relations de Maxwell

Les relations de Maxwell, appelées aussi relations de **réciprocité** sont définies par les dérivées secondes des fonctions d'état U, H, F et G. Par exemple avec U(V,S) qui admet une différentielle totale on a $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$

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

et $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ et $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

D'où $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

Des relations semblables peuvent être obtenues en utilisant les fonctions H, F et G, ceci permet d'établir les relations dites de Maxwell:

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ 1^{ère} relation de Maxwell relative à l'énergie interne U

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ 2^{ème} relation de Maxwell relative à l'enthalpie H

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 3^{ème} relation de Maxwell relative à l'énergie libre F

$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 4^{ème} relation de Maxwell relative à l'enthalpie libre G

On utilise souvent ces relations pour établir de nouvelles relations entre les grandeurs caractérisant l'état thermodynamique des systèmes. Cette façon de procéder porte le nom de : **méthodes des fonctions caractéristiques**.

• Exemple

Pour une transformation isotherme le premier principe s'écrit : $dU = TdS - PdV$

Cette relation s'écrit aussi sous la forme : $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$

En utilisant la relation de maxwell relative à F, on obtient : $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

Cette relation montre qu'on peut exprimer la variation de **U** par rapport à **V** en fonction uniquement de **T** et **P** qui demeurent des variables facilement mesurables ou encore qu'on peut évaluer à partir d'une équation d'état.

D'autre part, si on applique cette relation à un gaz parfait, on vérifie bien que **U** ne dépend que de la température.

9

De même, en utilisant $dH = TdS + VdP$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

Avec : $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

On obtient : $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Si on applique cette relation à un gaz parfait on vérifie bien que **H** ne dépend que de la température.

10

Etude généralisée des systèmes thermodynamiques

Transformation de Legendre

C'est la relation qui permet le passage d'une fonction thermodynamique à une autre, en utilisant les relations entre variables extensives et intensives.

L'expression du travail élémentaire reçu par le système peut être posée sous la forme générale:

$$\delta W = YdX$$

$$dU = TdS + YdX$$

En retranchant le produit XY de la fonction $U(S,X)$, on obtient la nouvelle fonction $U(S,X)-XY$ dépendant de (S,Y)

$$\underbrace{d[U - XY]}_H = TdS + YdX - d(XY) = TdS - XdY$$

11

De même pour TS , on obtient la nouvelle fonction $[U(S,X)-TS]$ dépendant de T,X telle que :

$$\underbrace{d[U - TS]}_F = TdS + YdX - d(TS) = -SdT + YdX$$

En retranchant les produits XY et TS simultanément, on obtient la nouvelle fonction $[U(S,X)-TS-XY]$ dépendant des variables (T,Y)

$$\underbrace{d[U - TS - XY]}_G = TdS + YdX - d(TS) - d(XY) = -SdT - XdY$$

12

Variables conjuguées

En considérant que l'énergie mécanique est constante $d(E_c + E_p) = 0$, le bilan énergétique d'un système se réduit à : $dU = \delta W + \delta Q$

Pour un système fermé bivariant : $\delta W = -PdV$ et $\delta Q = TdS$

$$dU = TdS - PdV \text{ et } U = U(S, V)$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{V}dV \text{ et } S = S(U, V)$$

Pour un système régi par plusieurs variables, l'expression générale du travail est

$$\delta W = \sum_i Y_i dX_i$$

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dX_i \text{ et } U = U(S, \{X_i\})$$

13

Y_i et X_i sont des grandeurs respectivement intensive et extensive.

Si on considère un système à n variables indépendantes, U dépendra donc de n variables extensives $[S, \{X_i\}]$

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^{n-1} Y_i dX_i$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_i} = T \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_S = Y_i$$

Les variables Y_i sont appelées "**variables énergétiques conjuguées** de X_i

De même pour l'entropie $S = S(U, \{X_i\})$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_i} dU + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U, X_j \neq i} dX_i$$

14

Avec $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_i} = \frac{1}{T}$ On pose $Z_i = \left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U, X_{j \neq i}}$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \sum_{i=1}^{n-1} Z_i dX_i$$

Les variables Z_i sont appelées "**variables entropiques conjuguées** de X_i ".
Les variables X_i sont extensives, d'où les Z_i sont intensives. Dans cette représentation le paramètre $1/T$ est le paramètre entropique conjugué de U .

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_i}$$

15

En exprimant dU en fonction de Z_i , on a $dU = T dS - \sum_{i=1}^{n-1} T Z_i dX_i$

En comparant avec l'expression de dU en fonction de Y_i , on a

$$Y_i = -T Z_i$$

Les variables intensives Y_i définies par les dérivées de U par rapport aux variables extensives X_i telles que l'entropie S , le volume V , la charge q ou le nombre de moles n_i , sont respectivement : la température T , l'opposé de la pression ($-P$), la f.e.m. ϕ_e et le potentiel chimique μ_i . Ainsi, pour $X_i \equiv (S, V, q, n_i)$, on a $Y_i \equiv (T, -P, \phi_e, \mu_i)$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_i} ; -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{X_{i \neq V}, S} ; \phi_e = \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{X_{i \neq q}, S} ; \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{X_{i \neq n_i}, S}$$

Notons que chaque produit (Y_i, dX_i) correspond à un échange d'énergie d'un type différent selon la nature de la variable .

$$T dS = \delta Q ; -P dV = \delta W_{\text{méca}} ; \phi_e dq = \delta W_{\text{élec}} ; \mu_i dn_i = \delta W_{\text{chimique}}$$

16

Application:

Montrer comment la connaissance de la capacité calorifique molaire d'un gaz en fonction de la température permet de calculer sa variation d'entropie entre deux température.

Calculer: $S^0(\text{O}_2, \text{g}, T_2 = 600 \text{ K}, p^0) - S^0(\text{O}_2, \text{g}, T_1 = 300 \text{ K}, p^0)$.

