Thermodynamique et mécanique des fluides – Chapitre 2

Rappels de thermodynamique

I. Description et transformation d'un système thermodynamique . . . 1
I.1. Système et milieu extérieur . . . 1
I.2. Variables d'état . . . 1
I.3. Énergie interne et enthalpie . . . 2
I.4. Le modèle du gaz parfait . . . 2
I.5. Les phases condensées . . . 4
I.6. Transformation thermodynamique d'un système . . . 4
II. Premier principe de la thermodynamique . . . 4
II.1. Le travail des forces de pression . . . 4
II.2. Les transferts thermiques . . . 5
II.3. Énoncé du premier principe . . . 5
III. Second principe de la thermodynamique . . . 6
III.1. Nécessité d'un second principe . . . 6
III.2. Énoncé du second principe . . . 6
III.3. Expressions de l'entropie . . . 7
III.4. Loi de Laplace . . . 8
IV. Corps pur en équilibre sous deux phases . . . 8
IV.1. Changements d'état d'un corps pur . . . 8
IV.2. Diagramme de phase (P,T) . . . 8
V. Machines thermiques . . . 9
V.1. Application des deux principes . . . 9
V.2. Moteur ditherme . . . 10
V.3. Récepteur ditherme . . . 10

I. Description et transformation d'un système thermodynamique

I.1. Système et milieu extérieur

En thermodynamique, on étudie principalement les échanges entre un système et le milieu extérieur.

Un système est dit :

- **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur ;
- **fermé** s'il n'échange pas de matière mais peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur ;
- **ouvert** s'il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Par convention :

- une énergie reçue par le système depuis le milieu extérieur est positive ;
- une énergie fournie par le système au milieu extérieur est négative.

I.2. Variables d'état

Un système est décrit par un ensemble de **variables d'état**. On distingue :

- les **variables intensives** qui sont indépendantes de la taille du système (pression P, température T...) ;
- les **variables extensives** qui sont proportionnelles à la taille du système (volume V, quantité de matière n...).

Un système est à l'**équilibre** lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps. Ces variables sont alors reliées entre elles par des **équations d'état** (par exemple $PV = nRT$ pour un gaz parfait).

Une **fonction d'état** est une fonction qui ne dépend que des variables d'état du système. Sa variation lors d'une transformation thermodynamique est donc indépendante du chemin suivi.

I.3. Énergie interne et enthalpie

L'**énergie interne** U d'un système est la somme des énergies cinétiques et potentielles microscopiques de chaque particule constituant le système, c'est une fonction d'état extensive.

On définit la **capacité thermique à volume constant** d'un système telle que :

On définit également :

- la **capacité thermique molaire à volume constant** $C_{\mathrm{V,m}} = \dfrac{C_{\mathrm{V}}}{n}$ avec n la quantité de matière du système ;
- la **capacité thermique massique à volume constant** $c_{\mathrm{V}} = \dfrac{C_{\mathrm{V}}}{m}$ avec m la masse du système.

L'**enthalpie** H d'un système, qui est également une fonction d'état extensive, est définie telle que :

On définit la **capacité thermique à pression constante** d'un système telle que :

On définit également :

- la **capacité thermique molaire à pression constant** $C_{\mathrm{P,m}} = \dfrac{C_{\mathrm{P}}}{n}$ avec n la quantité de matière du système ;
- la **capacité thermique massique à pression constant** $c_{\mathrm{P}} = \dfrac{C_{\mathrm{P}}}{m}$ avec m la masse du système.

Le **coefficient adiabatique** est le rapport des deux capacités thermiques :

I.4. Le modèle du gaz parfait

Un **gaz parfait** est modélisé par un ensemble d'atomes ou de molécules assimilés à des sphères dures, de diamètre négligeable par rapport à la distance moyenne qui les sépare. Les seules interactions entre ces particules sont des interactions élastiques dues à des collisions, il n'y a pas d'interaction à distances. On peut montrer que tout gaz réel peut être modélisé par un gaz parfait à basse pression et haute température.

