

THERMODYNAMIQUE II

COURS

A. Khaled

13 mai 2015

Principaux objectifs

- Notions de base liées aux transferts thermiques par :
Conduction, Convection, Rayonnement
- Pourquoi la nécessité d'un deuxième principe de la thermodynamique ?
- Bilan d'entropie d'un système thermodynamique et notion de désordre
- Applications industrielles du second principe : Étude de moteur réel, pompe à chaleur et machine frigorifique.
- Conséquences du changement d'état d'un corps pur. Notions de variance, titre massique, théorème des moments..

Content

Dans le cadre de ce cours de *Thermodynamique II*, nous allons aborder dans l'ordre, les thèmes suivants :

- Transfert d'énergie : Notions de base des transferts de chaleur
- Second principe de la thermo. & Entropie
- Machines Thermiques
- Changement d'état d'un corps pur

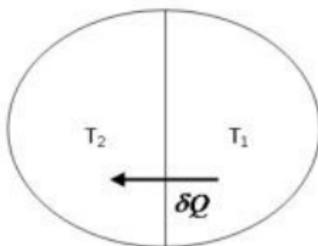
Généralités

- 1 La thermodynamique permet de prévoir la quantité totale d'énergie qu'un système doit échanger avec l'extérieur pour passer d'un état d'équilibre à un autre.
- 2 Les deux notions fondamentales en transferts thermiques (ou transfert de chaleur) sont : la **température** et la **chaleur**.
 - ↔ La température (T) caractérise l'état d'un corps.
 - ↔ La chaleur (Q) exprime un échange énergétique entre deux systèmes différents.

Flux de chaleur

Par définition

Le flux de chaleur est la quantité de chaleur δQ échangée entre deux corps de températures différentes T_1 et T_2 avec ($T_2 > T_1$) entre deux instant t_1 et t_2 .



Le flux de chaleur

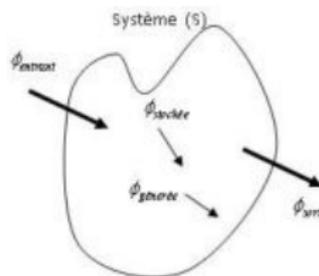
$$\Phi = \frac{\delta Q}{dt} \text{ en [W]}$$

La densité de flux

$$\varphi = \frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt} \text{ en [W/m}^2\text{]}$$

Position du problème

Soit le système (S) présenté dans la figure suivante :



Le bilan d'énergie obtenu par application du 1^{er} principe est :

$$\Phi_{entrant} + \Phi_{générée} = \Phi_{stockée} + \Phi_{sortant}$$

- Énergie stockée : Dans un corps, elle correspond à l'augmentation de son énergie interne.

$$\Phi_{stockée} = \rho c V \frac{\partial T}{\partial t}$$

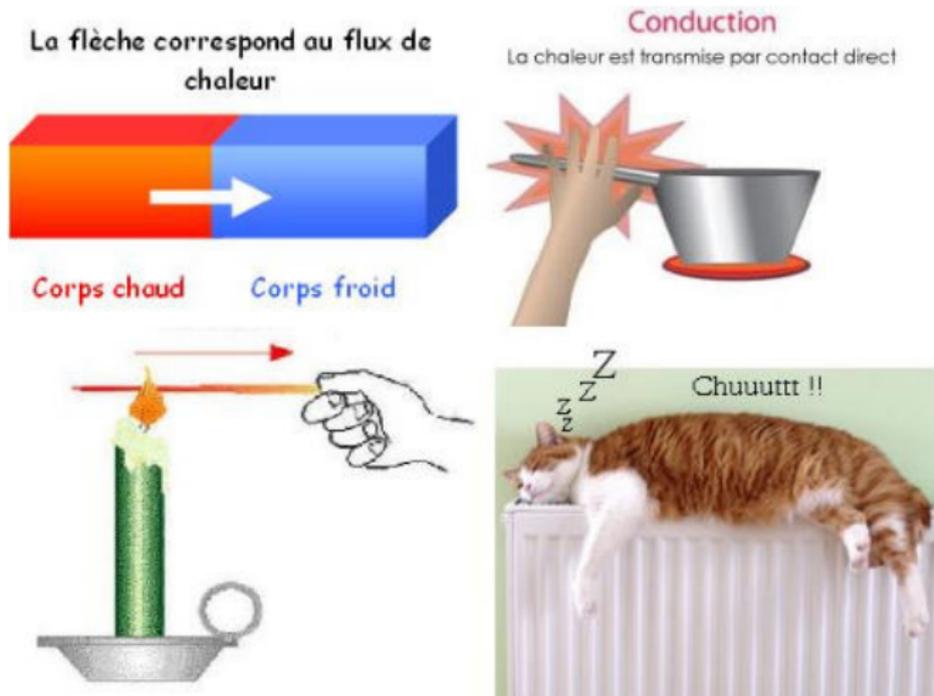
- Énergie générée : Elle intervient lorsqu'une autre forme d'énergie est convertie en énergie thermique.

$$\Phi_{générée} = \dot{q} V$$

Transfert de chaleur par **conduction**

Définition :

「 C'est le transfert de chaleur dans la **masse d'un milieu matériel**, sans déplacement de la matière, sous l'influence d'une **différence de température**. 」

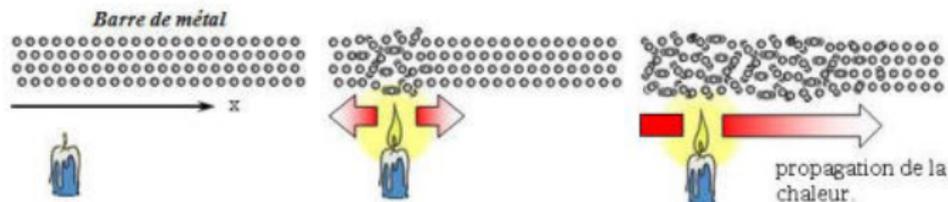


mécanisme

Mécanisme de transfert de chaleur par conduction :

La propagation de la chaleur par conduction à l'intérieur d'un corps s'effectue selon deux mécanismes.

- La transmission par les vibrations d'atomes ou molécule,
- La transmission par les électrons libres.