Donnée:

$$C_{p,m}^0(\text{O}_2, \text{g}) / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,76 \cdot 10^{-5} / T^2$$

Dérivons à pression constante:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

par rapport à la température, nous obtenons:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

$$\text{Or } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{D'où } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{qui est égale par définition à } C_p:$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

En prenant une mole de corps pur comme système on obtient:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_{p,m}}{T}$$

$$S(T_2, p) - S(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT$$

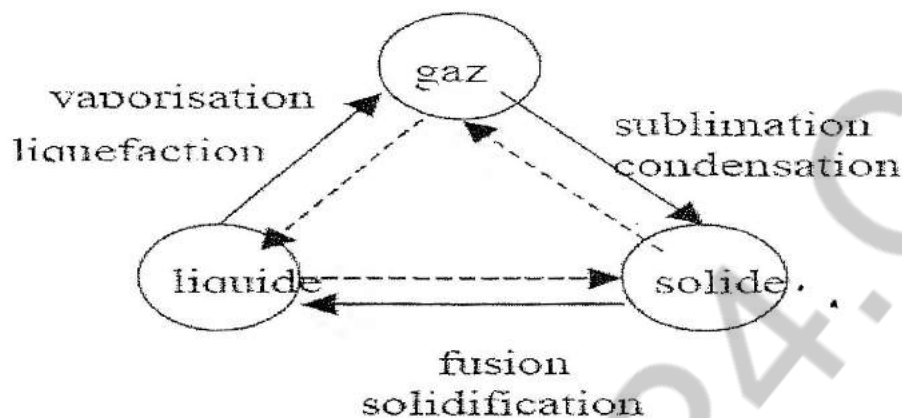
Application numérique: pour une mole de O_2 gazeux passant de 300 K à 600 K sous pression p^0 :

$$S(O_2, 600K, p^0) - S(O_2, 300K, p^0) = \int_{300}^{600} \left[\frac{31,46}{T} + 3,39 \cdot 10^{-3} - \frac{3,76 \cdot 10^5}{T^3} \right] dT =$$
$$= 21,26 JK^{-1} mol^{-1}$$

Chapitre 3 Changement d'état des corps purs. Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur

I- Etude générale

Lorsqu'un corps pur évolue d'un état d'équilibre à un autre, on assiste dans certaines conditions à une modification importante et soudaine de ces propriétés. On dit alors qu'il subit un *changement (transition) d'état (de phase)*.



Le schéma suivant résume les changements de phase possibles d'un corps pur et leur nom respectifs

I-1 définition

Un changement d'état liquide-vapeur s'explique qualitativement par une agitation ou une vibration de plus en plus grande des molécules qui finissent par vaincre les forces de liaison, si la pression environnante est forte sur le liquide il faudra plus d'agitation donc une température plus forte. L'entropie croît dans une transition liquide-vapeur

Propriété fondamentale :

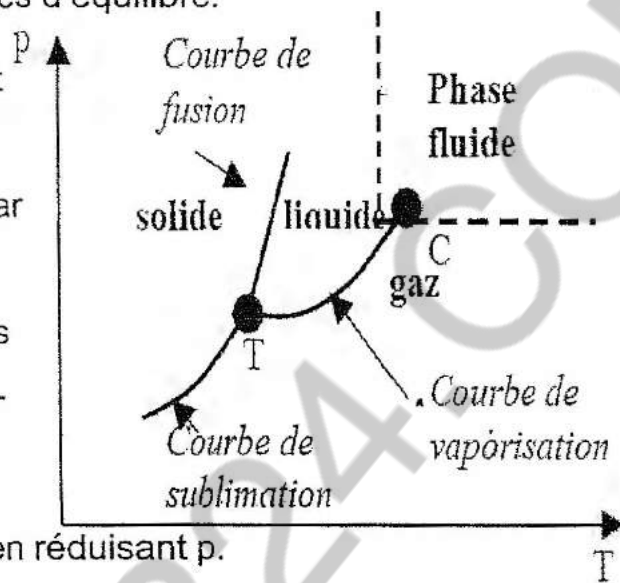
Un changement d'état isobare est également isotherme et réciproquement. Ainsi le diagramme p, T ne sera pas utile pour suivre le changement d'état

I-2 Zone d'existence des différentes phases dans un diagramme p, T

2 paramètres influencent l'état du corps pur : la température T et la pression p . On analysera donc un diagramme p, T . Ce diagramme est divisé en différentes régions par des courbes dites d'équilibre.

Les trois courbes se rejoignent au point triple (T).

La courbe de vaporisation est limitée par le point critique C au-delà duquel la différence entre liquide et gaz n'est plus possible, on parle alors de fluide super-critique.



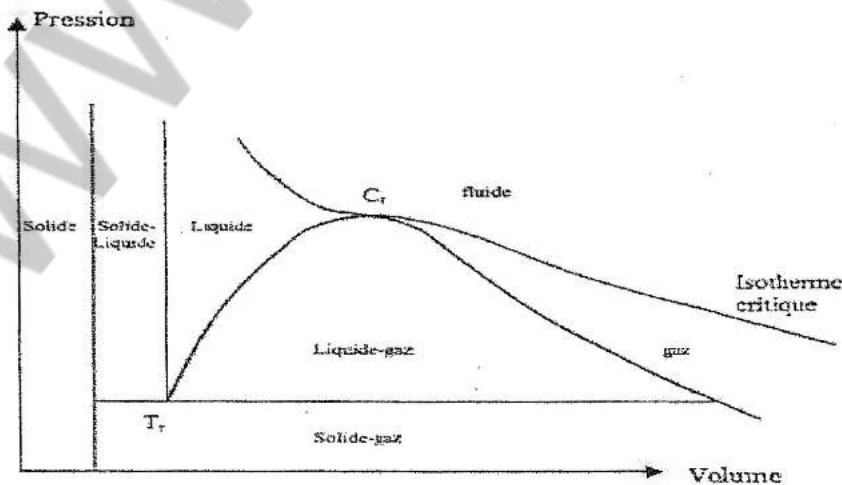
Un liquide peut toujours être vaporisé en réduisant p .

Un gaz peut toujours être condensé ou liquéfié en augmentant p .

3

I-3 le diagramme p, V de changement d'état

Il est aisé de se rendre compte que le volume va varier lors d'un changement d'état. En effet, pour p, T donné, lors d'un changement d'état la répartition de la masse de la substance entre les deux phases change. Or, comme les volumes massiques des phases sont différents, le volume total occupé par la substance va aussi varier. Voici un exemple de diagramme p, V typique :



4

II- Equilibre d'un corps pur sous deux phases

II-1 Condition et courbe d'équilibre

Considérons une masse m d'un corps pur, **subissant une évolution réversible à T et p constantes (isotherme et isobare)** :

Introduisons l'enthalpie libre $G = U + pV - TS$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

soit $dG = Vdp - SdT$, donc $G(T, p)$

On va utiliser cette fonction pour un système présentant deux phases 1 et 2

L'enthalpie libre totale du système est une fonction extensive donc:

$$G = mg_2 + m(1-x)g_1$$

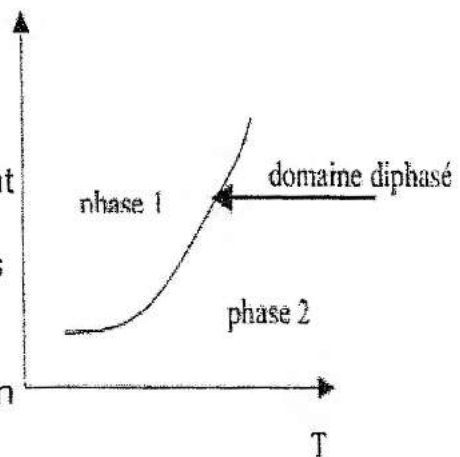
g_1 et g_2 les enthalpies libres massiques des phases 1 et 2 à la température et à la pression de l'équilibre, m la masse totale et x la fraction massique en phase 2. Pour que la coexistence des deux phases soit un état d'équilibre à T et p , G doit atteindre un état d'équilibre, et ne plus varier en fonction de x .

on doit donc avoir $\left. \frac{\partial G}{\partial x} \right|_{p,T} = 0$ soit $g_1(T, p) = g_2(T, p)$

La coexistence de deux phases en équilibre induit donc une égalité des deux enthalpies massiques des deux phases et G ne dépend plus de x mais uniquement de la température et de la pression, il en résulte une relation entre la température et la pression : $p = f(T)$

La relation entre p et T ne peut en général être obtenue analytiquement. On établit donc cette courbe de manière expérimentale en mesurant à quelle pression se fait le changement d'état, par exemple, pour une température donnée. Cependant, on essaie parfois au vu des résultats expérimentaux de leur attribuer des expressions analytiques.