Ce modèle permet d'établir l'**équation d'état des gaz parfaits** :

avec $R = 8{,}314\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ la constante des gaz parfaits.

La **première loi de Joule** énonce que l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. La définition de la capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait donne alors : $C_\mathrm{V} = \dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$, et on peut exprimer la variation d'énergie interne associée à une variation de température ΔT telle que :

La théorie cinétique des gaz permet de montrer que :

- l'énergie interne d'un **gaz parfait monoatomique** peut s'exprimer :

$$\boxed{U = \frac{3}{2} n R T} ;$$

- l'énergie interne d'un **gaz parfait diatomique** peut s'exprimer :

$$\boxed{U = \frac{5}{2} n R T} .$$

La **seconde loi de Joule** énonce que l'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. La définition de la capacité thermique à pression constant d'un gaz parfait donne alors : $C_\mathrm{P} = \dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}$, et on peut exprimer la variation d'enthalpie associée à une variation de température ΔT telle que :

Application :

Déterminons l'expression de l'enthalpie d'un gaz parfait monoatomique en fonction de sa température, puis la valeur de son coefficient adiabatique.

De façon générale, les deux capacités d'un gaz parfait sont reliées par la **relation de Mayer** :

Application :

Montrons que les capacités d'un gaz parfait peuvent s'exprimer : $C_\mathrm{V} = \dfrac{n R}{\gamma - 1}$ et $C_\mathrm{P} = \dfrac{\gamma n R}{\gamma - 1}$.

I.5. Les phases condensées

Les liquides et les solides sont des **phases condensées**.

Une phase condensée est dite :

- **indilatable** si son volume n'évolue pas avec la température ;
- **incompressible** si son volume n'évolue pas avec la pression.

En pratique, on peut considérer que la plupart des liquides et des solides sont des phases condensées indilatables et incompressibles.

Comme le volume d'une phase condensée indilatable et incompressible n'évolue pas, son équation d'état est :

L'énergie interne et l'enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépendent que de sa température, comme pour un gaz parfait. La variation d'énergie interne et la variation d'enthalpie associée à une variation de température ΔT d'une phase condensée indilatable et incompressible peuvent alors s'exprimer :

avec $C = C_{\mathrm{P}} = C_{\mathrm{V}}$ sa capacité thermique.

I.6. Transformation thermodynamique d'un système

Une transformation correspond à une évolution d'un système entre un état initial et un état final, chacun étant à l'équilibre thermodynamique.

Parmi les nombreuses transformations possibles, il faut distinguer :

- les **transformations quasi-statiques** qui sont des transformations infiniment lentes, où le système est à l'équilibre thermodynamique à chaque instant ;
- les **transformations réversibles** qui sont des transformations quasi-statiques dont le sens d'évolution peut être inversé, il n'y a alors aucune entropie créée ;
- les **transformations irréversibles** qui sont des transformations rapides (brutales) où le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique à chaque instant.

En fonction des variables maintenues constantes pendant une transformation, celle-ci est dite :

- **isochore** si le volume V du système est constant ;
- **isobare** si la pression P du système est constante ;
- **isotherme** si la température T du système est constante ;
- **adiabatique** s'il n'y a pas d'échange de transfert thermique avec le milieu extérieur $(Q = 0)$;
- **diatherme** s'il y a un échange de transfert thermique avec le milieu extérieur $(Q \neq 0)$;
- **isentropique** si l'entropie S du système est constante ;
- **monotherme** si la température T_{ext} du milieu extérieur est constante ;
- **monobare** si la pression P_{ext} du milieu extérieur est constante.