On exprime le transfert thermique par conduction ϕ par la loi de *Fourier* :

$$\phi = -\lambda S \overrightarrow{\text{grad}} T \quad \text{propagation suivant } Ox \quad \phi = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} \quad [W]$$

λ : Conductivité thermique du milieu [$W/m^2 \cdot K^{-1}$] et S : Aire de la section de passage [m^2]

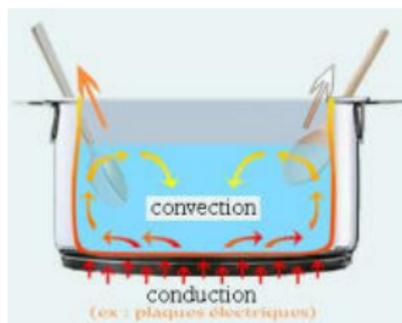
Transfert de chaleur par convection

Définition et mécanisme de transfert

□ C'est le transfert de chaleur entre un solide et un fluide, l'énergie étant transmise par déplacement du fluide. □

On distingue deux types de transfert par **convection** :

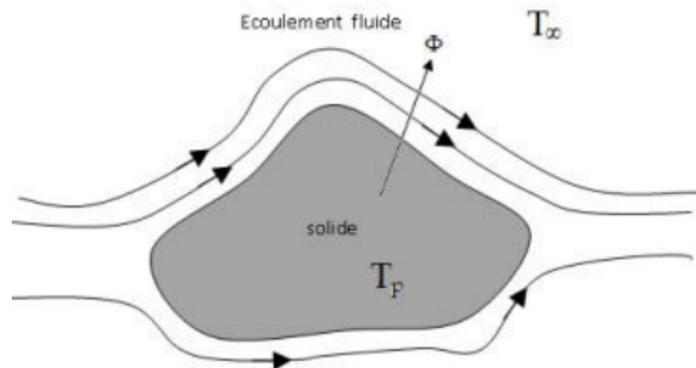
- Convection naturelle, s'effectue par un contact du fluide avec la surface du solide (paroi) plus chaude ou plus froide en créant des différence de masse volumique.
- Convection forcée (ventilateur, pompe, compresseur...)



mécanisme

Le mécanisme de transfert est régi par la loi de *Newton* :

$$\phi = hS(T_p - T_\infty) \quad [W]$$



h : Coeff. de transfert par convection [$W/m^2 \cdot K^{-1}$]

T_p : Température de surface du solide [K]

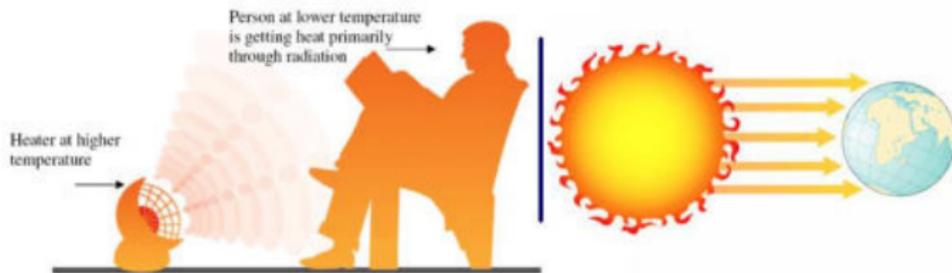
T_∞ : Température du fluide loin du solide [K]

S : Aire de la surface de contact Fluide/Solide [m^2]

Transfert de chaleur par rayonnement

Mécanisme de :

「 C'est une transmission d'énergie à distance, entre deux corps séparés ou non par un milieu matériel. 」



Le rayonnement entre un solide et le milieu environnant est donné par la relation :

$$\Phi = \sigma \epsilon_p S (T_p^4 - T_\infty^4) \quad [W]$$

σ : Constante de *Stephane* = $5.67 \cdot 10^{-8} [W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}]$

S : Aire de la surface de contact fluide/solide [m^2]

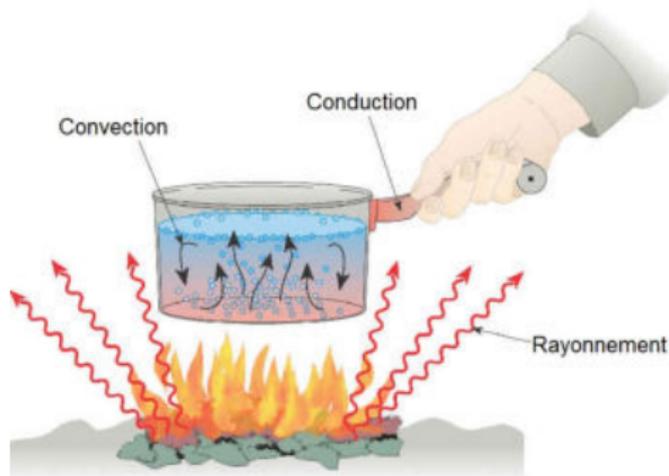
T_p : Température de surface du solide [K]

T_∞ : Température du milieu environnant [K]

ϵ_p : Facteur d'émission de la surface

Phénomènes réels

En réalité le transfert de chaleur ou transfert thermique se réalise généralement par une combinaison de plusieurs modes (conduction, convection et rayonnement). En outre, on peut aussi rencontrer des cas où le transfert thermique s'accompagne d'un transfert de matière. Par exemple, c'est le cas de l'ébullition où une partie du liquide subit une transformation de phase et le gaz ainsi créé se déplace.



PARTIE 2 :

THERMODYNAMIQUE -II-

ΤΗΕΒΜΟΔΥΝΑΜΙΟΝΕ -II-

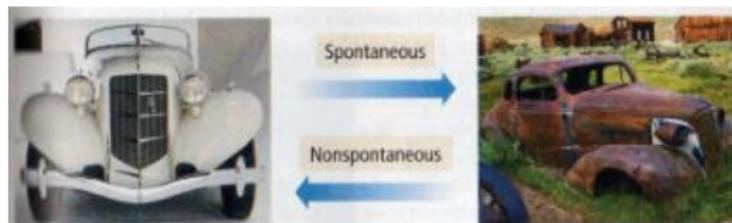
Pourquoi la nécessité d'un 2^{ème} principe ??

QUESTIONS :

Pourquoi le Premier principe de la thermo. est-il insuffisant ???

RÉPONSE :

En fait, les transformations **réversibles** ne sont qu'un cas idéal, mais en réalité les transformations font apparaître des processus **irréversibles**. L'exemple ci-dessous montre l'**oxydation spontanée** du fer de la carrosserie d'une voiture par l'oxygène O_2 de l'air.



Autre exemple, la chaleur s'écoule **spontanément** des **corps chauds** vers les **corps froids**, la chaleur ne **retourne pas spontanément** du corps froid vers le corps chaud (sauf si on la force -Cf. Chap. 2-).

⇒ Le premier principe n'interdit pas la transformation dans le sens inverse (transfert spontané de la chaleur du corps froid au corps chaud).

La nécessité d'un 2^{ème} principe

En conclusion

Le 1^{er} principe ne rend pas compte de l'**impossibilité** de renverser le cours du temps pour une évolution réellement observée. Il est donc nécessaire d'introduire le deuxième principe.

⇒ Ce principe prévoit donc le sens de l'évolution d'un système thermodynamique.