Suivant les cas le graphe de $p = f(T)$ dans le plan p, T est appelé courbe de fusion, de vaporisation ou de sublimation



II-2 Variation d'enthalpie et chaleur latente de changement d'état

a) Définition

Le changement d'état s'accompagne d'un échange de chaleur.

Considérons une transformation qui amène une masse donnée d'un corps pur de la phase 1 à la phase 2 de manière réversible, cette transformation se faisant sur la courbe de changement d'état de manière isobare (et donc isotherme puisque $p = f(T)$). Entre les états d'équilibre, on a, le long d'un chemin réversible: $Q = \Delta H = T \Delta S$

On appelle chaleur latente de changement d'état (de fusion, de vaporisation ou de sublimation) la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse de la phase 1 pour la transformer en phase 2, de manière réversible (T, p constants).

$L_{1,2} = \Delta h = T \Delta s$ avec Δh et Δs mesurés par unité de masse.

7

Cette expression montre que les chaleurs latentes de vaporisation, de fusion et de sublimation sont positives, puisque ces trois transformations conduisent à une augmentation d'entropie.

b) Formule de Clapeyron:

Considérons un corps pur sous deux phases en équilibre. On a égalité des enthalpies Massiques. $g_1(T, p) = g_2(T, p)$

Si on prend un autre état d'équilibre à $T + dT$ et à $p + dp$,

on a: $g_1(T + dT, p) = g_2(T, p + dp)$, or on a montré que $dG = Vdp - SdT$

soit par unité de masse $dg_1 = dg_2 \Rightarrow -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 + v_2 dp$

et $\Delta s = s_2 - s_1 = (v_2 - v_1) \frac{dp}{dT}$ v_2, v_1 et Δs sont des grandeurs massiques

$\Delta h_{12} = L_{12} = T(v_2 - v_1) \frac{dp}{dT}$ v_2 et v_1 ne dépendent que de T

la chaleur latente est donc fonction de T . $\frac{dp}{dT}$ est calculé le long de la courbe d'équilibre

8

Formule de Clapeyron

La formule d'Emile Clapeyron donne l'expression de l'enthalpie massique d'une transition de phase (de première espèce) pour un corps pur en équilibre sous deux phases 1 et 2, à la pression p_{12} et à la température T :

$$\Delta h_{12} = T \cdot (v_2 - v_1) \cdot \frac{dp_{12}}{dT}$$

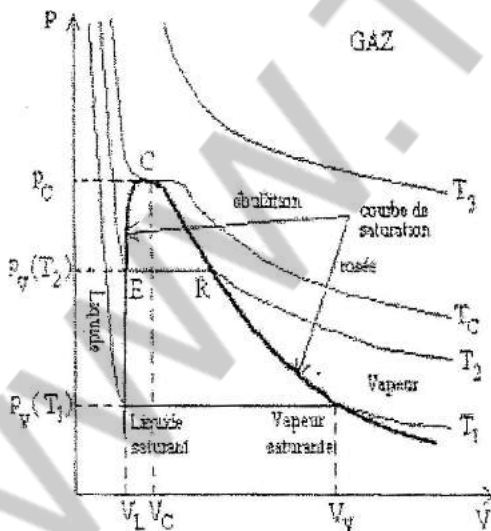
Avec v_2 et v_1 : volume massique du corps pur dans les phases 2 et 1

dp_{12}/dT : dérivée totale de la courbe d'équilibre $p_{12}(T)$ entre les deux phases 1 et 2.

9

III Etude de l'équilibre liquide-vapeur (gaz) d'un corps pur

A) Diagramme p,V et diagramme T,S



L'ensemble des points E forme la courbe d'ébullition

- L'ensemble des points R la courbe de rosée
- Les courbes de rosée et d'ébullition forment la courbe de saturation
- Le point C est le point critique

La courbe de pression isotherme à T_c présente au point critique C un point d'inflexion, la tangente dans le diagramme p,V est horizontale.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

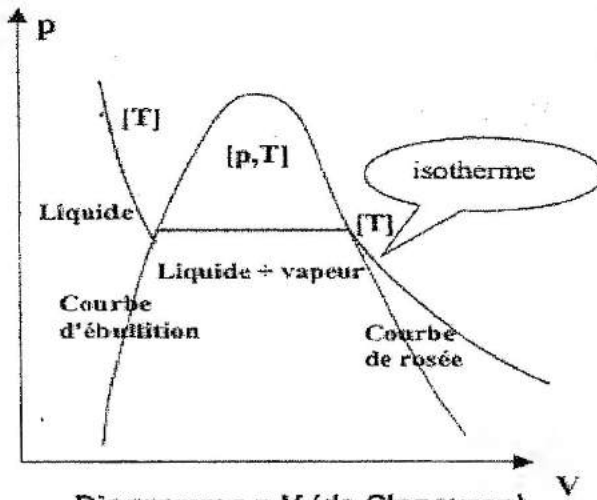


Diagramme p,V (de Clapeyron)

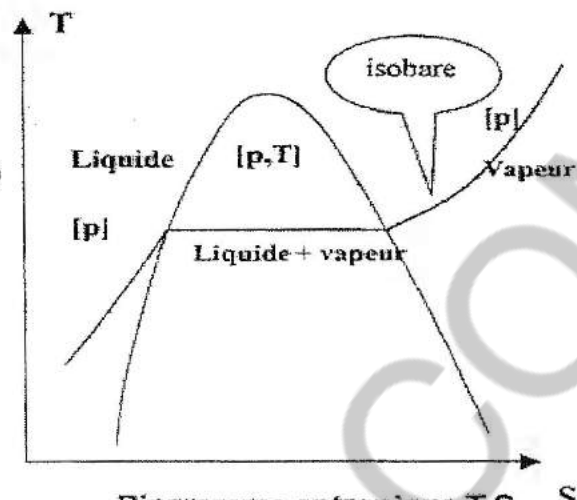


Diagramme entropique T,S

Terminologie communément employée :

La zone de saturation est la zone d'équilibre diphasique liquide-vapeur

La vapeur saturante (ou parfois vapeur humide) est définie lorsqu'elle est en contact avec la phase liquide. La vapeur pure est aussi appelée vapeur sèche ou vapeur surchauffée

11

B) Expression des fonctions d'état lors du changement de phase

1. Titre de la vapeur humide

Lorsqu'on est en présence du mélange liquide-vapeur, la pression étant fonction de T les variables d'état à utiliser sont T ou p et x la proportion en masse de vapeur dans le mélange, ou encore titre en vapeur

Notation usuelle : il est d'usage d'utiliser des lettres primées une fois pour les grandeurs relatives au liquide saturant et des lettres primées deux fois pour celles de la vapeur saturante.