II. Premier principe de la thermodynamique

II.1. Le travail des forces de pression

Le **travail des forces de pression** reçu par un système, soumis à une force de pression extérieure P_{ext}, au cours d'une transformation où son volume passe de V_1 à V_2 est :

Pour une transformation isochore, comme $\mathrm{d}V = 0$, on obtient :

$$W_\mathrm{P} = 0.$$

Pour une transformation quasi-statique, le système de masse m est à chaque instant en équilibre avec le milieu extérieur. La pression du système est alors $P = P_\mathrm{ext}$, et on peut exprimer le travail :

$$W_\mathrm{P} = -\int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}V = -m\int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}v$$

avec v le volume massique du système. Le travail des forces de pression reçu par unité de masse correspond ainsi à l'aire balayée sous la courbe du diagramme de Clapeyron (P, v) entre l'état initial et l'état final.

Application :

Une enceinte cylindrique verticale, fermée par un piston mobile de surface S et de masse négligeable, est remplie d'un gaz parfait en équilibre avec le milieu extérieur à la pression P_0 et à la température T_0. En déposant rapidement une masse M sur le piston, le volume du gaz passe immédiatement de V_0 à V_1. Exprimons le travail des forces de pression correspondant.

II.2. Les transferts thermiques

On distingue trois types de transferts thermiques Q :

- la **conduction** qui correspond à un transfert thermique par contact sans déplacement de matière ;
- la **convection** qui correspond à un transfert thermique dû aux déplacements de particules à des températures différentes ;
- le **rayonnement** qui correspond à un transfert thermique par émission électromagnétique, puisque tout corps émet un rayonnement qui dépend de sa température.

Un système est **calorifugé** s'il ne permet pas les échanges thermiques avec le milieu extérieur, toutes ses transformations sont alors adiabatiques.

Un **thermostat** est un système dont la température est constante, et qui ne varie pas au cours d'un transfert thermique, on peut alors considérer que sa capacité thermique est infinie.

II.3. Énoncé du premier principe

Le **premier principe de la thermodynamique** énonce que la variation de l'énergie d'un système thermodynamique fermé au cours d'une transformation s'exprime :

avec :

- $\Delta E_\mathrm{c,macro}$ sa variation d'énergie cinétique macroscopique ;
- $\Delta E_\mathrm{p,macro}$ sa variation d'énergie potentielle macroscopique ;
- ΔU sa variation d'énergie interne ;
- $W = W_\mathrm{P} + W_\mathrm{autres}$ le travail reçu par les forces de pression et les autres forces ;
- Q le transfert thermique reçu.

Comme les énergies macroscopiques n'évoluent pas pour la plupart des systèmes étudiés (c'est-à-dire que $\Delta E_{\text{c,macro}} = \Delta E_{\text{p,macro}} = 0$), le premier principe donne :

Dans le cas particulier d'une transformation isochore ($W_{\text{P}} = 0$), en l'absence d'autre travail que celui des forces de pression ($W_{\text{autres}} = 0$), on obtient :

$$\Delta U = Q.$$

Dans le cas particulier d'une transformation isobare avec $P = P_{\text{ext}}$, ou monobare avec $P = P_{\text{ext}}$ dans l'état initial et dans l'état final, en l'absence d'autre travail que celui des forces de pression ($W_{\text{autres}} = 0$), on peut exprimer la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = \Delta\left(U + P\,V\right) = \Delta U + P_{\text{ext}}\,\Delta V = -P_{\text{ext}}\,\Delta V + Q + P_{\text{ext}}\,\Delta V = Q.$$

Application :

On reprend l'application précédente avec l'enceinte cylindrique sur laquelle on dépose une masse.
Exprimons la température finale T_1 en fonction de la température initiale T_0, en considérant que l'enceinte est calorifugée et que le gaz parfait est diatomique.

III. Second principe de la thermodynamique

III.1. Nécessité d'un second principe

Toutes les transformations vérifiant la conservation de l'énergie ne se réalisent pas en pratique. La mise en contact d'un corps chaud avec un corps froid tend toujours à une uniformisation de leurs températures, alors que la différence de température pourrait s'accentuer tout en respectant le premier principe.

