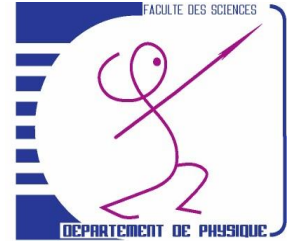


UNIVERSITE D'ANTANANARIVO



UNIVERSITÉ D'ANTANANARIVO
Domaine sciences et
TECHNOLOGIES
MENTION PHYSIQUE ET
APPLICATIONS



COURS
DE
TERMODYNAMIQUE PHYSIQUE
Parcours : Mathématiques Semestre 4

Année Universitaire 2021 2022

GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE

I – Définition et but de la thermodynamique

La thermodynamique est la science traduisant les rapports entre la chaleur et la mécanique :
La chaleur s'intéresse aux phénomènes physiques se manifestant :

- soit par une variation de température du corps étudié
- soit par un changement de son état physique

La mécanique s'occupe du mouvement du corps sans tenir compte des phénomènes calorifiques

- Pour l'aspect macroscopique, la thermodynamique s'intéresse aux propriétés de la matière dans son ensemble.
- La thermodynamique peut s'intéresser également à l'aspect individuel des atomes ou des molécules constituant la matière, cela concerne l'aspect microscopique. Etant donné le très grand nombre de ces entités, l'étude nécessite l'utilisation des méthodes de calcul statistique : cette branche d'étude s'appelle la thermodynamique statistique.

II – Définition d'un système et du milieu extérieur (M.E.) en thermodynamique

En thermodynamique, le **système** est la partie du corps qui subit des transformations avec échanges d'énergie et éventuellement de matière. Tout ce qui n'est pas **système** constitue le **milieu extérieur**.

Exemple : Un gaz enfermé dans un récipient constitue un **système** thermodynamique. Les surfaces (intérieure et extérieure) du récipient et l'espace extérieur forment le milieu extérieur (M. E.).

Un système est dit fermé lorsqu'il ne peut échanger avec le milieu extérieur (M.E) que de l'énergie sous quelque forme que ce soit

Le système est ouvert s'il peut échanger avec le milieu extérieur (M.E) de la matière et de l'énergie.

Un système est dit isolé lorsqu'il n'échange avec le M.E ni matière , ni énergie .

III – Equilibre thermodynamique d'un système

Un système est en équilibre thermodynamique s'il est en équilibre mécanique, chimique et thermique :

- Le système est en équilibre mécanique s'il n'y a aucune force non compensée à l'intérieur du système (somme des forces d'interaction entre les atomes ou molécules constituant le système , nulle) et que la somme des forces appliquées au système de la part du M.E est nulle .

- Le système est en équilibre chimique s'il n'y a pas de réactions chimiques ni transfert de matière d'une partie du système vers une autre partie du système ou vers le M.E.

- Le système est en équilibre thermique si tous ses points sont à la même température que le M.E.

IV – Variables d'état d'un système

Les variables d'état d'un système en équilibre thermodynamique sont des variables macroscopiques, comme le volume V , la pression p et la température absolue T , permettant de décrire l'état du système. Chaque variable d'état prend la même valeur en tout point du système en équilibre thermodynamique. Deux de ces variables d'état sont seulement indépendantes. Donc, on peut prendre l'un des 3 couples suivant pour caractériser complètement le fluide :

$$(p, V) ; (V, T) \text{ et } (p, T)$$

Si les valeurs d'une variable d'état ne dépendent pas de la masse m du système, elle est dite à caractère intensif. Exemple: la pression p , la température T ,

Si les valeurs d'une variable d'état dépendent de la masse m du système, elle est dite à caractère extensif. Exemple: le volume V , le nombre de moles n ,

V – Phase et Equation d'état d'un système en équilibre thermodynamique

On appelle phase, toute partie homogène d'un système c à d toute partie dont la composition est la même en tous les points.

Exemple : le système constitué par 2 phases Liquide et Solide de l'eau.

L'équation d'état d'un système est la formule qui relie les différentes variables d'état d'un système en équilibre thermodynamique.