Les lettres minuscules sont souvent réservées aux grandeurs massiques

Soit m la masse total du corps sous deux phases :

$$m = m' + m''$$

le titre en vapeur est alors $x = m''/m$

12

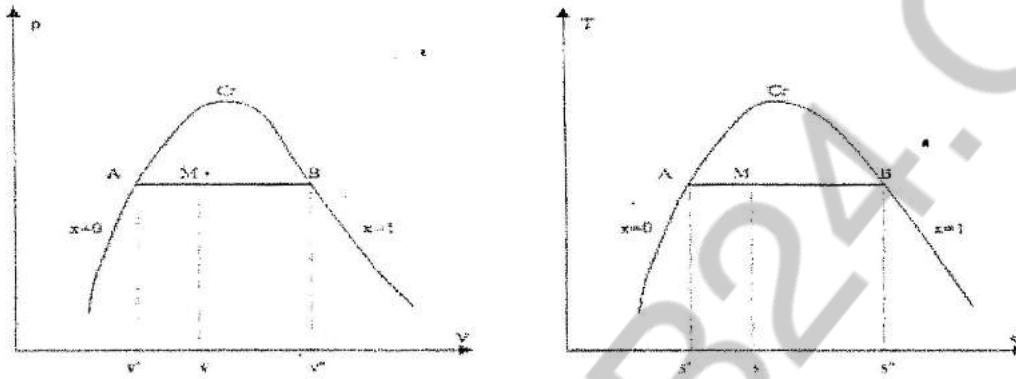
Remarque importante :

x s'exprimera en fonction des variables extensives utiles, pratiquement le volume, l'enthalpie et l'entropie.

Raisonnons par exemple avec le volume : $V = V' + V''$, où les volumes sont totaux. En grandeurs massiques $V = mv = m'v' + m''v''$

En introduisant x on obtient $v = x v'' + (1-x) v'$. De même avec h ou s

$$\text{On déduit donc que } x = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{h - h'}{h'' - h'} = \frac{s - s'}{s'' - s'}$$



13

2. Les coefficients calorimétriques le long de la courbe de saturation

Ces transformations se déroulent sur la courbe de saturation elle-même où $x=0$ ou $x=1$. On définit alors des chaleurs spécifiques, qu'on dénomme parfois « orthobares » pour le liquide de saturation ($x=0$) ou pour la vapeur saturante ($x=1$).

Le long de la courbe d'ébullition, on est en présence d'un liquide et Cl_{liq} est approximativement égal à C_p , le coefficient calorimétrique à pression constante. $Cl_{liq} = \delta Q/dT$.

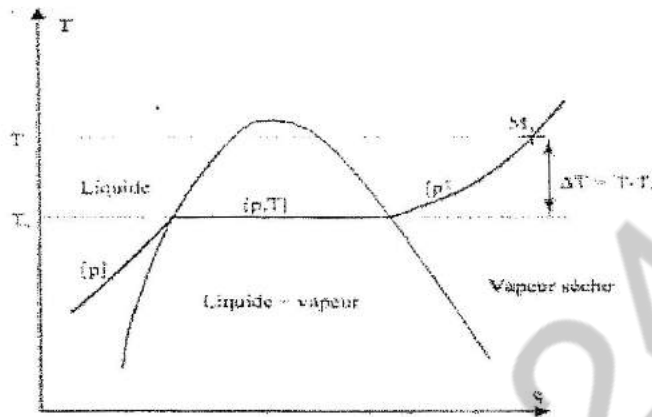
Le long de la courbe de rosée, on est en présence de vapeur et Cv_{vap} varie avec la température approximativement comme $Cv_{vap} = Cl_{liq} - A/T$. On écrira de même $Cv_{vap} = \delta Q/dT$.

Ces relations sont utiles dans les applications, les valeurs des coefficients seront données

14

3. La surchauffe de la vapeur

La surchauffe ΔT est définie comme la différence entre la température d'une vapeur surchauffée et celle de cette même vapeur à la pression de saturation. La surchauffe industrielle est isobare, donc avec un coefficient calorimétrique égal à C_p



15

4. Calcul de la variation de l'entropie

Les calculs des variations d'entropie seront particulièrement utiles dans les applications. En effet on aura fréquemment des transformations ou des cycles faisant intervenir des changements de phase et il faudra savoir calculer la variation de fonction d'état comme l'entropie au cours de ces transformations.

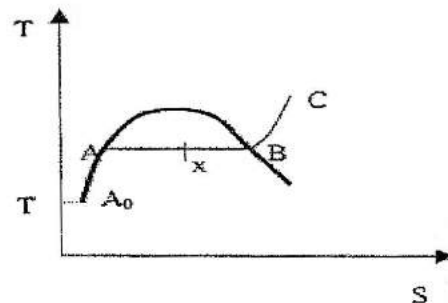
On se place dans un diagramme T,S. On prendra nulle l'entropie au point A0 de température T_0 . On travaille par unité de masse

On considère les transformations

successives $A_0 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C$

$$s(A) = \int_{T_0}^T C_{liq} \frac{dT}{T} = C_{liq} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$s(B) = s(A) + \frac{L}{T}$$



La courbe représentée en gras

est la courbe de saturation

16

Remarque importante

Si on s'arrête en un point X du palier correspondant à une proportion x de vapeur alors $s(X) = s(A) + xL/T$

On écrit également: $s(X) = (1-x) s' + x s'' = s' + x(s'' - s')$

Il arrive fréquemment qu'on surchauffe la vapeur formée dans des cycles : dans ce cas on se déplace jusqu'à C en général par une transformation isobare

$$s(C) - s(B) = \int_T^{T_c} C_{p,vap} \frac{dT}{T}$$

$$s(C) - s(A_0) = \int_{T_0}^T C_{liq} \frac{dT}{T} + \frac{L}{T} + \int_T^{T_c} C_{p,vap} \frac{dT}{T}$$

17

5. Calcul de la variation d'enthalpie

La variation d'enthalpie est une grandeur qui apparaît très naturellement dans les changements de phase, L étant la mesure de la variation d'enthalpie entre la phase liquide et la phase vapeur. De plus les transformations de chauffage du liquide et de la transformation de phase se font à pression constante. Seule la surchauffe peut se faire avec variation de pression.