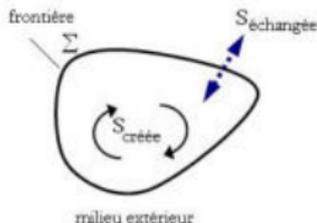
⇒ C'est un principe d'évolution \Leftrightarrow on définit une autre fonction d'état appelée **Entropie**.

⇒ La création d'entropie est en lien avec l'irréversibilité de l'évolution thermodynamique des systèmes réels.

Énoncé moderne : Ilya Prigogine

▮ Soit un système fermé de frontière Σ . On postule l'existence d'une fonction d'état extensive l'entropie ΔS telle qu'au cours d'une transformation entre deux états d'équilibre, la variation d'entropie ΔS du système s'écrit : ▮

$$\Delta S = \underbrace{S_{\text{échangée}}}_{\text{Entropie échangée avec l'extérieur}} + S_{\text{créée}}$$



Où

$$S_{\text{échangée}} = \int_{E.I}^{E.F} \frac{\delta Q}{T_{\text{frontière}}}$$

En outre,

- $S_{\text{créée}} > 0$ Pour une transformation **irréversible**.
- $S_{\text{créée}} = 0$ Pour une transformation **réversible**.

Échange & Création d'entropie

↪ On écrit le second principe pour une transformation infinitésimale :

$$dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{frontière}}} + \delta S_{\text{créée}}$$

L'intégration de cette équation exprime la **variation de l'entropie (fonction d'état) ΔS** entre l'état *initial* et l'état *final*.

↪ Le second principe permet de distinguer les deux formes d'échange d'énergie qui sont le travail W et la chaleur Q . En effet, la chaleur intervient directement dans l'entropie d'échange, pas le travail.

↪ L'entropie créée $S_{\text{créée}}$ ne se calcule pas directement, car on ne sait pas déterminer. on écrit :

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

Bilan entropique : Cas particuliers

1 Système en régime stationnaire (indépendant du temps) :

Dans ce cas le bilan vaut :

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} = 0 \quad \Rightarrow \quad S_{\text{échangée}} = -S_{\text{créée}}$$

Il y a une compensation permanente entre l'entropie d'échange et l'entropie créée.

2 Système isolé :

Dans ce cas $S_{\text{échangée}} = 0$ donc $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$. L'entropie du système ne peut que croître.

3 État d'équilibre thermodynamique :

Le système cesse d'évoluer, l'entropie S est maximale. Le système est stationnaire, $\Delta S = 0$, en l'absence d'échange avec le milieu extérieur $S_{\text{échangée}} = 0$. L'entropie créée est donc nulle à l'équilibre thermodynamique $S_{\text{créée}} = 0$.

4 Transformation réversible :

La transformation étant réversible \Rightarrow équilibre à chaque instant entre le système et son extérieur \Rightarrow à chaque instant on a $T = T_{\text{frontière}} = T_{\text{ext}}$ et $S_{\text{créée}} = 0$

Le bilan entropique s'écrit :

$$dS = \delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \quad \text{Soit} \quad \Delta S = \int_{E.I}^{E.F} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

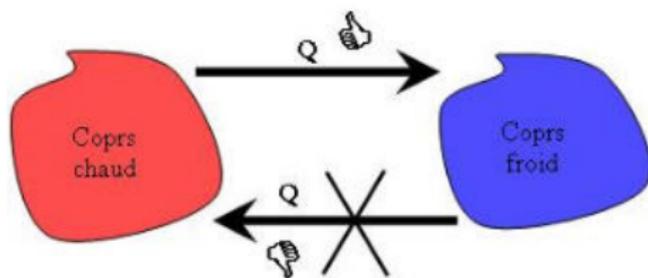
5 Transformation cyclique :

$S_{\text{finale}} = S_{\text{initiale}} \Rightarrow \Delta S = 0$

Énoncés historiques du second principe

Énoncé de Rudolf Calausius (1822-1888)

□ La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud □

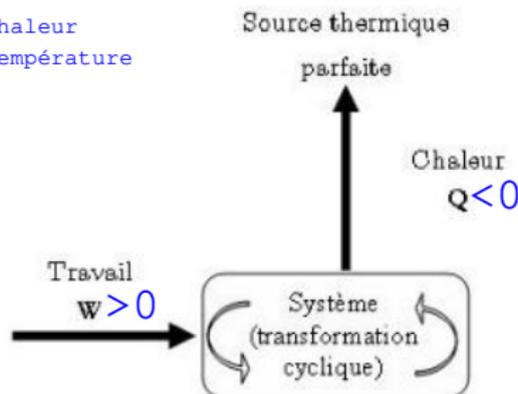


Énoncés historiques du second principe

Énoncé de William Thomson -Kelvin- (1824-1907)

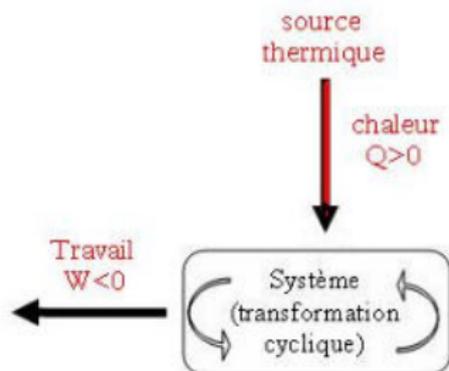
- ▮ Un système en contact avec une seule source thermique parfaite ne peut, au cours d'une transformation cyclique, que recevoir du travail et fournir de la chaleur ▮

Source thermique ou de chaleur est une source dont la température reste toujours constante



Énoncés historiques du second principe

Si on suppose que l'énoncé de *Kelvin* n'était pas vrai :



On peut imaginer dans ce cas qu'il serait possible à un bateau d'avancer en prenant la chaleur de l'eau de mer en faisant abaisser sa température. Ensuite récupérer du travail pour faire avancer le bateau. C'est le cas du moteur **perpétuel**.

Identités thermodynamiques : $S = f(U)$ et $S = f(H)$

$$\rightsquigarrow S = f(U)$$

On exprime l'entropie S en fonction de l'énergie interne U par :

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$\rightsquigarrow S = f(H)$$

on a $dU = Q + W$ or, $dS = Q/T \Rightarrow Q = TdS$
 et $W = -PdV$

De la même manière, on exprime l'entropie S en fonction de l'enthalpie H par :

On a : $H = U + PV$

opérateur différentiel: $\Rightarrow dH = dU + d(PV)$
 $dH = dU + d(PV)$

$= TdS - PdV + PdV + VdP$

d'où $dH = TdS + VdP$

$$dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dP}{T}$$

Inégalité de Clausius

Considérons un système cyclique monotherme (une seule source de chaleur), le deuxième principe s'écrit :

$$dS = \delta S_{éch.} + \delta S_{cré.} \quad \Rightarrow \quad \delta S_{cré.} = dS - \delta S_{éch.}$$

Dans le cas d'une évolution irréversible ($S_{créée} > 0$), on obtient :

$$dS - \delta S_{éch.} \geq 0$$

Finalement, on trouve :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{éch.}} = \delta S_{éch.}$$

C'est l'**inégalité de Clausius**.