<p><u>Exemples</u> :</p> <p>Pour un G.P. : $p.V = n.R.T$ Pour le gaz réel de V.D.W :</p> $\left(p + \frac{n^2.a}{V^2}\right) (V - n.b) = n.R.T$ <p>(Van Der Waals)</p>	<p>p : pression V : volume T : température absolue n : nombre de moles $\frac{a}{V^2}$: pression interne b : covolume</p>
--	---

VI – Relations mathématiques traduisant l'existence d'une équation d'état .

1°) Fonction scalaire $f(M)$.

Une fonction scalaire $f(M)$ est une fonction de point : à un point M de coordonnées cartésiennes (x, y, z) , on fait correspondre un nombre réel $f(x, y, z)$.

Exemple : $f(M) = f(x, y, z) = x^2.y + z^3$

Donc , une fonction scalaire peut être définie par une fonction à une ou plusieurs variables :

$$f(x) = x^2 \quad ; \quad f(x, y) = x^2 + 2.y \quad ; \quad f(x, y, z) = x.y^2 + \sin(z) \quad ; \quad \dots\dots\dots$$

2°) Dérivée partielle d'une fonction à plusieurs variables $f(x, y, z)$, par rapport à une des variables

La dérivée partielle de la fonction à 3 variables $f(x, y, z)$ par rapport à la variable x , notée $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$ est la dérivée de f par rapport à x , les variables y et z étant considérées comme

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} . dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} . dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} . dz$$

constantes .

Exemple : $f(x, y, z) = x^2.y + z^3 \Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} = 2.xy \quad ; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} = x^2 \text{ et } \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} = 3.z^2$

Remarque : S'il n'y a pas risque de confusion, on peut représenter la dérivée partielle $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$ par $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)$

3°) Différentielle df d'une fonction à plusieurs variables $f(x, y, z)$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} . dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} . dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} . dz$$

Exemple : $f(x, y, z) = x^2.y + z^3 \Rightarrow df = 2.x.y . dx + x^2 . dy + 3.z^2 . dz$

4°) Relations de Reech .

Soient x, y, z les variables d'état d'une phase d'un système et $f(x, y, z) = 0$ son équation d'état . On peut établir les 2 relations de Reech suivantes (Voir T.D.) :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ relation de Reech)}$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z . \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x . \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \text{ (2}^{\text{ème}} \text{ relation de Reech)}$$

VII – Transformation d'un système

Une transformation ou un processus ou une évolution est un phénomène physique ou chimique qui produit la variation d'au moins une variable d'état du système. Une transformation se produit entre 2 états d'équilibre d'un système : l'état initial et l'état final.

La transformation est dite ouverte si l'état final est différent de l'état initial.

Si l'état final est rigoureusement identique à l'état initial, la transformation est un cycle.

Lorsqu'il est impossible de revenir de l'état final B à l'état initial A en passant par le même chemin, la transformation est dite irréversible. Elle est spontanée et s'effectue avec une vitesse infinie. Les états intermédiaires sont indéfinis.

Exemples :

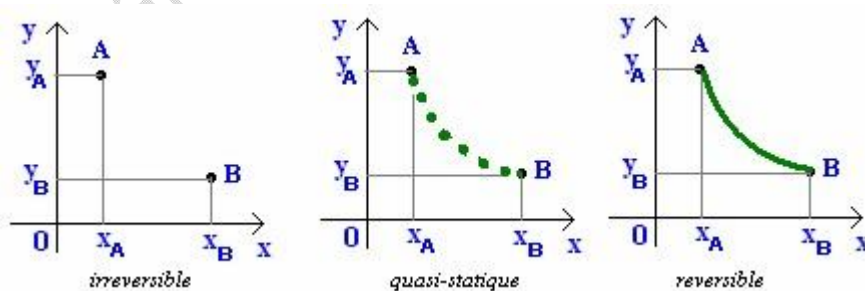
- * L'évolution du temps est irréversible
- * L'évolution de la vie humaine est irréversible

Une transformation est dite quasi – statique, si elle est constituée des états d'équilibre très proches les uns des autres . Elle s'effectue avec une vitesse lente.

Une transformation est réversible, si elle est constituée des états d'équilibre infiniment proches les uns des autres . Les variables d'état ont à tout instant des valeurs parfaitement connues. Elle s'effectue avec une vitesse presque nulle.