Ainsi lors du passage du point A au point x ou B sur les diagrammes précédents, on écrira

avec $h(B) = h''$ et $h(A) = h'$

$h'' - h' = L$ et $h(x) - h' = xL$ ou

$h(x) = h' + x.(h'' - h') = x h'' + (1-x) h'$

18

On appelle machines thermiques des machines qui échangent avec l'extérieur, de l'énergie sous forme de travail et sous forme de chaleur. Il s'agit d'un dispositif dans lequel un fluide subit un ensemble cyclique de transformations.

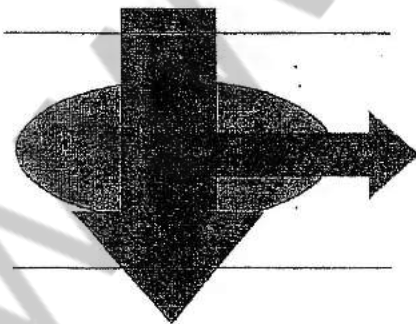
L'énoncé de Thomson du second principe impose à une machine thermique d'être au moins en *contact avec deux sources de chaleur*.

Machines dithermes

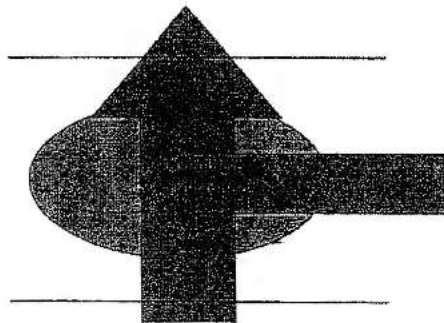
Les échanges de chaleur s'effectuent **au contact de deux sources de chaleur**.

La source froide et la source chaude

On appelle source chaude la source à la température T_c et source froide celle à la température T_f telles que $T_c > T_f$



a)



b)

Possibilités de fonctionnement de machines dithermes

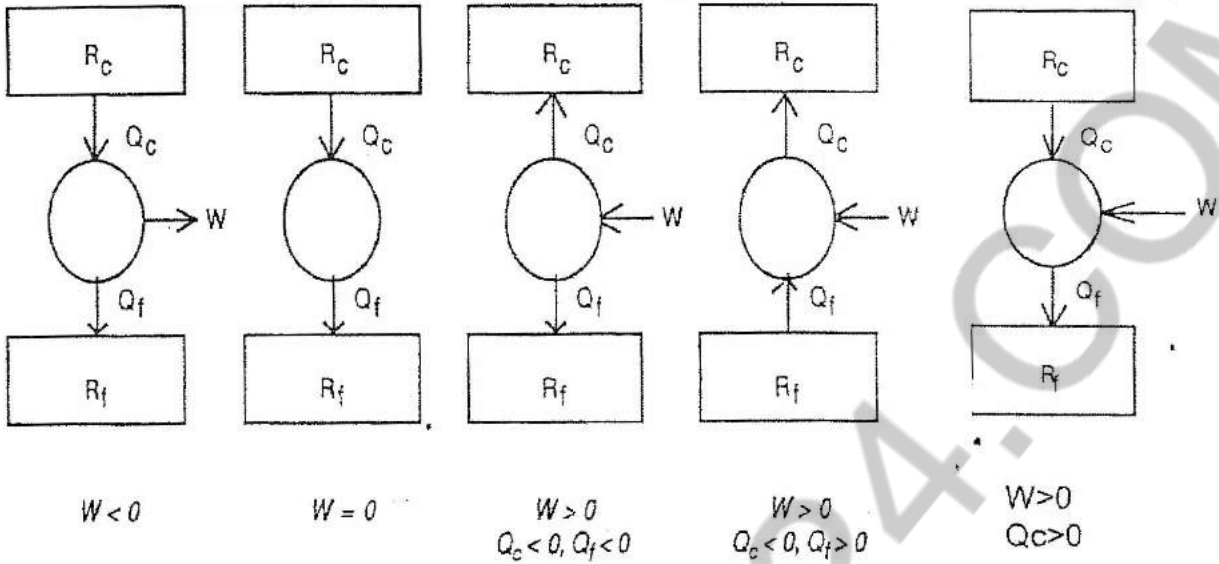
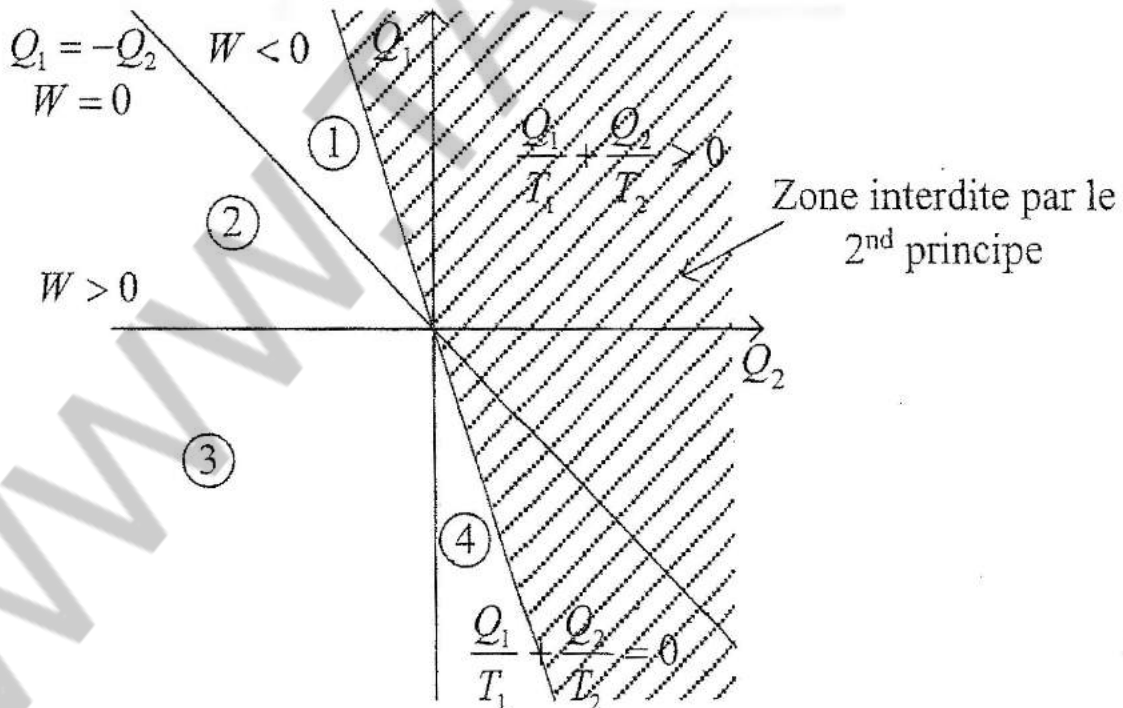


Diagramme de Raveau



Zone ①: $W < 0$, $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$

Le système reçoit Q_1 et le transforme en travail $-W$ et chaleur $-Q_2$ cédés au milieu extérieur et à la source froide. Ce type de système est appelé un moteur thermique.