D'une manière plus générale, si le fluide (système cyclique) est en contact avec plusieurs sources de chaleur, l'inégalité de Clausius s'écrit :

$$dS \geq \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_{éch.}^i} = \delta S_{éch.}$$

Conséquence importante du Second principe

Considérons deux solides incompressibles (S_1) et (S_2) et de températures différentes, respectivement T_{S_1} et T_{S_2} avec $T_{S_1} < T_{S_2}$. L'ensemble ($S_1 + S_2$) est supposé **isolé** et **fermé**. On a :

$$U(S_1 + S_2) = U_{S_1} + U_{S_2} \quad \text{et} \quad S(S_1 + S_2) = S_{S_1} + S_{S_2}$$

pour (S_1) (corps froid, indice "F") seul : car le volume du corps solide ne change pas dans le temps => $dV_F=0$

$$dU_F = T_F dS_F - P_F dV_F = T_F dS_F \quad \text{et} \quad dU_C = T_C dS_C$$

Pour l'ensemble $S_1 + S_2$:

$$\begin{aligned} dS_{F+C} &= dS_F + dS_C \geq 0 \\ &= \frac{dU_F}{T_F} + \frac{dU_C}{T_C} \geq 0 \end{aligned}$$

Le système ($S_1 + S_2$) étant **isolé** et **fermé** : $dU(S_1 + S_2) = dU_{S_1} + dU_{S_2} = 0$

$$dU_F \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right) \geq 0$$

Ceci explique clairement que le corps froid ne peut que recevoir de l'énergie thermique provenant du corps chaud.

$$\Delta S = f(T, V) \text{ et } \Delta S = f(T, P)$$

Pour un gaz parfait, on rappelle :

- Loi des gaz parfait $PV = nRT$
- La 1^{re} loi de Joule s'écrit : $dU = C_v dT$
- La 2^{re} loi de Joule s'écrit : $dH = C_p dT$

D'autre part on a la variation de l'énergie interne et de l'enthalpie en fonction de l'entropie :

$$\textcircled{1} \quad dU = TdS - PdV \quad \text{et} \quad dH = TdS + VdP \quad \textcircled{2}$$

⇒ On exprime la variation de l'entropie ΔS en fonction de la température T et du volume V par :

Equat 1 : $dS = dU/T + (P/T)dV$

Avec : $P/T = nR/V$ (Equat G.P)

et $dU = C_v dT$

on remplace les Equats encadrés
dans l'Equat (1) et on intègre :

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

De la même manière on montre la variation $\Delta S = f(T, P)$ sous la forme :

Même chose : partons de Equat 2

$dS = dH/T - (V/T)dP$

Avec :

$V/T = nR/P$

et

$dH = C_p dT$

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) - nR \ln \left(\frac{P_F}{P_I} \right)$$

Évolution Isentropique

Définition :

Une évolution est dite **isentropique** si elle est **adiabatique** et **réversible**. Au cours de cette évolution l'entropie du système demeure constante ($S = C^{ste} \Rightarrow dS = 0$). On partant de l'équation :

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0$$

On obtient finalement la loi de Laplace :

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= C^{ste} \\ PV^{\gamma} &= C^{ste} \\ T^{\gamma} V^{1-\gamma} &= C^{ste} \end{aligned}$$

Équation de F et G

↔ On appelle fonction énergie libre ou fonction de **Helmholtz** la fonction d'état définie par la relation :

$$F=U-TS$$

↔ On appelle fonction enthalpie libre ou fonction de **Gibbs** la fonction d'état définie par :

$$G=H-TS$$

Énoncé

Énoncé de **Walther Hermann Nernst** (1906) (prix Nobel de chimie en 1920), puis complété par **Max Karl Ernst Planck** en 1911 (prix Nobel de physique en 1918).

▮ *Lorsque la température d'un corps pur tend vers $0K$, son entropie tend vers une valeur limite qui est nulle si l'état est stable. Si l'état du corps n'est pas stable, son entropie est une constante qu'on peut prendre nulle par convention.* ▮

CHAPITRE 2 :

MACHINES THERMIQUES

MACHINES THERMIQUES

Évolution des machines thermiques

Le développement industriel et technologique repose sur la capacité à utiliser des sources d'énergie :

- **Énergies disponibles** : Chute d'eau (cascades, barrages..), moulins à vent (éoliennes)
- **Énergies fossiles** : Ce sont des ressources limités (charbon, pétrole, gaz..)

↪ La conversion de ces énergies en énergie mécanique sert pour faire fonctionner les machines (moteur, turbine..) ou en énergie thermique pour le chauffage des locaux, la combustion des aliments...

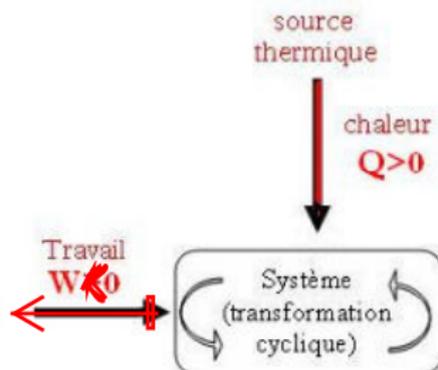
↪ La conversion de l'**énergie thermique** en **énergie mécanique** est au cœur du fonctionnement des machines qui poussent le développement économique et social des pays vers l'avant.

Définition :

On appelle une machine thermique tout dispositif capable de convertir capable de convertir de l'énergie thermique en énergie mécanique et subissant une transformation cyclique.

Machine Monotherme

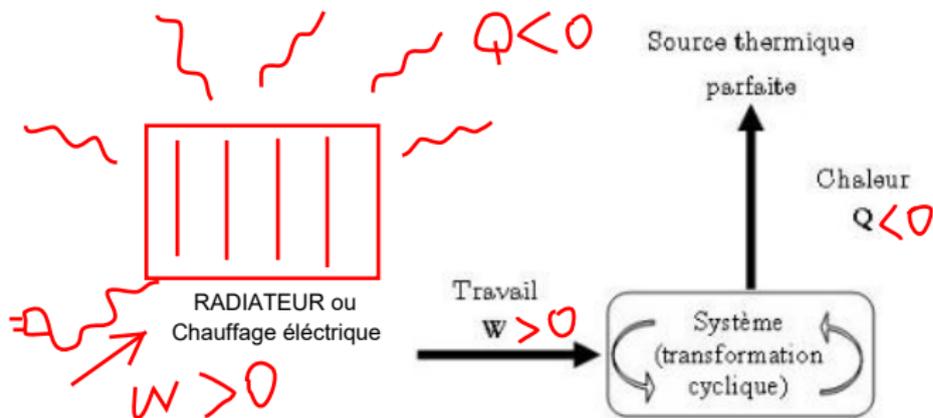
Machine en contact avec une **seule source de chaleur** (thermostat).