Il est alors nécessaire d'avoir un second principe qui précise le sens d'évolution des transformations, et qui permet donc de prédire si une transformation est réalisable.

III.2. Énoncé du second principe

Pour tout système fermé et isolé, il existe une fonction d'état extensive S, appelée **entropie**, qui est maximale à l'équilibre thermodynamique.

Le **second principe de la thermodynamique** énonce que la variation d'entropie d'un système thermodynamique fermé au cours d'une transformation où il est en contact avec un thermostat à la température T_{ext} s'exprime :

avec :

- $S_{\text{éch}} = \int \dfrac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ l'**entropie échangée**, où δQ est le transfert thermique élémentaire reçu par le thermostat ;
- $S_{\text{créée}} \geqslant 0$ l'**entropie créée**, qui est strictement positive pour une transformation irréversible et nulle pour une transformation réversible.

Comme $S_{\text{éch}} = 0$ pour un système isolé, son entropie ne peut que croitre au cours d'une transformation irréversible.

Une transformation est isentropique ($\Delta S = 0$) si elle est réversible ($S_{\text{créée}} = 0$) et adiabatique ($Q = 0$).

Pour une transformation quasi-statique, le système est à chaque instant en équilibre avec le thermostat. La température du système est alors $T = T_{\text{ext}}$, et on peut exprimer l'entropie échangée :

$$S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T}.$$

III.3. Expressions de l'entropie

On peut montrer que l'entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible de capacité thermique C à la température T peut s'exprimer :

$$S = S_{\text{réf}} + C \ln\left(\frac{T}{T_{\text{réf}}}\right)$$

avec $S_{\text{réf}}$ l'entropie à la température $T_{\text{réf}}$.

On peut montrer que l'entropie d'un gaz parfait de volume V, à la température T et à la pression P peut s'exprimer :

$$S = S_{\text{réf}} + C_{\text{V}} \ln\left(\frac{T}{T_{\text{réf}}}\right) + n\,R \ln\left(\frac{V}{V_{\text{réf}}}\right) = S_{\text{réf}} + C_{\text{P}} \ln\left(\frac{T}{T_{\text{réf}}}\right) - n\,R \ln\left(\frac{P}{P_{\text{réf}}}\right)$$

avec $S_{\text{réf}}$ l'entropie à la température $T_{\text{réf}}$ et à la pression $P_{\text{réf}}$ pour un volume $V_{\text{réf}}$.

Application :

On reprend l'application précédente avec l'enceinte cylindrique calorifugée sur laquelle on dépose une masse.
Exprimons l'entropie créée au cours de la transformation.

III.4. Loi de Laplace

On admet qu'une transformation isentropique, c'est-à-dire adiabatique et réversible, subie par un gaz parfait de volume V à la pression P vérifie la **loi de Laplace** :

On obtient alors pour une telle transformation d'un état 1 vers un état 2 :

$$P_1\,V_1^{\gamma} = P_2\,V_2^{\gamma}.$$

Application :

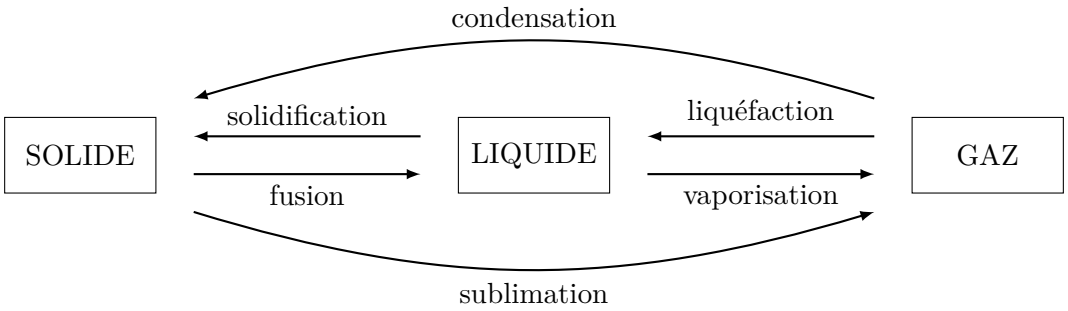
Montrons que la loi de Laplace peut s'écrire de façon équivalente : $T\,V^{\gamma-1} = \text{cste}$ et $T\,P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cste}$.