Zone ②: $W > 0$, $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$

Type de fonctionnement inutile : on fournit un travail pour faire un transfert de chaleur d'une source chaude vers une source froide.

Zone ③: $W > 0$, $Q_1 < 0$, $Q_2 < 0$

Fonctionnement aussi inutile : un cycle monotherme suffit pour transformer du travail en chaleur.

Zone ④: $W > 0$, $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$

Transfert de chaleur d'une source froide vers une source chaude grâce à un travail. Ce type de système est une machine frigorifique.

Rendement d'un moteur thermique

On définit le rendement d'un moteur par le rapport du travail qu'il a fourni sur la quantité de chaleur qu'il a reçue. Du fait que $W < 0$ et pour que le rendement soit une quantité positive on l'écrit sous la forme :

$$\eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \text{ avec } Q_c > 0 \text{ et } Q_f < 0$$

Pour un cycle réversible on a l'égalité $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$ et $\frac{Q_c}{Q_f} = -\frac{T_c}{T_f}$

$$\eta_r = \frac{Q_{r\acute{e}v}}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

d'où le théorème de Carnot :

« Tous les moteurs dithermes réversibles ont un même rendement maximum ne dépendant que des températures des sources de chaleur »

Pour un cycle irréversible, on a :

$$\eta_i = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_{\text{irrév}}}{Q_c}, \text{ avec } Q_{\text{irrév}} = Q_c + Q_f$$

Or :

$$\Delta S = S_e + S_i = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_i = 0 \text{ et } 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_i}{Q_c}$$

Avec $S_i > 0$, il vient

$$\eta_i = \frac{Q_{\text{irrév}}}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_i}{Q_c} < 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Optimisation des machines motrices

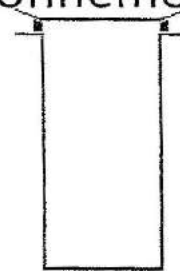
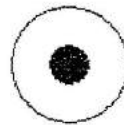
Moteur à combustion interne

Moteur à allumage commandé: Moteur à essence

• Constituant et principe de fonctionnement?

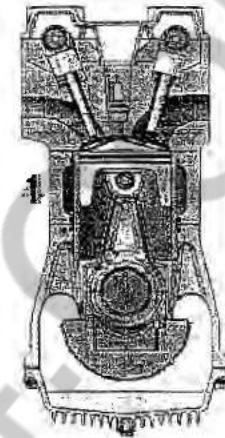
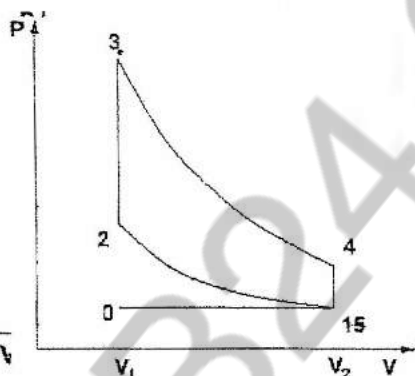
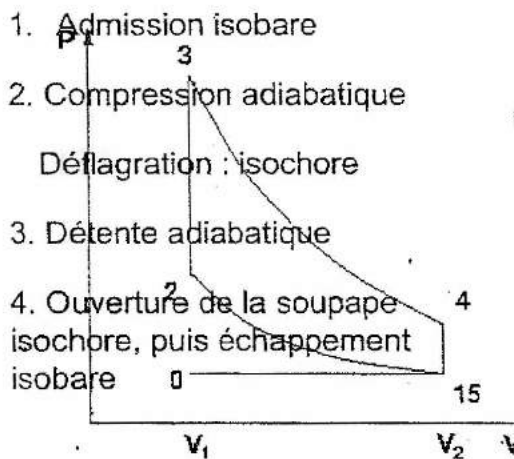


- » Chambre de combustion
- » Piston
- » Axe (vilebrequin)
- » Bielle



Moteur à explosion

- Cycle idéal de Beau de Rochas: moteur 4 temps



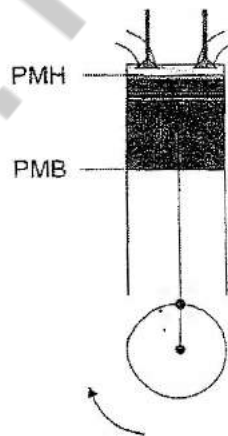
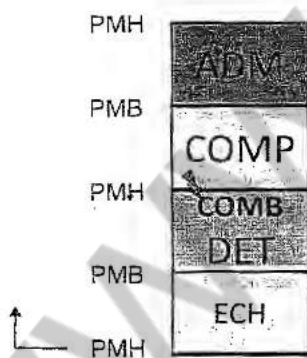
N. Belouaggadia

- Pendant le déroulement du cycle, le piston, actionné par le mécanisme bielle-manivelle, occupe deux positions très importantes dans le cylindre :
 - PMH – le point mort haut – quand le **volume** des gaz de cylindre est **minimum** (volume de la chambre de combustion)
 - PMB – le point mort bas – quand le **volume** des gaz de cylindre est **maximum**
- Le déplacement du piston entre les deux points morts est la course de piston, ce déplacement du piston étant nommé encore « **temps** » du moteur

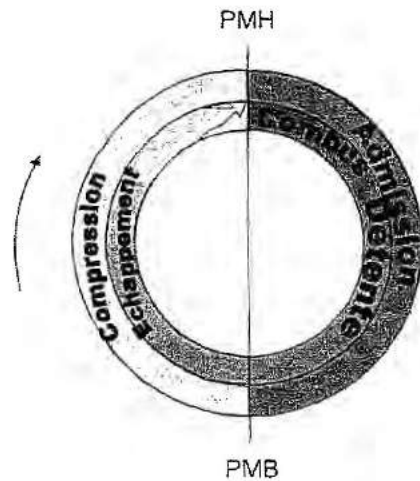
- Pendant ce cycle le piston fait quatre course, tandis que le vilebrequin tourne deux fois
- Donc le cycle à quatre temps se déroule pendant deux rotations de vilebrequin
- Le cycle peut se dérouler et dans une seule rotation du vilebrequin
- C'est le cycle à deux temps

LE CYCLE THEORIQUE A QUATRE TEMPS

RECAPITULÉ



EPURE CIRCULAIRE



Étude thermodynamique :

Recherche de l'efficacité du moteur :

Nous allons montrer qu'elle ne dépend que du taux de compression $\tau = \frac{V_1}{V_2}$

$$\eta = \frac{-W}{Q_c}$$

Travail fourni

Quantité de chaleur reçue de la combustion le long de 2→3.

$$\eta = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

Q_f est la quantité de chaleur cédée le long de 4→1.