Soit un système subissant une transformation le faisant passer de l'état d'équilibre initial A à l'état d'équilibre final B . Supposons que les variables d'état du système soient x et y .

On peut représenter dans le plan (ou le diagramme) $[x , y]$, les points configuratifs des états A et B , puis le chemin suivi par les 3 trois types de transformation : irréversible , quasi – statique et réversible .



Remarque : Une des causes principales de l'irréversibilité d'une transformation est la présence au sein du système des forces de frottement lesquelles dégagent de l'énergie sous forme de chaleur.

VIII – Travail échangé par un système au cours d'une transformation.

Lorsqu'un système évolue sous l'action d'une force ou d'un ensemble de forces, on dit qu'il reçoit du travail.

- Si le système exerce une force sur le milieu extérieur (ou en subit) , le travail est dit extérieur.
- Si une partie du système exerce une force sur une autre partie de ce système, c'est le travail intérieur.
- En thermodynamique, on ne tient compte que le travail extérieur.
- Le travail W échangé par un système avec le M.E. au cours d'une transformation est une quantité algébrique :

Le travail reçu par le système est compté positivement ($W > 0$) .

Le travail fourni (ou cédé) par le système est compté négativement ($W < 0$) .

- Le travail W s'exprime en Joules (J) dans le système MKSA\

L'expression du travail élémentaire δW échangé au M.E par un système est :

$$\delta W = - p \cdot dV$$

dV : variation élémentaire du volume du système

p : pression du système .

Exemples de calcul : Expression du travail W_{AB} échangé au M.E. par un gaz parfait , lors de la transformation réversible le faisant passer de l'état A à l'état B :

$$\delta W = - p \cdot dV \Leftrightarrow W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV \Rightarrow$$

1°) *Transformation isobare* : $p = \text{Cte} \Rightarrow W_{AB} = - p \cdot (V_B - V_A)$

2°) *Transformation isochore* : $V = \text{Cte} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W_{AB} = 0$

3°) *Transformation isotherme* : $T = \text{Cte}$ et $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \Rightarrow W_{AB} = - n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

4°) *Transformation adiabatique* :

Une transformation est adiabatique, si elle s'effectue sans échange de chaleur avec la milieu extérieur : $Q = 0$.

On démontre pour un G.P que lors d'une transformation adiabatique, $p \cdot V^\gamma = \text{Cte} \Rightarrow$

$$\text{Cte} = p_A \cdot V_A^\gamma = p_B \cdot V_B^\gamma$$

$$\delta W = - p \cdot dV \text{ et } p = \frac{\text{cte}}{V^\gamma} \Rightarrow W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{\text{cte}}{V^\gamma} \cdot dV = \frac{p_B \cdot V_B - p_A \cdot V_A}{\gamma - 1}$$

IX – Chaleur échangée par un système avec le M.E au cours d'une transformation

1°) Définitions

La chaleur échangée Q entre un système thermodynamique et le M.E, au cours d'une transformation est l'énergie qui permet une variation de température ou un changement de phase du système.

La chaleur échangée Q par un système avec le M.E. au cours d'une transformation est une quantité algébrique :

La chaleur reçue par le système est comptée positivement ($Q > 0$).

La chaleur fournie (ou cédée) par le système est comptée négativement ($Q < 0$).

La quantité de chaleur Q reçue par un système s'exprime en joules (J) dans le système MKSA.

Lorsqu'on met en présence 2 corps pris à des températures différentes, au bout d'un certain temps, il y a égalisation des températures (Equilibre thermique) : la température du corps chaud diminue tandis que celle du corps froid augmente jusqu'à la température d'équilibre . Autrement dit, le corps plus chaud cède de la chaleur tandis que le corps plus froid en reçoit.

La quantité de chaleur Q reçue par un corps de masse m dont la température passe de T_1 à T_2 est proportionnelle à sa masse m et à l'écart de température ($T_2 - T_1$).

$$Q = C_m \cdot m \cdot (T_2 - T_1)$$

Le coefficient de proportionnalité C_m exprimé en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ dans le système MKSA, s'appelle la chaleur massique moyenne du corps entre les températures T_1 et T_2 .