IV. Corps pur en équilibre sous deux phases

IV.1. Changements d'état d'un corps pur

Un **corps pur** ne contient qu'une seule espèce chimique (atome ou molécule).

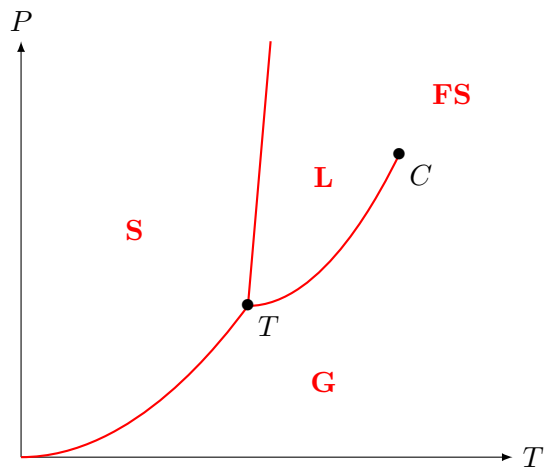
Les changements d'état, aussi appelés **transitions de phase**, d'un corps pur sont rappelées ci-dessous :



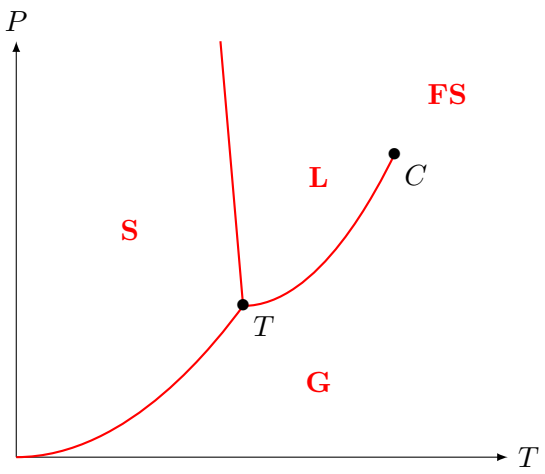
- Pour une transformation à pression constante, le changement d'état d'un corps pur s'effectue toujours à température constante.
- Pour une transformation à température constante, le changement d'état d'un corps pur s'effectue toujours à pression constante.

IV.2. Diagramme de phase (P, T)

On peut représenter les frontières des changements d'état sur un diagramme de phase (P, T). On présente ci-dessous l'allure du diagramme pour la plupart des corps (à gauche), et pour l'eau (à droite).



pour la plupart des corps purs



pour l'eau

Le diagramme de l'eau présente la particularité d'avoir une frontière de pente négative entre les phases liquide et solide.

Il apparait deux points particuliers sur les diagrammes :

- le **point triple** T correspondant à l'unique condition de température et de pression pour laquelle les trois phases peuvent coexister ;
- le **point critique** C au-delà duquel le corps ne présente plus qu'un seul état fluide, on parle alors de **fluide supercritique**.

V. Machines thermiques

V.1. Application des deux principes

Une machine thermique permet de convertir un transfert thermique en un travail, ou inversement, à l'aide de la transformation cyclique d'un système.

On note W le travail total reçu par un système au cours d'un cycle, et Q_i les différents transferts thermiques reçus par les thermostats de températures T_i. Comme le système revient dans son état initial à la fin d'un cycle, la variation d'énergie interne totale est nulle, et le premier principe de la thermodynamique donne donc :

$$\Delta U = W + \sum_i Q_i = 0.$$

L'entropie S étant également une fonction d'état, sa variation sur un cycle est nulle, et le second principe de la thermodynamique donne donc :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + S_{\text{créée}} = 0$$

avec $S_{\text{créée}} \geqslant 0$.

