

# I) Propriété des systèmes thermodynamiques

## (\*) Définition d'un fluide

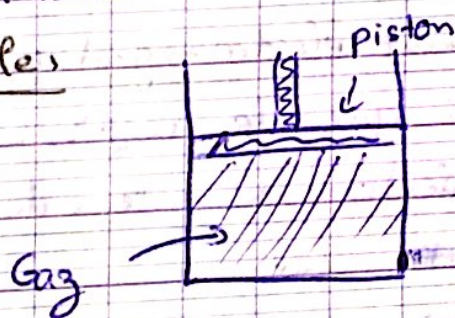
- Un fluide est un milieu matériel continue déformable,
- Un liquide a un volume propre mais pas de forme
- Un gaz n'a pas de volume propre ni de forme.

## (\*) Transformation réversible

- c'est une transformation quasi-statique (c-à-d infiniment lente tel que à chaque instant on a un équilibre)

et pour laquelle il est possible de décrire la transformation en sens inverse, à tout instant, en modifiant infiniment peu les conditions extérieures.

### ↳ Exemples



- La compression du gaz décrit une transformation réversible ssi la vitesse du piston reste inférieur à la vitesse du son (à laquelle les variations de la pression s'établissent)

## (\*) La mesure de la température

- On peut utiliser, pour créer des thermomètres, le phénomène de la dilation des solides ou liquides lors du changement de la températures. On utilise des matériaux (cuivre, aluminium), qui, par leur état, lorsqu'ils se trouvent en équilibre thermique avec un objet, vont indiquer sa température.

#### (4) Échange d'énergie et transfert thermique

→ Il y a de ~~méthodes~~ méthodes pour échanger de l'énergie avec l'extérieur : Travail  $W$  ou transfert thermique. Il ne faut pas confondre entre ces échanges et les énergies. C'est pour ça qu'on introduit  $S$  et  $\Delta$  et  $d$ .

→ Il y a trois moyens pour transférer de la chaleur :

① Conduction dans un milieu dont la température n'est pas homogène et il ne s'accompagne pas de mouvement macroscopique de la matière (les solides par exemple). Voir l'équation de diffusion.

② Convection par un déplacement macroscopique de la matière, et concerne seulement les liquides et les gaz. (comme l'eau dans une casserole chauffée).

③ Rayonnement électromagnétique, susceptible d'échauffer le corps qui le reçoit. Contrairement à ① et ②, il peut s'effectuer dans le vide (Soleil et Terre par exemple).

Rmq Exo 54 Ch. 04 est à faire, très intéressant.

(5) Question La compression isotherme de la vapeur peut-elle conduire directement au solide ?

→ Rép. Oui, d'après le diagramme des phases.



tant qu'on est dans cette zone de température, il est possible d'avoir ce phénomène.

6) Utilisation pratique de l'eau. Par très grande valeur de l'enthalpie massique de l'eau de vaporisation,

→ Dans les cafés par exemple, pour échauffer du lait, on injecte de la vapeur saturante de l'eau dans le lait. Dans le système donc se trouvent deux composants : la vapeur saturante de l'eau de température  $T = 100\text{ °C}$  et le lait liquide de température  $T' < T$ . Pour atteindre l'équilibre, le système se met en transformation. Ceci peut se traduire par deux choses majeures : la vaporisation de l'eau qui se trouve dans le lait, et, la chose la plus importante, la liquéfaction de l'eau vapeur, car son enthalpie massique est très grande,  $h_v = 2260\text{ J.g}^{-1}$ . D'où ceci se transforme par un ajout de la chaleur  $m_v h_v$  à l'énergie interne du lait, ce qui se traduit par une augmentation de la température.

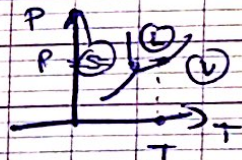
7) La pression du changement de phase ( $P_{I-II}$  ou  $P_v$  par exemple).

• D'après le diagramme des phases (P, T) :

si  $P < P_v$  : alors la matière est totalement du vapeur.

•  $P = P_v$  On peut pas savoir.