La quantité $m \cdot C_m$ exprimée en $J \cdot K^{-1}$ dans le système MKSA, s'appelle la capacité calorifique moyenne du corps entre les températures T_1 et T_2 .

La quantité de chaleur élémentaire δQ reçue par un système fluide au cours d'une transformation réversible, le faisant passer de l'état A (p, V, T) à l'état B ($p + dp, V + dV, T + dT$) est :

$$\delta Q = C_v \cdot dT + l \cdot dV \quad (\text{variables } T \text{ et } V)$$

$$\delta Q = C_p \cdot dT + h \cdot dp \quad (\text{variables } T \text{ et } p)$$

$$\delta Q = \mu \cdot dV + \lambda \cdot dp \quad (\text{variables } V \text{ et } p)$$

Les coefficients C_v, C_p, l, λ, h et μ s'appellent les coefficients calorimétriques du fluide .

Une source de chaleur ou thermostat est un système physique capable de recevoir ou de fournir une quantité de chaleur sans que sa température ne varie.

2°) Calorimétrie

La calorimétrie est la technique de mesure des quantités de chaleur reçues par un système.

a) Calorimètre

Un calorimètre est un dispositif permettant de mesurer les quantités de chaleur reçues par un système.

b) Principe général des mesures calorimétriques .

D'une manière générale, la mesure d'une quantité de chaleur s'effectue de la manière suivante :

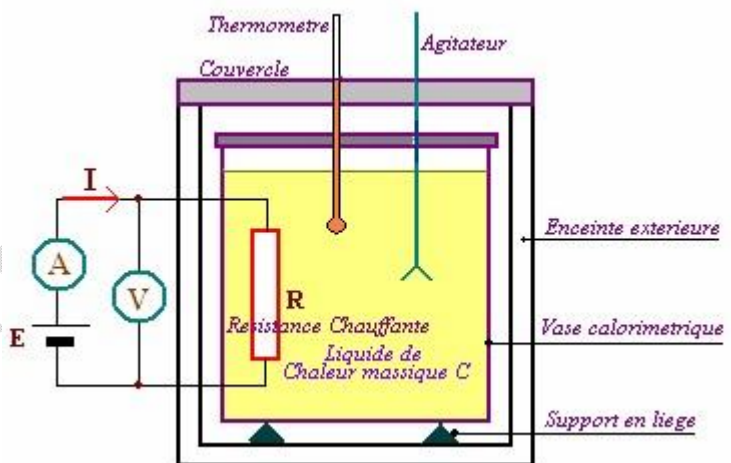
Au moyen d'un dispositif approprié, on apporte au système, une quantité de chaleur parfaitement connue. Cette quantité de chaleur provoque une transformation de celui – ci : échauffement ou changement de phase,..... Puis on détermine expérimentalement l'état final du système.

Remarque : On admet que la chaleur apportée soit entièrement absorbée par le système (pas de perte de chaleur) , sinon il faut faire des corrections calorimétriques .

c) Calorimètre de Berthelot

Un calorimètre de Berthelot est constitué par :

- Un vase calorimétrique contenant le liquide à étudier reposé sur des plots de liège.
- Un thermomètre
- Un agitateur
- Une résistance chauffante
- Une enceinte protectrice extérieure permettant d'éviter l'échange de chaleur avec l'extérieur.



d) Mesure de la chaleur massique C d'un liquide à l'aide du calorimètre de BERTHELOT

Une certaine masse m du liquide de chaleur massique C à mesurer à la température initiale T_1 est versée dans le vase calorimétrique. Ce liquide est chauffé grâce à la résistance chauffante parcourue par un courant I (par effet Joule) . Après une durée t de passage du courant, le liquide atteint la température T_2 .