Cette machine est en désaccord avec l'énoncé de **Kelvin** qui dit ; **qu'il n'existe pas de machine thermique monotherme motrice**.

Remarque

L'inexistence de **moteur monotherme** cela ne veut pas dire qu'une machine monotherme n'existe pas ou qu'elle n'est pas intéressante. L'exemple du radiateur, reçoit de l'électricité (du travail électrique) et fournit de la chaleur (machine en accord avec l'énoncé de **Kelvin**).



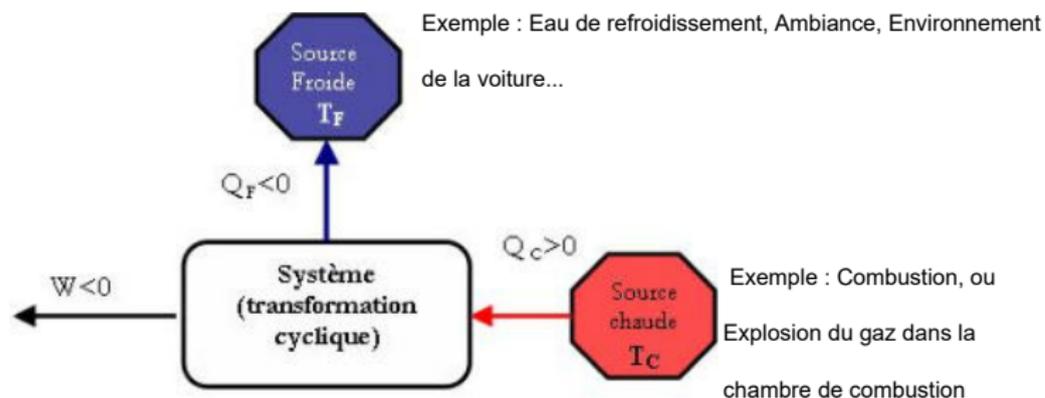
↔ Toute machine est considérée **Récepteur** si $W > 0$.

↔ Toute machine est considérée **Moteur** si $W < 0$.

Machine Ditherme

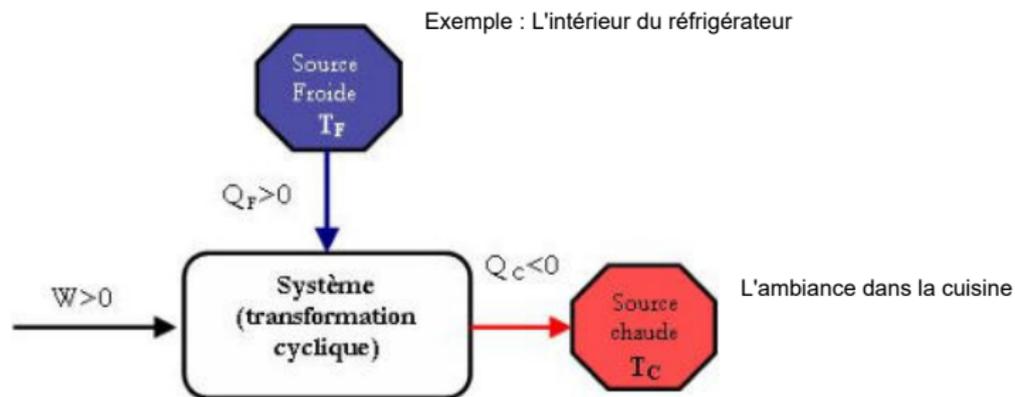
C'est une machine dont le fluide est en contact qu'avec deux sources de chaleur une **chaude** et une autre **froide**. On distingue deux types de machines dithemes selon les schémas de principe suivants :

- Moteur à explosion : moteur diesel, ou à essence



Machine Ditherme

- Machine frigo et Pompe à chaleur
Schéma de principe :



Principe :

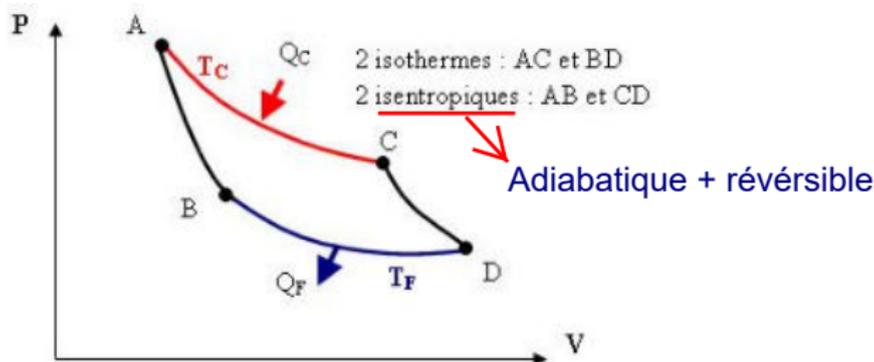
Définitions :

Cycle réversible

C'est un cycle pour lequel le système d'étude est **constamment en équilibre thermodynamique avec son environnement (milieu extérieur) : équilibre thermique ($T_{int} = T_{ext}$) et équilibre mécanique ($P_{int} = P_{ext}$)**.

Cycle de Carnot

Le cycle de *Carnot* est le cycle ditherme réversible, composé de deux **isothermes** et 2 **adiabatiques** : il assure le **rendement maximal** du moteur en contact avec 2 sources (chaude et froide).



Objectif :

On souhaite que la machine thermique cède du travail c'est-à-dire $W < 0$. Cela imposera des conditions sur le signe des sources, chaude Q_C et froide Q_F .