•  $P > P_v$  alors la matière est totalement du liquide.



8) Transformations exothermiques ou endothermiques :

• Exothermique : la transformation dégage de la chaleur  $Q < 0$ . (Exemples : la liquéfaction).

• Endothermique : la transformation absorbe de la chaleur  $Q > 0$ . (ex. : la vaporisation).

## II) Evolution d'un système thermodynamique.

### (1) L'insuffisance du premier principe

→ Dans la réalité, il existe des transformations non réalisables, comme si on met un conducteur chaud dans l'eau froide, la transformation va dans ~~le~~ un seul sens, chauffer l'eau par le conducteur. Or, ceci ne peut pas être déduit à partir de la première loi, car elle ne distingue pas entre le travail et le transfert thermique. C'est là où on a besoin d'un principe d'évolution en plus du principe de conservation de l'énergie.

↳ Ce principe peut se traduire par l'énoncé de Kelvin qui cite qu'il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique qui produise du travail à partir d'un seul thermostat (voir démo dans (5) machines thermiques).

### (2) L'entropie statique $S = k_B \ln(\Omega)$

→ On définit une autre entropie (à presque les mêmes propriétés que l'entropie précédente) par  $S = k_B \ln(\Omega)$ .

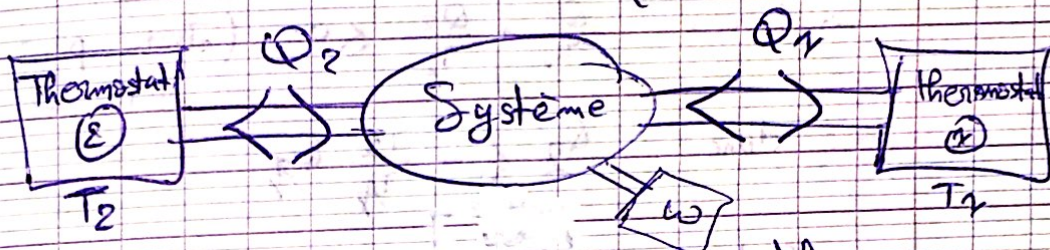
↳  $S$  représente l'entropie d'un système en un état qui s'appelle macroétat.

↳  $\Omega$  représente le nombre des microétats qui mènent vers ce macroétat.

→ L'intérêt d'une telle entropie est qu'elle remplace une transformation interdite par une transformation hautement improbable (c'est le cas quand  $\Delta S < 0$  avec  $\Delta S = k_B \ln(\Omega_2) - k_B \ln(\Omega_1)$  la variation de l'entropie entre deux macroétats).

### (3) Cycle de Carnot, $\Delta$

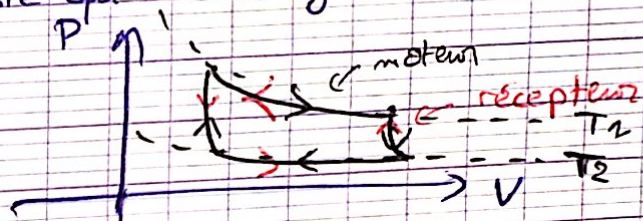
→ Le cycle de Carnot est un cycle réversible au cours duquel le système (le fluide) n'échange de transfert thermique qu'avec deux thermostats seulement (de températures  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_1 > T_2$ ) (mais il donne du travail).



↳ C'est un cycle dit thermique réversible.

→ Quelques résultats importants,

⇒ Il n'existe qu'un seul cycle de Carnot, celui pour lequel :



↳ En effet, lors de l'échange avec un seul thermostat, le système est nécessairement en équilibre thermique car la transformation est réversible, donc  $T_{\text{sys}} = T_1$  ou  $T_{\text{sys}} = T_2$ . La transformation est donc isotherme réversible. Or comme le système va nécessairement passer régulièrement par  $T_1$  et  $T_2$  puisqu'il décrit un cycle, il faut donc établir une phase de changement de température qui ne peut avoir lieu que sans si le système n'échange aucun transfert thermique avec les deux thermostats. ~~Et~~ puisque le cycle est <sup>réversible</sup> dit thermique, alors il s'agit d'une transformation adiabatique réversible.