• Comme 2^o 3 et 4^o 1 sont des isochores, nous pouvons écrire :

$$\left. \begin{aligned} Q_c &= \Delta U_{23} = C_v (T_3 - T_2) \\ Q_f &= \Delta U_{41} = C_v (T_1 - T_4) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \eta = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}$$

Utilisons maintenant les isentropiques :

Appliquons la loi de Laplace pour un gaz diatomique

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} = \tau^{\gamma-1}$$
$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

• Nous sommes en mesure de déduire l'efficacité :

$$\eta = 1 - \frac{1}{\tau^{\gamma-1}}$$

η est d'autant plus grand que le taux de compression volumétrique τ est

élevé. $\tau = \frac{V_1}{V_2} = \frac{600}{100} = 6 \Rightarrow \eta = 51\%$

Rendement du cycle

$$\eta = 1 - \frac{1 - \tau_c^\gamma - 1}{\gamma \tau_c^{\gamma-1} \tau_c - 1}$$

Avec

$$\tau = \frac{V_1}{V_2} \quad \text{Taux de compression volumique}$$

$$\tau_c = \frac{V_3}{V_2} \quad \text{Taux d'injection}$$

$$1/\tau_c = \frac{V_2}{V_3} \quad \text{Taux de détente volumique}$$

Machines réceptrices

Description, principe de fonctionnement et Calcul du rendement

Une application majeure de la thermodynamique est constituée par les récepteur thermiques dont le but est de réaliser un transfert thermique d'un milieu à basse température vers un milieu à température plus élevée : au cours d'un cycle fermé, un fluide frigorigène, qui absorbe de l'énergie du milieu froid à une température T_f ($Q_f > 0$) pour la rejeter ensuite dans le milieu chaud à une température T_c ($Q_c < 0$).

Pour réaliser ce transfert thermique, un travail est fourni par un compresseur (W). Selon que l'effet recherché est le refroidissement du milieu froid (conservation ou congélation des aliments, climatisation de l'habitat, patinoire, etc.), ou le réchauffement du milieu chaud (production d'eau chaude sanitaire, chauffage de locaux, de piscines, etc.), ces machines sont respectivement appelées machine frigorifiques ou pompe à chaleur.

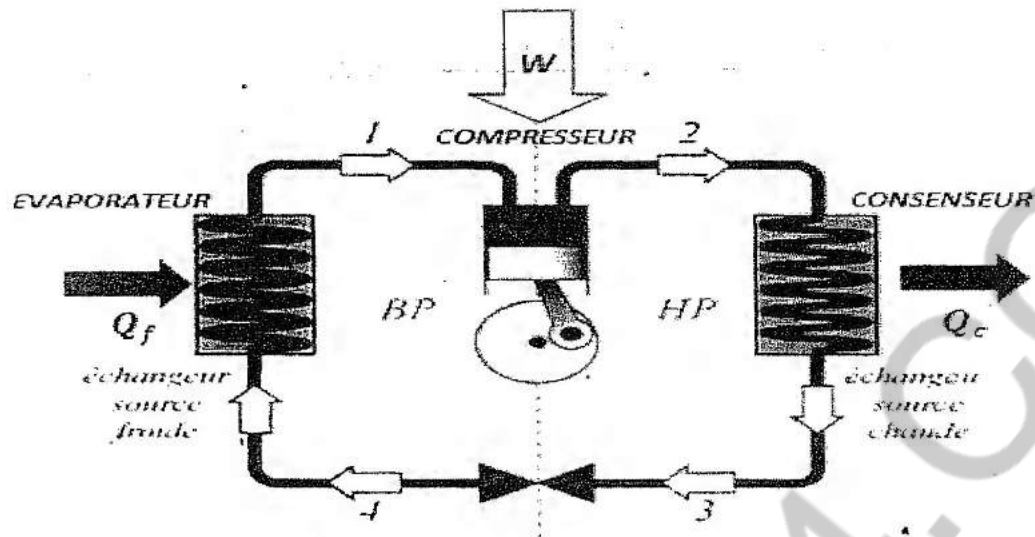


Schéma de principe d'une machine thermique réceptrice

Pompe à chaleur

Une pompe à chaleur est une machine thermodynamique destinée à assurer le chauffage d'un local ou d'un système à partir d'une source de chaleur externe dont la température est inférieure à celle du local ou du système à chauffer.

C'est donc un système de chauffage qui transfère des calories d'un milieu à bas niveau de température vers un milieu où la température doit être supérieure.

L'écoulement naturel de la chaleur s'effectuant toujours d'un corps chaud vers un corps froid, on peut définir également la pompe à chaleur comme un matériel permettant de réaliser l'écoulement de chaleur inverse du sens naturel, c'est-à-dire d'un milieu froid vers un milieu chaud. Une dépense d'énergie sera bien entendu inévitable pour réaliser ce transfert inverse.

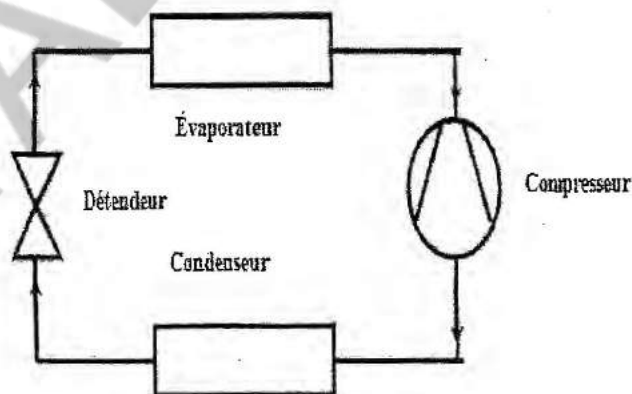
Le tableau ci-dessous, recense quelques phénomènes endothermiques et exothermiques permettant de déplacer de la chaleur dans une pompe à chaleur.

<i>Phénomènes endothermiques (absorbant de la chaleur)</i>	<i>Phénomènes exothermiques (produisant de la chaleur)</i>
Fusion d'un solide	Solidification d'un liquide
Vaporisation d'un liquide	Condensation d'une vapeur
Sublimation d'un solide	Condensation en phase solide
Désorption d'un gaz ou d'une vapeur (d'un liquide ou d'un solide)	Absorption d'un gaz ou d'une vapeur (dans un liquide (absorption), dans un solide (adsorption))
Détente d'un gaz comprimé	Compression d'un gaz

La grande majorité des pompes à chaleur (et des machines frigorifiques) utilise le phénomène de vaporisation d'un liquide pour extraire des calories d'une source froide (milieu extérieur). La restitution de calories au milieu à chauffer s'opère alors en utilisant le phénomène de condensation d'une vapeur.