On montre qu'il faut impérativement vérifier les conditions suivantes pour que le moteur fonctionne :

Conditions à vérifier

$$W < 0 \Rightarrow Q_C > 0 \text{ et } Q_F < 0$$

Efficacité énergétique

$$\eta = -\frac{W}{Q_C} \quad (0 < \eta < 1)$$

On exprime finalement l'efficacité du moteur en fonction des températures des sources chaude et froide :

$$\eta < 1 - \frac{T_F}{T_C} \text{ et } \eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Remarque : L'égalité est obtenue quand la *machine est réversible* ce qui correspond à l'*efficacité maximale théorique* que l'on peut atteindre. Cette efficacité est l'efficacité de **Carnot**

Théorème de Carnot

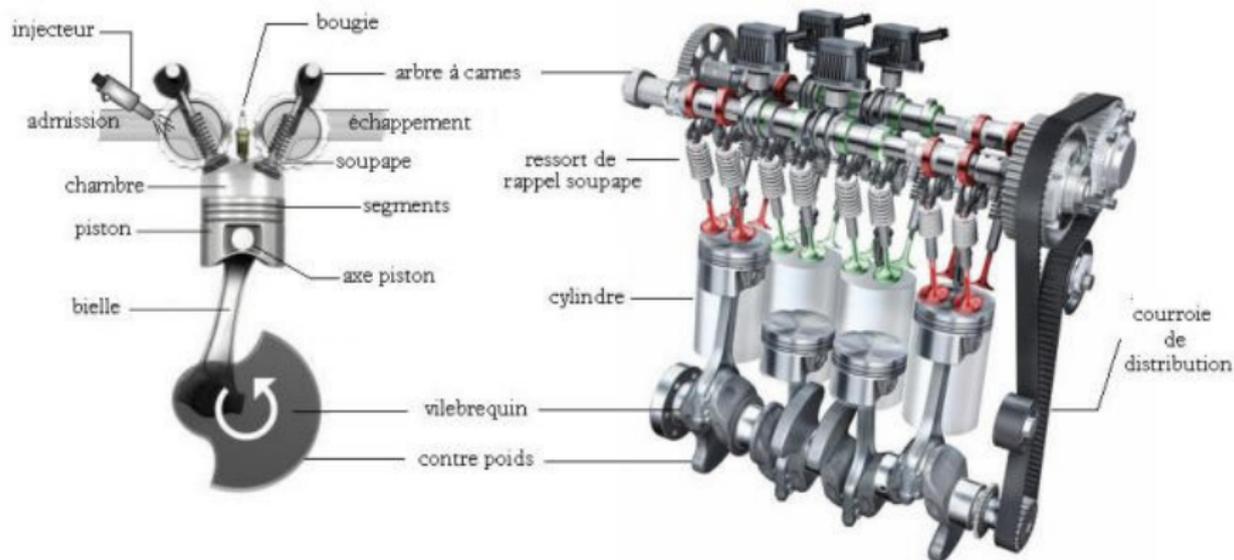
THÉORÈME DE CARNOT

L'efficacité d'un moteur ditherme cyclique réel est inférieure à l'efficacité de Carnot correspond au cycle réversible. L'efficacité de Carnot est indépendante du système thermodynamique qui évolue, elle ne dépend que de la température des sources.

L'exemple type de cette machine est le moteur réel ou le moteur à explosion.

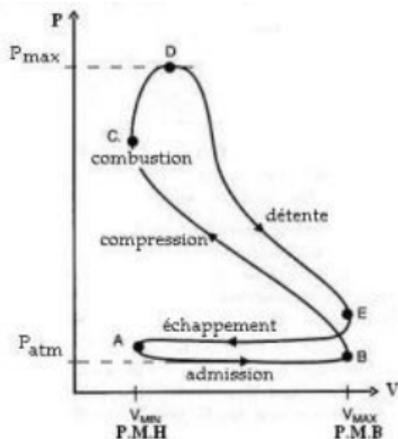
Cycle de Beau De Rochas $W < 0$

Contraintes techniques de réalisation d'un moteur de **Carnot** réversible : Isothermes difficiles à assurer, frottements considérables...C'est pourquoi que l'on a pensé à réaliser des moteurs à explosion interne irréversibles, plus simple à concevoir d'un point de vue théorique et technique avec un rendement inférieur à celui du moteur réversible.



Cycle réel d'un moteur à Essence

Les points A,B,C,D correspondent aux extrema (maximum ou minimum) de la **Pression** ou du **Volume**.



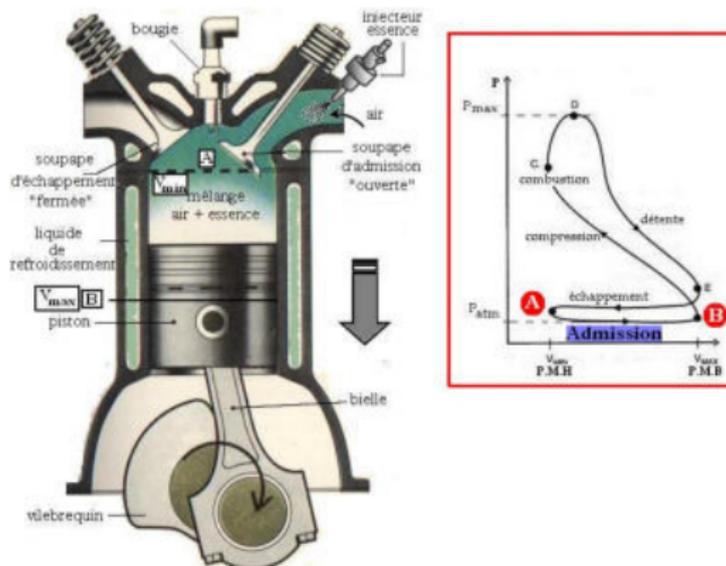
Le cycle moteur peut être décomposé en 4 temps essentiels :

- Admission : AB
- Compression : BC
- Explosion : CDE
- Échappement : EA

Temps 1 : Admission (AB)

DESCRIPTION DU TEMPS 1 :

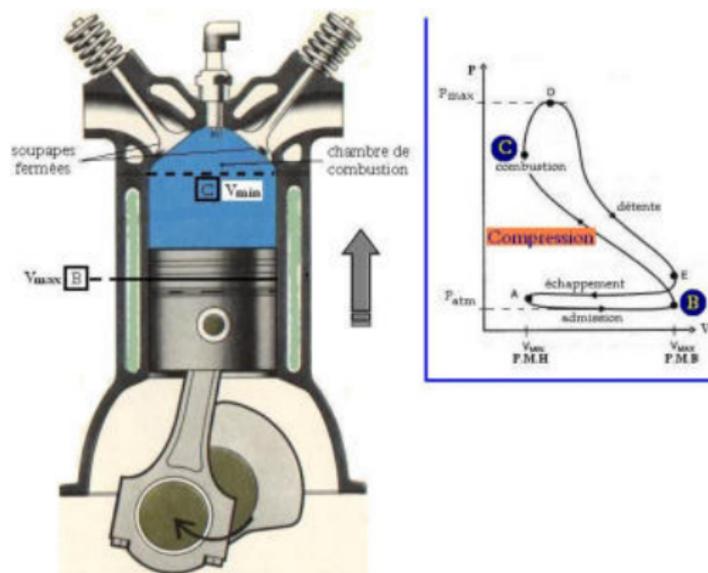
Le piston en position du P.M.H ($V = V_{min}$), la soupape d'admission s'ouvre, le mélange (air+gaz) pénètre à pression atmosphérique puis le piston se déplace jusqu'au P.M.B ($V = V_{max}$).