⇒ Pour calculer  $Q_1$  (transfert thermique avec source  $T_1$ ), on utilise le fait que pour un fluide dont

l'énergie interne ne dépend que de la température, et comme la transformation est isotherme, alors

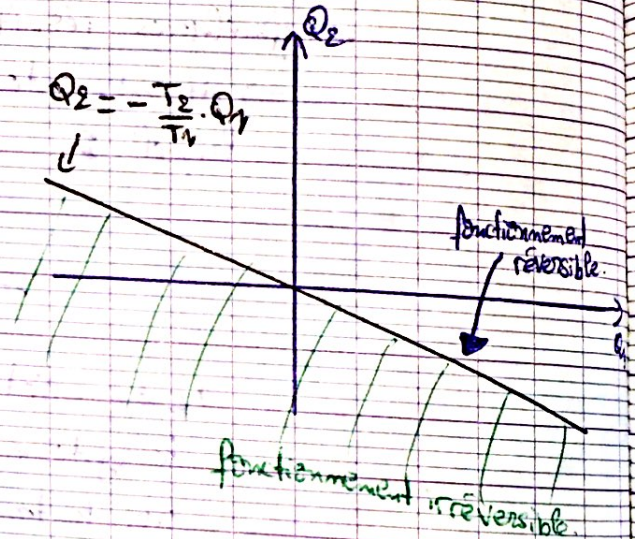
$$\Delta U_{\text{isotherme}} = 0. \text{ D'où } Q_1 + W_1 = 0$$

(4) L'interprétation graphique de l'inégalité de Clausius:

→ On a,  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ . (Juste pour une machine ditherme cyclique).

donc,  $Q_2 \leq -\frac{T_2}{T_1} Q_1$

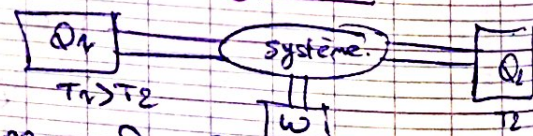
→ On trace le diagramme de Paveau,  $(Q_2, Q_1)$ ,



(5) Fonctionnement de la machine ditherme cyclique

(a)  moteur ditherme cyclique

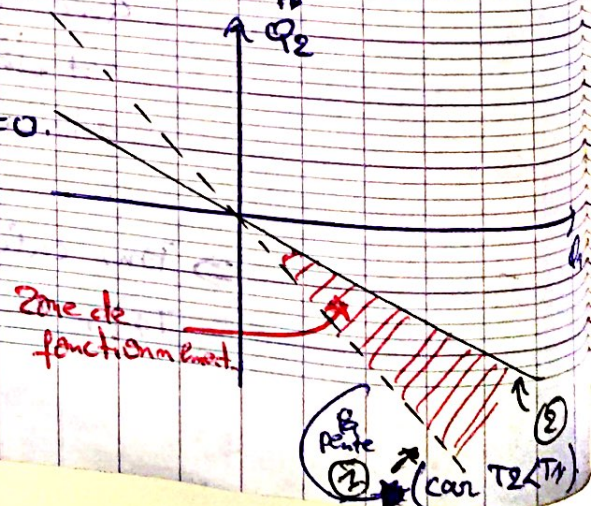
→ Zone de fonctionnement,



(1) d'après le 1<sup>er</sup> principe,  $Q_1 + Q_2 = -W > 0$  (moteur)

(2) d'après 2<sup>e</sup> principe,  $Q_2 \leq -\frac{T_2}{T_1} Q_1$

On trace donc les deux droites, (1)  $Q_2 + Q_1 = 0$  et (2)  $Q_2 + \frac{T_2}{T_1} Q_1 = 0$ .



→ Donc, pour un moteur dont  $T_1 > T_2$ , il faut nécessairement que  $Q_1 > 0$  et  $Q_2 < 0$ .

source chaude

source froide.

→ Le rendement d'un tel moteur diatherme est toujours inférieur au rendement d'un moteur diatherme réversible, qui est le cycle de Carnot.