L'équation calorimétrique s'écrit alors :

$$m \cdot C \cdot (T_2 - T_1) = R \cdot I^2 \cdot t \Rightarrow C = \frac{R \cdot I^2 \cdot t}{m \cdot (T_2 - T_1)} = \frac{V^2 \cdot t}{R \cdot m \cdot (T_2 - T_1)} = \frac{V \cdot I \cdot t}{m \cdot (T_2 - T_1)}$$

On admet qu'il n'y ait aucune perte de chaleur vers l'extérieur (enceinte parfaitement calorifugée) et que toute la chaleur cédée par la résistance R soit absorbée entièrement par le liquide

e) Exemple numérique :

On verse 420 g d'alcool éthylique à 16,64 °C dans le calorimètre de Berthelot. On y immerge aussi une résistance chauffante alimentée par un courant d'intensité $I = 178 \text{ mA}$ sous une tension $V = 30 \text{ V}$. Après $t = 6 \text{ mn}$ de passage du courant, l'alcool atteint la température de 18,53 °C.

En déduire la chaleur massique C de ce liquide s'il absorbe entièrement la chaleur cédée par la résistance par effet Joule.

$$C = \frac{V.I.t}{m.(T_2 - T_1)} = \frac{30.178.10^{-3}.6.60}{420.10^{-3}.(18,53-16,64)} = 2421,77 \text{ J. kg}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

Thermodynamique Physique Statistique Maths S4

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE OU PRINCIPE D'EQUIVALENCE OU PRINCIPE DE L'ETAT INITIAL ET DE L'ETAT FINAL

I – Equivalence entre l'énergie non calorifique ou travail W et la chaleur Q échangées par un système thermodynamique au M.E.

Le travail W (ou énergie non calorifique) échangé entre un système thermodynamique et le M.E. peut être transformé en chaleur . La transformation inverse est aussi possible bien que beaucoup plus difficile en pratique : on dit alors que la chaleur Q est une forme dégradée de l'énergie tandis que le travail W est une forme noble de l'énergie. Q et W s'expriment par la même unité, le joule (J) dans le système M.K.S.A.

II – Principe d'équivalence en thermodynamique

Au cours d'un cycle pendant lequel le système reçoit du M.E. un travail W et échange avec lui une quantité de chaleur Q

$$W + Q = 0$$

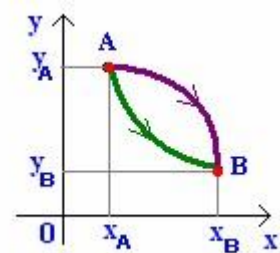
Remarque : Le terme W renferme toutes les formes d'énergies autres que la chaleur Q :

- l'énergie potentielle si le système peut se déformer, •
- l'énergie cinétique si le système peut se déplacer ,.....

III – Principe de l'état initial et de l'état final en thermodynamique

La somme algébrique de toutes les énergies (calorifiques Q et non calorifiques W) échangées entre le système thermodynamique et le M.E. au cours d'une transformation ouverte de l'état A à l'état B ne dépend pas du chemin suivi mais dépend uniquement de ces 2 états A et B .

$$[W + Q]_A^B = E(B) - E(A)$$



$E = W + Q$ s'appelle la fonction énergie totale du système thermodynamique

Le terme W renferme toutes les formes d'énergies autres que la chaleur Q :

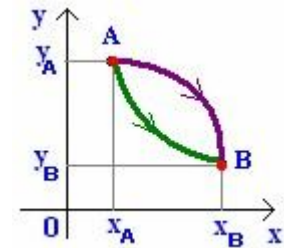
- Energie potentielle si le système peut se déformer,
- Energie cinétique si le système peut se déplacer,.....

IV – Fonction d'état

En thermodynamique, $f(x, y)$ est une fonction d'état si ses variations ne dépendent que des états initial et final (mais ne dépendent pas du chemin suivi) lorsque le système évolue .

$f(x, y)$ est une fonction d'état $\Leftrightarrow df$ est une D.T.E .

Exemple : l'énergie interne U d'un G.P.



V – Propriétés de l'énergie totale E d'un système thermodynamique

L'énergie totale E d'un système thermodynamique possède les propriétés suivantes :

- Elle s'exprime en joules dans le système MKSA
- Elle est une fonction d'état
- Elle est définie à une constante additive près
- Elle est une grandeur extensive (proportionnelle à la quantité de matière)

VI – Energie interne U d'un système thermodynamique.

