

Pischinger

- Δ pas de th cinétique des gaz, viriel
 - Δ pas d'histoires des sciences
-) mais important!

Bibliothèque:

- Dix Thermo \rightarrow parfait pour comprendre.
- Stephen OLIVIER (Tec d'Aix) \rightarrow parfait pour les lois.
- Thermo (livre de 1^{ère} année)
- Callen

...

I - De la mécanique à la thermodynamique

1) Système masse-moment

$$\dot{E} = \left\{ \begin{array}{l} \text{mouvement} \\ \text{rotation} \end{array} \right\}$$

Ref: labo (galilée), Repère cartésien.

$$E_m = E_C + E_P = cst \quad \Rightarrow \quad z(\omega) = z_0 + A \cos(\omega t)$$

$$\hookrightarrow E_m = \frac{1}{2} k A^2 - \frac{mg^2}{\omega^2} = cst$$

↳ vérifier j'arrive pas à lire.

ph. Poincaré: $\frac{dE_m}{dt} = \sum P_{i,nc} = P_{int} + P_{ext}$

$= 0$? NON

2) Prise en compte du filtre

$$\dot{E}' = \left\{ \begin{array}{l} \text{mouvement} \\ \text{rotation} \end{array} \right\} \cup E$$

$\hookrightarrow \frac{dE'_m}{dt} = P_{int}$

$\hookrightarrow E_m$ non conservative \rightarrow besoin de U (pour une grandeur conservative)

$$\frac{d(E_m + U)}{dt} = 0$$

an thermo a oublié le terme parce qu'il est placé à l'équilibre mécanique

$$\underbrace{E_m + U}_{E_m'} + \underbrace{\frac{dU}{dt}}_{\text{non conservatif}} + \underbrace{E_C + E_P}_{\text{conservatif}}$$

il n'existe pas de forces non conservatifs mécaniques
 ↳ c'est un modèle conservatif effectif.

2) Système thermo et U

2) Système thermo

Thermo = N constituants ($N \gg 1$)

$\left\{ \begin{array}{l} \text{les effets des composantes aléatoires du système négligeables?} \\ \text{statistiques} \end{array} \right.$

\hookrightarrow Th constante limite $1 \gg 1/N^2$

$$N \sim W_A = O(10^{24})$$

3) Etat d'équilibre

→ soumis à des contraintes extérieures invariantes, siège d'un fluide

\neq état stationnaire (pas ok)

\hookrightarrow évolue si on coupe le fluide

question du temps d'équilibre? \rightarrow peut être très court comme ∞
 \rightarrow en TP si on se place en stationnaire ok → mais savoir arguer sur l'équilibre du système.

4) Energie interne

Energie du système thermo, à l'éq macro, ou repos ($E_m = 0$) \rightarrow tout def micros

Additivité: $S = S_1 \cup S_2 \rightarrow$ pas toujours vrai! a fort coup de gars deux barres de gaz chaud qui se raccorde = étoile
 $x_2 = x_1 + x_2$

Supposons $x_{12} \ll x_1, x_2$ (faible ou faible perturbation).

Additivité: $\omega = \omega_1 + \omega_2$ (pas trop vraie) à faire $\sim 10\% \dots$

$$\omega \approx \omega_1 + \omega_2$$

Supposez $\omega_{12} \ll \omega_1, \omega_2$ (faible ou faible perturbation).

(autre ex: adiabatique, particule chargée, ...)

→ A conserver une échelle mésoscopique (tjs au sein dans la limite de TCL mais plus petit que échelle macro).

3) Variables d'Etat

a) Définition

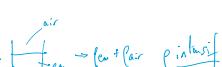
→ Grandeur physique qui permettent de décrire le système (\rightarrow nb de variables $\ll N$)

Les variables d'état sont primitives peuvent être définies en dehors de l'équilibre.

→ ex : le Volume, n , V

→ contre ex: la Température.

b) Extensivité, Intensivité et variance

→ Intensité: n° valeur à l'éq V sous-système (sous-entendu de même nature, additivité avec autre sous-système).  \rightarrow (ex: pair pression).