Temps 2 : Compression (AB)

DESCRIPTION DU TEMPS 2 :

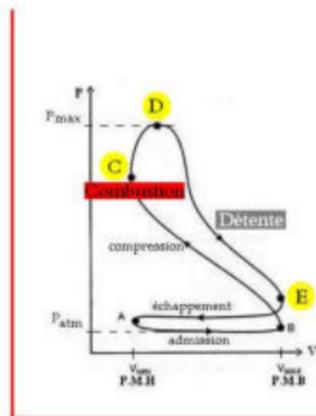
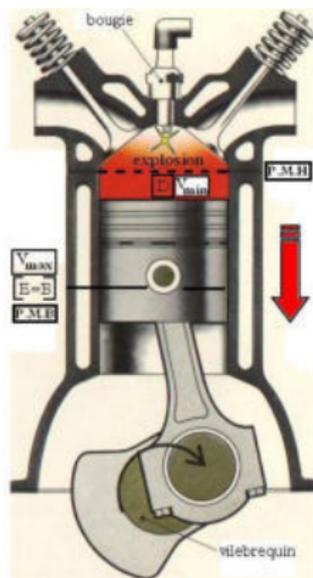
Les deux soupapes sont fermées, le gaz (air+essence) est ensuite comprimé par le piston qui se déplace vers la position du P.M.H ($V = V_{min}$).



Temps 3 : Combustion (CD) et Détente (DE)

DESCRIPTION DU TEMPS 3 :

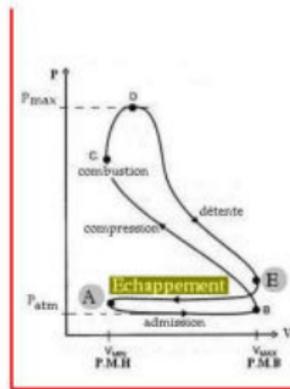
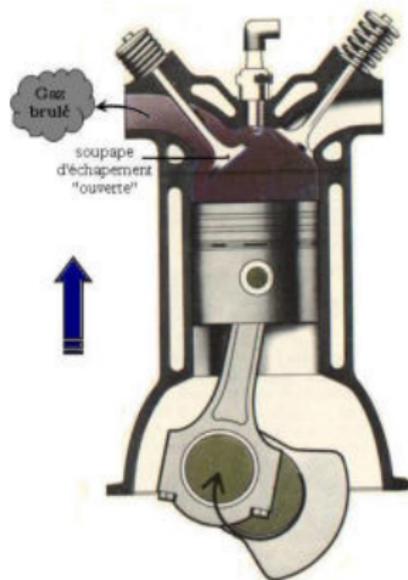
Au P.M.H une étincelle électrique provoque l'explosion du mélange, les deux soupapes sont fermées, la pression est maximale $P = P_{max}$. Ensuite le gaz brûlé se détend le piston est au point P.M.B ($V = V_{max}$).



Temps 4 : Échappement (EA)

DESCRIPTION DU TEMPS 4 :

Après explosion le piston est au P.M.B, il remonte ensuite et la soupape d'échappement s'ouvre en évacuant le gaz brûlé.



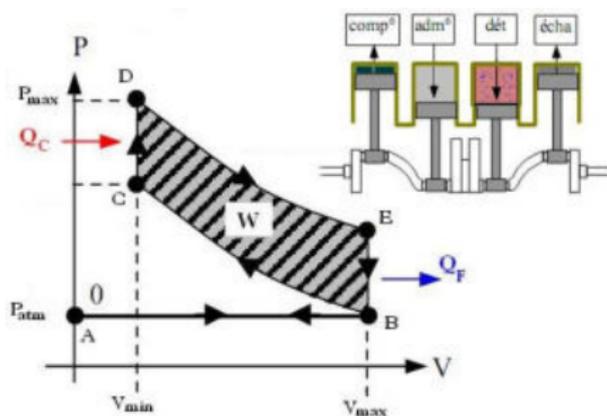
Moteur à essence : Fonctionnement

Voir animation

Modélisation du moteur réel : Cycle de Beau De Rochas

CYCLE DE BEAU DE ROCHAS : HYPOTHÈSES À CONSIDÉRÉES

- Admission AB : Isotherme ($T_{thermostat} = T_{cyl/n}$) et isobare (au point A $P_{cyl} = P_{atm}$)
- Compression BC et Détente DE : Isentropique (Adiabatique + réversible), car on néglige les pertes de chaleur et les frottements.
- Les évolutions CD et EB : Isobare car les vitesses de déplacement du piston entre le P.M.H et P.M.B est très rapide.



Efficacité d'un moteur à explosion

EXPRESSION

En fonction des températures des sources :

$$\eta = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_E - T_B}{T_D - T_C} \quad \text{Efficacité idéale de Carnot}$$

Ou encore :

$$\eta_{\text{moteur}} < 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}} \quad \text{et} \quad a = \frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{min}}}$$

Pompe à chaleur et conditions thermodynamique

DÉFINITION

La pompe à chaleur cède de la chaleur $Q_c < 0$ à la source chaude (local ou pièce à chauffer).

Le fonctionnement de la pompe impose les conditions thermodynamiques suivantes :

$$Q_C < 0 \Rightarrow Q_F > 0 \text{ et } W > 0$$

Efficacité

EXPRESSION

On exprime l'efficacité en fonction des températures des sources par :

$$\eta_{pompe} = \left| \frac{\text{Ce qu'on veut}}{\text{Ce qu'on dépense pour l'obtenir}} \right| = -\frac{Q_C}{W} > 0$$

Ou encore :

$$\eta_{pompe} \leq \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

Principe de fonctionnement et Efficacité

DÉFINITION

La machine frigorifique capte de la chaleur à la source froide $Q_F > 0$ pour que sa température reste toujours froide. Cela impose les conditions suivantes :

$$Q_F > 0 \Rightarrow Q_C < 0 \text{ et } W > 0$$

Efficacité

On l'exprime sous forme :

$$\eta_{frigo} = \frac{Q_F}{W}$$

ou encore :

$$\eta_{frigo} \leq \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

CHAPITRE 3 :

CHANGEMENT D'ÉTAT

CHANGEMENT D'ÉTAT

Définition

CORPS PUR

Un corps pur est, en chimie, un corps ne comportant qu'une **seule espèce chimique** (composé d'un seul type de constituant), à la différence d'un mélange qui en comporte plusieurs.