L'énergie totale E d'un système thermodynamique subissant des transformations et pouvant se déformer ou se déplacer peut être décomposée en 2 parties :

$$E = U' + U$$

U' est la partie qui dépend de l'état de déformation ou de mouvement du système.

U est la partie qui ne dépend pas de l'état de déformation ou de mouvement du système.

U' peut être appelée la fonction « énergie externe ». U s'appelle la fonction énergie interne du système.

Si $U'(B) = U'(A)$ (c à d , les états de mouvement et de déformation de A et de B sont les mêmes) ,

$$\text{alors, } [W + Q]_A^B = U(B) - U(A)$$

VII – Principe de conservation de l'énergie totale E d'un système thermodynamique isolé

Lorsqu'un système n'échange avec le M.E. aucune forme d'énergie (ni calorifique , ni non calorifique) , son énergie totale E se conserve.

Si $W = 0$ et $Q = 0$ (système isolé) $\Leftrightarrow [W + Q]_A^B = E(B) - E(A) = 0 \Leftrightarrow E(B) = E(A) = \text{Cte}$

VIII – Définition et Propriétés de l'enthalpie H d'un système thermodynamique .

$$H = U + p.V$$

U : énergie interne du système
p : pression du système
V : volume du système

- H s'exprime en joules dans le système MKSA
- Elle est une fonction d'état
- Elle est définie à une constante additive près
- Elle est une grandeur extensive.

IX – Expression analytique du Premier Principe de la Thermodynamique

Au cours d'une transformation élémentaire, l'énergie interne d'un système thermodynamique subit une variation $dU = \delta W + \delta Q$: δW : travail échangé entre le système et le M.E.

δQ : quantité de chaleur échangée entre le système et le M.E.

Le premier principe s'exprime par :

$$dU = \delta W + \delta Q \text{ est une D.T.E.} \Leftrightarrow U \text{ est une fonction d'état.}$$

ou

$$dH = d(U + p.V) \text{ est une D.T.E.} \Leftrightarrow H \text{ est une fonction d'état .}$$

DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE OU PRINCIPE D'EVOLUTION

I – Insuffisance du Premier Principe et Rôle du 2^{ème} Principe de la Thermodynamique

Le travail W (ou énergie non calorifique) échangé entre un système thermodynamique et le M.E. peut être transformé en chaleur . La transformation inverse est aussi possible mais beaucoup plus difficile en pratique.

Le 1^{er} principe traduit uniquement la conservation de l'énergie. Il n'indique pas dans quel sens se fait la transformation ($W + Q = 0$) . Donc , il a fallu un 2^{ème} principe qui va indiquer dans quel sens vont se reproduire les transformations .

II – Transformation monotherme

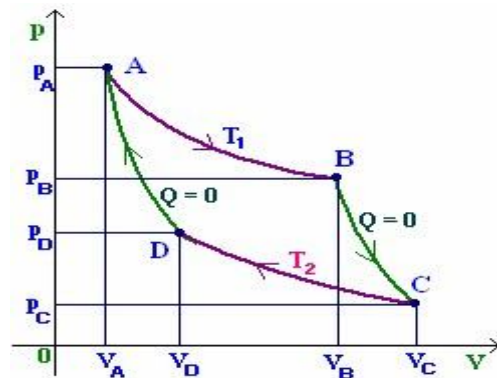
Un système thermodynamique subit *une transformation monotherme*, s'il échange de la chaleur avec une seule source de chaleur de température T .

III – Transformation ditherme

Un système thermodynamique subit *une transformation ditherme*, s'il échange de la chaleur avec 2 sources de chaleur de températures T_1 (source chaude) et T_2 (source froide) [$T_1 > T_2$].

IV – Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est un cycle réversible formé de 2 isothermes T_1 et $T_2 < T_1$ et de 2 adiabatiques



V – Enoncé du 2^{ème} Principe de la Thermodynamique selon Lord Kelvin Thomson William concernant les transformations monothermes

Lorsqu'un système thermodynamique subit une transformation monotherme cyclique, il ne peut que recevoir de l'énergie non calorifique (W) et fournir de l'énergie calorifique (Q) .

$$W + Q = 0 \Leftrightarrow W \geq 0 \text{ et } Q \leq 0 \begin{cases} \text{signe } > \text{ ou } < & : \text{ transformation irréversible} \\ \text{signe } = & : \text{ transformation réversible.} \end{cases}$$

Autre version de cet énoncé : Une transformation dont le seul résultat est de transformer en travail de la chaleur prise à une source de chaleur unique de température constante est impossible.