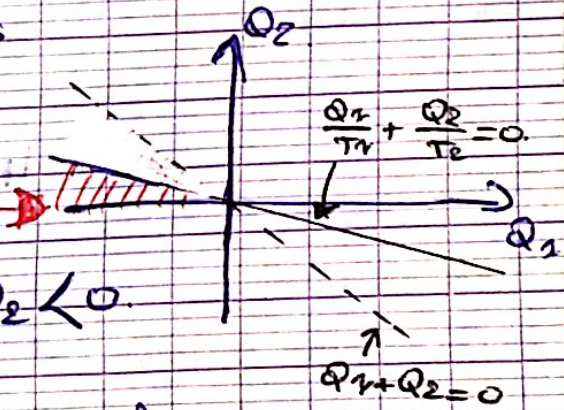
### (b) Réfrigérateur diatherme.

→ Zone de fonctionnement.

• il faut transférer de la chaleur de la source froide à la source chaude. Donc  $Q_2 < 0$  et  $Q_1 > 0$ .



↳ D'après le diagramme de Rankine, ceci n'est possible que dans la zone



⇒ On en déduit donc qu'on a nécessairement  $Q_1 + Q_2 < 0$ .

D'où  $W > 0$ .

Donc il faut fournir du travail, ce qui est en accord avec le 2<sup>e</sup> principe.

(5) Une machine diatherme avec des pseudo-sources.

→ Prenant le cas du réfrigérateur de la vie courante, à chaque cycle sa ~~sa~~ température à l'intérieur change, ce n'est <sup>donc</sup> pas un vrai thermostat. Dans ce cas, on suppose que la température reste constante lors d'un cycle, et qu'elle ne change qu'après plusieurs cycles. Dans ce cas on applique ce qui précède aux échanges élémentaires:  $S_{11}$  et  $S_{21}$  et  $S_{22}$ .

(6) L'état final d'un mélange de deux états physique différents.

↳ Exemple: Mélange de glace et d'eau liquide:

→ L'eau et la glace sont des "fluides" incompressibles, et condensés, donc des capacités thermiques massiques sont constantes ( $c_g \approx cte$  et  $c_e \approx cte$ ).

→ Pour prévoir l'état final, il faut tout d'abord calculer les variations de l'enthalpie maximales.

↳ Exemple:



On pose  $m_g = 60 \text{ g}$  de glace (température  $t_g = 20^\circ\text{C}$ ) et  $m_e = 30 \text{ g}$  d'eau liquide avec ( $t_e = 45^\circ\text{C}$ )

↳ On calcule l'énergie nécessaire pour ramener la glace de la température  $t_g$  à  $t = 0^\circ\text{C}$ , de  $m$  pour ramener l'eau liquide de la température  $t_e$  à  $t = 0^\circ\text{C}$ .

~~En~~ Cette énergie est (resp.):

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_g &= m_g \cdot c_g \cdot (T_0 - T_g) > 0 \\ \Delta H_e &= m_e \cdot c_e \cdot (T_0 - T_e) < 0 \end{aligned} \right\}$$

↳ Si  $|\Delta H_g| < |\Delta H_e|$ ,

alors la glace va donner une portion pour qu'elle devienne liquide:  $x \cdot P_g$  et à l'équilibre on fait:  $\Delta H_g + \Delta H_e + x \cdot P_g = 0$

↳ De  $m$  si  $|\Delta H_e| < |\Delta H_g|$ .

pour trouver  $x$ .

Le signe dépend si l'échange est

d'état est exo ou endo



↳ Pour calculer l'entropie du système, on la sépare en Entropie de refroidissement de l'eau liquide  $\Delta S = m_e \cdot c_e \cdot \ln\left(\frac{T_0}{T_2}\right)$  et Entropie de chauffage.