Exemple de corps pur : Fer (Fe), Dihydrogène (H_2)

Exemple de corps composé : L'eau (H_2O), Chlorure de sodium ($NaCl$)

Définitions

CORPS PUR

- En chimie, un corps pur est un corps ne comportant qu'une **seule espèce chimique** (composé d'un seul type de constituant), à la différence d'un mélange qui en comporte plusieurs.
Exemple de corps pur : Fer (Fe), Dihydrogène (H_2)
Exemple de corps composé : L'eau (H_2O), Chlorure de sodium ($NaCl$)
- Un corps pur peut exister sous 3 phases différentes : **Solide, Liquide** ou **Gaz**
- **Phase** : représente la partie d'un système dont les paramètres d'états intensifs évoluent continûment avec la position. Un corps comportant une seule phase est appelé **monophasé**, si deux on l'appelle **diphasé**.

Variance

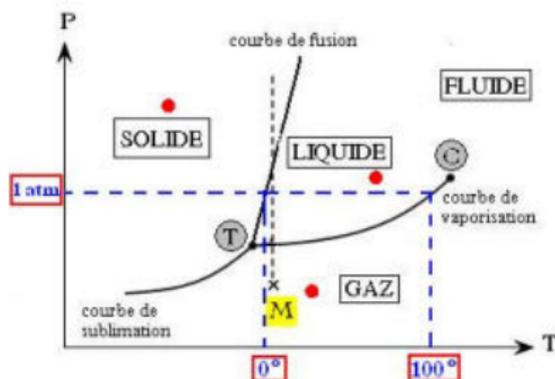
DÉFINITION

On appelle variance d'un système, notée v , le nombre de paramètres d'état intensifs nécessaires et suffisants pour déterminer l'état d'équilibre thermodynamique du système. On exprime la variance par :

$$v = c + p - \varphi = \begin{cases} c & : \text{ nombre d'espèces physico-chimiques indépendantes.} \\ & \text{Ici } c = 1 \text{ c'est le nombre d'espèces physico-chimiques présentes.} \\ p & : \text{ nombre de paramètres d'état intensifs pouvant modifier le système} \\ & \text{(en général } P \text{ et } T \text{) : } p = 2 \\ \varphi & : \text{ nombre de phases en équilibre (au maximum égal à 3)} \end{cases}$$

Diagramme de Clayperon (P,V)

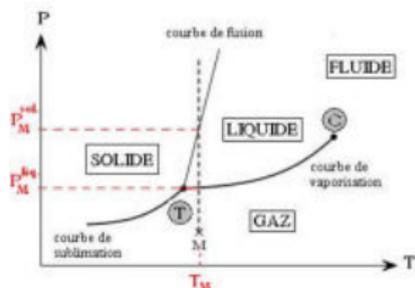
Diagramme de changement d'état d'un corps pur :



LECTURE

- Un corps pur **monophasé** est localisé dans l'un des domaines ; **S, L** ou **G** (point rouge), le corps est dit **divariant** (on fixe P ou T indépendamment -trait blue pointillé-).
- À l'**équilibre biphasé** le corps pur est localisé sur l'une des courbes : fusion, sublimation ou vaporisation. Le corps ainsi est dit **monovariant**.
- Au **point triple T** les corps est **triphase**, il caractérise le corps pur en question.
- Au delà du **point critique C** l'état du corps est **fluide**

suite



LECTURE

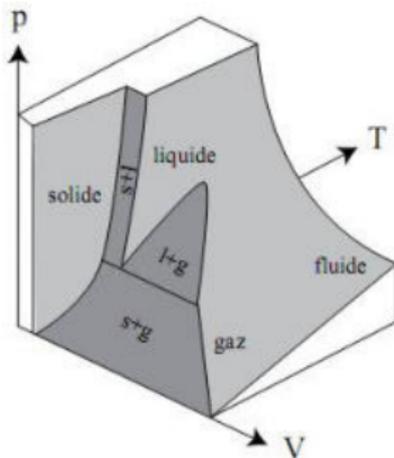
Considérons l'évolution d'un corps pur situé au point M , il est à l'état gazeux.

- Au départ, la pression augmente continûment tandis que tout le corps pur reste sous forme gazeuse.
- Lorsque l'on arrive sur la courbe de vaporisation, le corps pur commence à changer d'état : il se liquéfie. Durant tout le changement d'état, le système est biphasé donc P reste constante.
- Une fois que tout le corps pur est liquide, la pression augmente à nouveau, ceci jusqu'à ce que l'on atteigne la courbe de fusion.
- Alors, la pression se stabilise à nouveau pendant la solidification du corps pur.
- Enfin, quand tout le corps est sous forme solide, la pression se remet à augmenter.

Isothermes d'Andrews

DÉFINITION

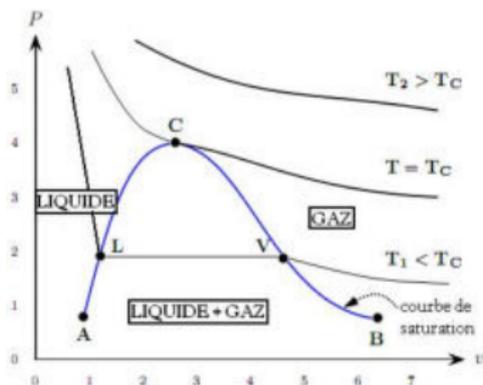
Elles représentent l'intersection de la surface et le plan $T = C^{ste}$



Isothermes d'Andrews

DÉFINITION

On peut représenter plusieurs isothermes sur le même diagramme comme suivant.



LECTURE

Trois courbes sont à distinguer :

- **Courbe d'ébullition (AC)** : correspond à la première goutte de vapeur.
- **Courbe de rosée (CB)** : correspond à l'apparition de la première goutte de liquide.
- **Courbe de saturation (AB)**

Titre massique et Titre molaire

DÉFINITION

Il représente la portion de masse en vapeur x_v (ou en liquide x_ℓ) d'un corps pur biphasé. La masse totale est :

$$m_{\text{totale}} = x_v + x_\ell$$

EXPRESSION DU TITRE MASSIQUE (ET MOLAIRE) EN VAPEUR OU/ET EN LIQUIDE

$$x_v = \frac{\text{masse de vapeur}}{\text{masse totale}} = \frac{m_v}{m} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\text{masse de liquide}}{\text{masse totale}} = \frac{m_\ell}{m}$$

$$x_v = \frac{\text{quantité de vapeur}}{\text{quantité totale}} = \frac{n_v}{m} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\text{quantité de liquide}}{\text{quantité totale}} = \frac{n_\ell}{m}$$

Étude thermodynamique d'une transition de phase

Lors d'une transition d'un corps pur de la phase 1 à la phase 2, on évalue :

VARIATION DE L'ENTHALPIE DE TRANSITION DE PHASE

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T_0) = H_2 - H_1 = m\ell_{1 \rightarrow 2}(T_0) \quad [J.kg^{-1}]$$

ℓ est la chaleur latente.

VARIATION DE L'ENTROPIE DE TRANSITION DE PHASE

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T_0) = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T_0)}{T_0} = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}(T_0)}{T_0}$$

ℓ est la chaleur latente.