VI – Énoncé du 2^{ème} principe de la Thermodynamique selon de Clausius

Une transformation dont le seul résultat est de transférer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud est impossible.

Autre version de cet énoncé : La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

VII – Énoncé du 2^{ème} Principe de la Thermodynamique selon Carnot concernant les transformations dithermes (Principe de Carnot)

Lorsqu'un système thermodynamique fournit du travail en échangeant de la chaleur avec 2 sources (**transformation ditherme**) ; il ne peut , au cours d'un cycle , que recevoir de la chaleur de la source chaude et en cède une partie à la source froide.

Autre version de cet énoncé :

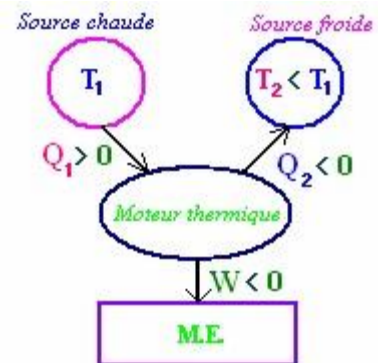
Pour produire du travail, une machine thermique doit nécessairement recevoir de la chaleur d'une source chaude et cède une partie à la source froide.

VIII – Moteur thermique

1°) Définition et rôle d'un moteur thermique .

- Un moteur thermique est un système thermodynamique qui fonctionne cycliquement , renouvelant ses propriétés périodiquement si bien qu'il peut transformer continuellement de la chaleur en travail .

- Le rôle d'un moteur thermique est de fournir un travail W au M.E. ($W < 0$), en empruntant une quantité de chaleur Q_1 à la source chaude ($Q_1 > 0$) et en restituant obligatoirement une quantité de chaleur Q_2 à la source froide ($Q_2 < 0$) .



2°) Rendement η d'un moteur thermique

Le rendement η d'un moteur thermique est le rapport entre la valeur absolue du travail W fourni au M.E. par la quantité de chaleur Q_1 reçue par le système de la source chaude :

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1}, \text{ et puis que, } W + Q_1 + Q_2 = 0 \text{ (Cycle)} \Rightarrow \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

3°) Enoncé du théorème de Carnot

Un moteur thermique ayant un fonctionnement irréversible a un rendement η_{irrev} inférieur à celui η_{rev} d'un moteur réversible fonctionnant entre les mêmes sources de chaleur : $\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{rev}}$

Corollaire :

Tous les moteurs thermiques *réversibles* fonctionnant entre les mêmes sources de chaleur de températures T_1 et $T_2 < T_1$ ont le même rendement η .

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

IX – Entropie

1°) Définition de l'entropie

• Lorsqu'un système thermodynamique qui subit une transformation élémentaire *réversible*, échange une quantité de chaleur δQ avec une source de chaleur de température T , on définit la variation de son entropie par :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

• Lorsque ce système évolue réversiblement d'un état d'équilibre A vers un autre état δQ d'équilibre B, la variation de son entropie S est : $\Delta S = S_B - S_A = \int_{(AB)} \frac{\delta Q}{T}$

• L'entropie S s'exprime dans le système M.K.S.A. en $J.K^{-1}$.

2°) Propriétés de l'entropie

S est une fonction d'état
Elle est définie à une constante additive près Elle est une grandeur extensive.