Éléments principaux d'une pompe à chaleur

Le compresseur : Son rôle est d'aspirer le fluide frigorigène à l'état gazeux, et le comprimer pour augmenter sa pression et sa température.



Le condenseur : Il restitue de la chaleur au milieu à réchauffer, ainsi le fluide frigorigène se refroidit et passe de l'état gazeux à l'état liquide.

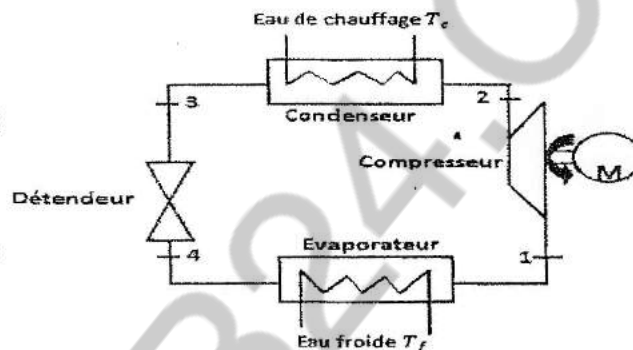
Le détendeur : Il abaisse la pression du liquide frigorigène qui amorce ainsi sa vaporisation avant de l'introduire dans l'évaporateur.

L'évaporateur : Le fluide frigorigène à basse température et à basse pression y absorbe un peu de chaleur du milieu extérieur et devient gazeux. Ce gaz sera ainsi absorbé par le compresseur et le cycle reprend.

Principe de fonctionnement

un fluide frigorigère condensable circule dans un système fermé. Il va effectuer des échanges de chaleur avec le milieu extérieur et subir des transformations de phase liquide/vapeur. S'il s'évapore, il absorbe des calories, s'il se condense, il en cède. Afin de réaliser ces transformations à la température des deux échangeurs, appelés respectivement de ce fait condenseur (source chaude) et évaporateur (source froide), il faut d'une part comprimer le gaz entre les deux échangeurs, puis le détendre d'autre part.

(1-2) compression : La vapeur est aspirée par le compresseur qui la porte à haute pression et haute température (supérieure à celle de la source chaude).



23.

(2-3) refroidissement : Elle circule dans le condenseur où elle repasse à l'état liquide, à pression et à température élevées, en cédant des calories à la source chaude.

(3-4) détente : Le fluide, initialement dans son état liquide, voit sa pression et sa température diminuer en passant dans le détendeur, ce qui a pour effet de le vaporiser partiellement.

(4-1) soutirage de chaleur : faible pression et basse température, le fluide passe de l'état liquide+vapeur à l'état de vapeur dans l'évaporateur en récupérant des calories contenues dans l'eau froide.

Efficacité d'une pompe à chaleur

C'est le rapport entre la chaleur fournie à la source chaude et le travail qu'il a fallu fournir au système pour effectuer cette opération. Elle est définie par :

$$e_p = \frac{-Q_c}{W} \text{ avec } Q_c < 0 \text{ et } W > 0$$

avec

$$Q_f = -Q_c \frac{T_f}{T_c} \text{ et } W = -(Q_c + Q_f) = Q_c \left(\frac{T_f}{T_c} - 1 \right)$$

Pour un cycle réversible

$$e_{pr} = \frac{1}{1 - T_f/T_c} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Pour un cycle irréversible

$$e_{pi} = \frac{-Q_c}{W} = \frac{-Q_c}{-(Q_c + Q_f)} = \frac{1}{1 - T_f/T_c - T_f S_i/Q_c}$$

$$e_{pr} = \frac{1}{1 - T_f/T_c} \Rightarrow e_{pi} < e_{pr} \text{ puisque } Q_c < 0$$

Deuxième méthode (En fonction des enthalpies massiques)

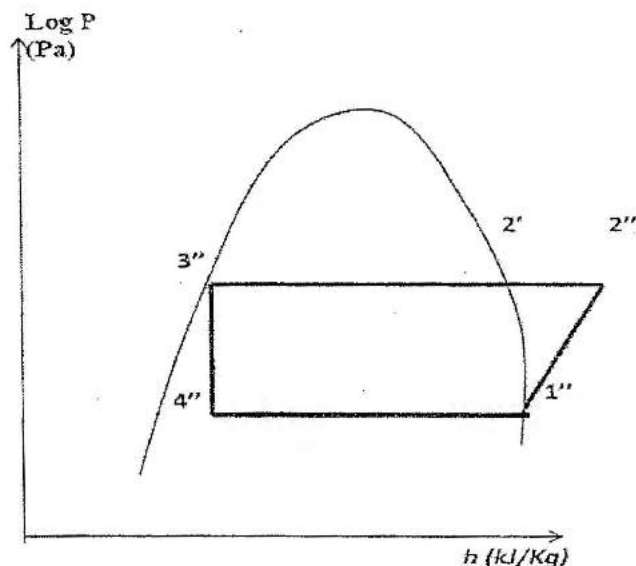
Le cycle fondamental d'une telle machine peut être décomposé en quatre étapes illustrées dans un diagramme enthalpique (diagramme de Mollier).

2'-3'' : **condensation isotherme et isobare** : il y a liquéfaction. La différence d'enthalpie entre 2' et 3'' représente la quantité de chaleur laissée au condenseur

3''-4'' : **détente isenthalpique** du liquide frigorigène. L'enthalpie ne varie pas, le fluide se refroidit par détente, (Détente de Joule-Thomson).

4''-1'' : **évaporation isotherme et isobare** (Le cycle recommence).

1''-2'' : **compression isentropique** : au point 1, le liquide est entièrement vaporisé.



Bilan des échanges de chaleur et de travail

Chaleur extraite à l'évaporateur : $q_f = h_{1''} - h_{4''} > 0$

Travail de compression : $W = h_{2''} - h_{1''} > 0$

Chaleur dégagée au condenseur : $q_c = h_{3''} - h_{2''} < 0$

Détendeur : $h_{4''} = h_{3''}$ d'où $\Delta h = 0$ (isenthalpique).

D'où :

$$e_{th} = \frac{(h_{2''} - h_{3''})}{(h_{2''} - h_{1''})}$$

Efficacité d'un réfrigérateur

C'est le rapport entre la chaleur extraite de la source froide et le travail qu'il a fallu fournir au système pour effectuer une telle opération

$$e = \frac{Q_f}{W}; \text{ avec } Q_f > 0 \text{ et } W > 0$$

$$Q_c = -Q_f \frac{T_c}{T_f} \text{ et } W = -(Q_c + Q_f) = Q_f \left(\frac{T_c}{T_f} - 1 \right)$$

Pour un cycle réversible

$$e_r = \frac{1}{T_c/T_f - 1} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Pour un cycle irréversible

$$e_i = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{-(Q_c + Q_f)} = \frac{1}{T_c/T_f + T_c S_i/Q_f - 1}$$

Avec

$$e_r = \frac{1}{T_c/T_f - 1} \Rightarrow e_i < e_r$$