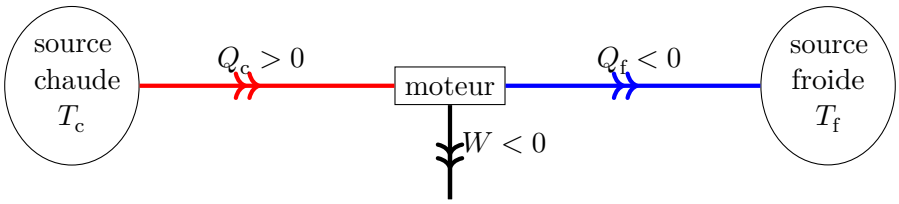
Il n'existe pas de moteur monotherme, c'est-à-dire de machine qui fournisse un travail au milieu extérieur à partir d'une seule source de chaleur. En effet, le second principe donne pour une machine monotherme : $\frac{Q}{T} + S_{\text{créée}} = 0$, d'où : $Q \leqslant 0$, et on en déduit : $W \geqslant 0$ d'après le premier principe. Une machine monotherme ne peut donc pas fournir de travail au milieu extérieur.

On étudie principalement des machines thermiques dithermes, constituées d'une source chaude de température T_{c} qui fournit un transfert thermique Q_{c} et d'une source froide de température T_{f} qui fournit un transfert thermique Q_{f}. L'application des deux principes donne alors :

avec $S_{\text{créée}} \geqslant 0$.

V.2. Moteur ditherme

Un **moteur ditherme** fournit un travail au milieu extérieur ($W < 0$) en prélevant de l'énergie thermique de la source chaude ($Q_c > 0$) et en la restituant à la source froide ($Q_f < 0$), comme représenté schématiquement ci-dessous.



Le cycle d'un moteur représenté dans un diagramme de Clapeyron (P, v) est parcouru dans le sens horaire.

Le **rendement d'un moteur** est :

Le **théorème de Carnot** indique que le rendement d'un moteur est maximal lorsque ses transformations sont réversibles, on obtient alors le **rendement de Carnot** :

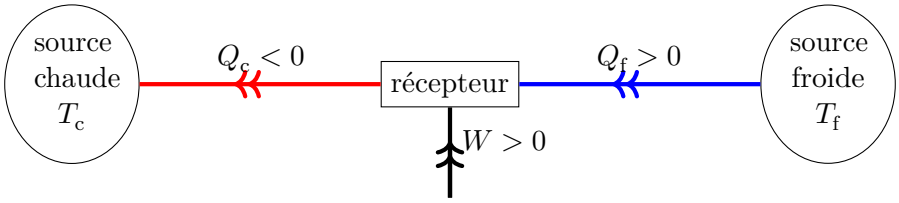
$$\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

Application :

Retrouvons l'expression du rendement de Carnot à l'aide des deux principes de la thermodynamique.

V.3. Récepteur ditherme

Un **récepteur ditherme** reçoit du travail ($W > 0$) pour prélever de l'énergie thermique de la source froide ($Q_f > 0$) et la fournir à la source chaude ($Q_c < 0$).



Le cycle d'un récepteur ditherme représenté dans un diagramme de Clapeyron (P, v) est parcouru dans le sens anti-horaire.

On distingue deux types de récepteurs dithermes :

- le **réfrigérateur** dont le but est de refroidir la source froide ;
- la **pompe à chaleur** dont le but est de réchauffer la source chaude.

L'**efficacité d'un réfrigérateur** est :

avec $e_C = \dfrac{T_f}{T_c - T_f}$ l'**efficacité de Carnot** obtenue avec un réfrigérateur réversible.

L'**efficacité d'une pompe à chaleur**, aussi appelée **coefficient de performance** (COP), est :

avec $e_C = \dfrac{T_c}{T_c - T_f}$ l'**efficacité de Carnot** obtenue avec une pompe à chaleur réversible.