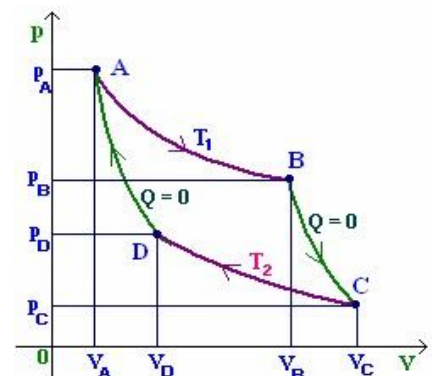
3°) Relation de Carnot : $\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = 0$

L'entropie est une fonction d'état $\Rightarrow \Delta S_{\text{Cycle}} = 0$

$$\Delta S_{\text{Cycle}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0$$

$$\Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0 \text{ (adiabatiques)}$$

$$\Delta S_{AB} = \frac{Q_{AB}}{T_1} \text{ et } \Delta S_{CD} = \frac{Q_{CD}}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = 0$$



4°) Inégalité de Clausius pour une transformation ouverte

Pour une transformation ouverte où le système passe d'un état A à un état B :

$$\int_{(AB)} \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A) \quad \left\{ \begin{array}{l} < : \text{transformation irréversible} \\ = : \text{transformation réversible} \end{array} \right.$$

Conséquence :

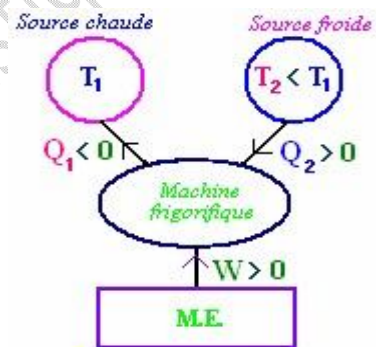
Pour un système isolé thermiquement, $\delta Q = 0 \Rightarrow 0 \leq S(B) - S(A) \Rightarrow S(B) \geq S(A) \Rightarrow$

La transformation irréversible d'un système isolé fait toujours augmenter son entropie.

Un équilibre stable correspond à une entropie maximum.

5°) Fonctionnement d'une machine frigorifique – Coefficient d'efficacité e

- La machine frigorifique extrait une quantité de chaleur Q_2 à la source froide ($Q_2 > 0$), en recevant un travail W du M.E. ($W > 0$) et en fournissant une quantité de chaleur Q_1 à la source chaude ($Q_1 < 0$).



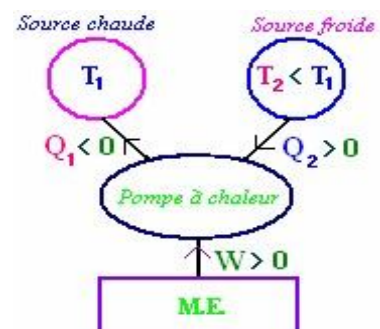
- Le coefficient d'efficacité e d'une machine frigorifique s'exprime par :

$$e = \frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{\text{Quantité de chaleur reçue par la machine}}{\text{Travail reçu par la machine provenant du M.E.}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} > 1$$

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \text{ (Cycle) et } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

6°) Fonctionnement d'une pompe à chaleur – Coefficient d'efficacité e

- La pompe à chaleur fournit une quantité de chaleur Q_1 à la source chaude ($Q_1 < 0$: air de la salle à chauffer), en recevant un travail W du M.E. ($W > 0$) et une quantité de chaleur Q_2 à la source froide ($Q_2 > 0$: atmosphère).



- Le coefficient d'efficacité e' d'une pompe à chaleur s'exprime par :

$$e' = \frac{-Q_1}{W} = \frac{Q_2}{(Q_1 + Q_2)} = \frac{\text{Quantité de chaleur fournie par la pompe}}{\text{Travail reçu par la pompe provenant du M.E.}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1$$

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \text{ (Cycle) et } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

7°) Expression analytique (ou traduction mathématique) du Deuxième Principe de la Thermodynamique

Lorsqu'un système thermodynamique qui subit une transformation élémentaire *réversible* , échange une quantité de chaleur δQ avec une source de chaleur de température T , la variation de son entropie est :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ est une D.T.E. $\Leftrightarrow S$ est une fonction d'état. C'est la traduction mathématique du Deuxième Principe de la Thermodynamique.

8°) Signification statistique de l'entropie S

L'entropie S d'un système mesure l'état de désordre de ce système. Plus l'entropie S du système augmente , plus le désordre augmente .

9°) Troisième Principe de la Thermodynamique (appelé aussi principe de Nernst – Planck)

L'entropie S de tous les corps purs tend vers 0 lorsque la température tend vers 0 K .