Remq. Pour les phases condensées, on a toujours:  $\Delta U = m \cdot c \cdot \Delta T$ ,  $\Delta H = m \cdot c \cdot \Delta T$  et  $\Delta S = m \cdot c \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ .

$$\Delta S = m_g \cdot c_g \cdot \ln\left(\frac{T_0}{T_g}\right)$$

et Entropie de changement d'états  $S = \pm \frac{P}{T_0}$

Le signe dépend de  $m$  si le changement d'état est exothermique ou endothermique.  
Si  $g \rightarrow l$ , on aura  $\oplus$  car ce changement d'état libère de la chaleur.  
↳ glace ↳ liquide

(7) Écart entre rendement d'un moteur réel et rendement théorique.

→ Parfois on trouve que le rendement d'un moteur (par exemple moteur à quatre temps) réel est très inférieur devant le rendement théorique. Ceci est dû essentiellement aux Rayonnements du moteur (rayonnement thermique, voir (3) statique des fluides).

(8) Différence entre moteur électrique et moteur thermique.

→ La différence entre les deux réside dans le rendement théorique des deux. Le moteur électrique a pour rendement maximal  $\eta$  (la perte est dû seulement à l'effet Joule), or pour un moteur théorique thermique (Carnot par exemple), le rendement  $< \eta$  (mais pas toujours).

d'état est exothermique  
ou endothermique

(9) Le résonateur de Helmholtz :

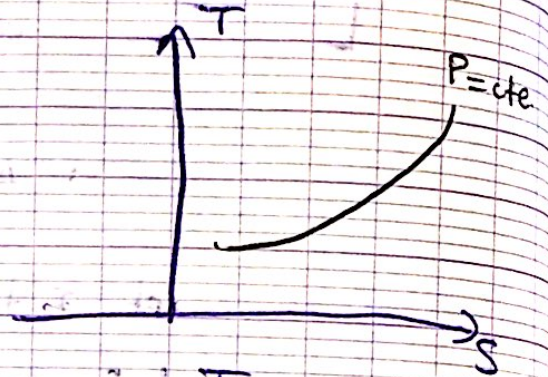
→ Voir mille et une questions MPSI, page 477

(10) La courbe (T, S)

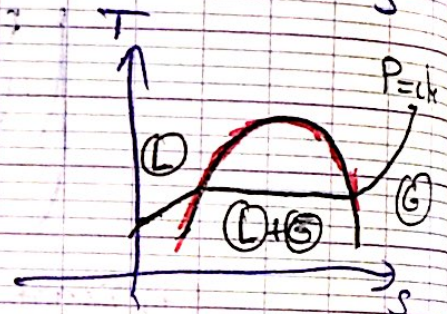
→ Sans changement de phase, et pour un gaz parfait ou une phase condensée, on a :

$$S = S_0 + K \cdot \ln(T)$$

donc  $T = K' \cdot e^{S/K}$



→ Lors du changement d'état, la courbe change, et on obtient la m<sup>e</sup> courbe de saturation :



d'un point dans deux phases

(11) Astuce pour déterminer une entropie de changement de phase

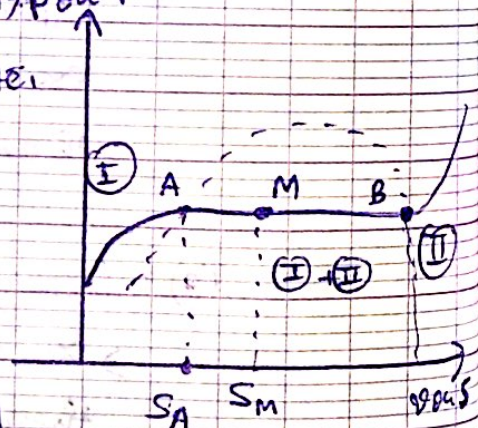
Pour déterminer  $S_m$  (massique) pour T

On a : par convexité

$$S_m = (1 - x_{II}) \cdot S_A + x_{II} \cdot S_B$$

$$= S_A + x_{II,M} (S_B - S_A)$$

$$\Delta_{I-II} S$$



donc  $S_m = S_I + x_{II,M} \Delta_{I-II} S$

→ De m<sup>e</sup> pour déterminer l'enthalpie massique,

On a de m<sup>e</sup> :  $h_m = x_I \cdot h_A + x_{II} \cdot h_B$

$$h_m = h_I + x_{II,M} \Delta_{I-II} h$$