→ Extensivité: Additivité à partition du système.

Δ cas particulier du plasma, mélange, ... où additivité non respectée ($1C d'a + 1L d'eau \neq 2L d'mélange$!). Vient du fait que la surface de contact est $\gg 1 \Rightarrow$ condit. d'additivité $\omega_{12} \ll \omega_1, \omega_2$ non respectée).

→ phase homogène: V sous-système V tout

$\tilde{\omega}_{\text{ess-système extensif}} \propto N^k$

→ Variance: n° de variables intensives qui nécessaires et suffisante pour décrire un équilibre. (sous-entendu indépendant)

c) Fonction d'état

Fonction qui ne dépend que d'un petit nombre de variables d'état

d) Thermoréact et réservoirs

& Thermoréact: peut échanger de l'énergie sans modifier sa T.

↳ c'est un réservoir d'énergie.

Ça en pratique: $C_R \propto N_R \gg N' \times C'$

Il d'autre réservoirs:

→ Intensif-stat \Rightarrow réservoir de grandeur extensive complexe

Réservoir stat: réservoir de volume.

II. Premier principe

a) Énoncé

Il est extensif

Il est fondé d'état

Il Pour un système fermé évoluant entre les états (I) et (F) recevant (ou émettant) le travail

W_{I-F}, le transfert thermique Q_{I-F} par la transf. Alors:

$$\Delta E_F + \delta U = W_{I-F} + Q_{I-F}$$

$$\rightarrow \text{NB: } dE + dU = \delta Q + \delta W$$

↳ ne dépend pas du chemin suivi
en dépendant

→ NB': Il coression stationnaire (ouvert)

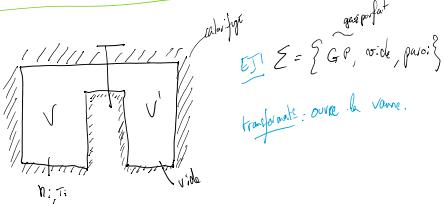
→ NB'': Adiabatique $\Leftrightarrow Q=0$

$\rightarrow - \frac{dE}{dV} = \frac{dP}{dV}$ en régime de l'ad.

$\Rightarrow \text{NTS}^{\circ}$: Adiabatique $\Leftrightarrow Q=0$

\rightarrow faire pression : Expérience de Joule et seringue de fer

2) Détente de Joule-Bay-Lesnac



$$\Sigma = \{ G^P, \text{vole}, \text{pres}\}$$

transfert: ouvre la vanne.

$$\Delta U = Q + W = 0$$

Théorème de Joule: U dépend pas de T (au delà 6 P par exemple)

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \Leftrightarrow T_i = T_f$$

3) Gas partiellement transformable

On impose $P = P_{\text{ext}}$

$$\text{Alors } W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i) = -P_{\text{ext}}\Delta V$$

On introduit l'enthalpie $H = U + PV$

$$\hookrightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V = W + Q$$

à la force
de pression

Ex mesure de capacité calorifique:



$$\Sigma = \{ \text{eau} + \text{calorimètre} \}$$

$$\Delta H = W + Q = R\int \delta t$$

$$\Delta H = C_{\text{eau}} \Delta T + C_{\text{calo}} \Delta T$$

$$\Delta H = \hat{C}_{\text{eau}} (\eta_e + \eta_u) \Delta T$$

mesure équivalente au calo calorimètre.

$$\Sigma = \{ \text{eau} + \text{calo} + \text{résistance} \}$$

$$\Delta H = W + Q = R\int \delta t$$

III 2^e principe

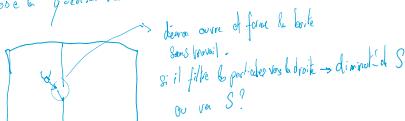
1) (Ir)réversibilité

\rightarrow Le premier principe donne une équivalence $W=Q$, mais n'indique pas le sens de la transformation.

\rightarrow Irréversibilité dans la flèche du temps

\rightarrow "compression" de Joule-Bay-Lesnac impossible.

\rightarrow Erreur pour la question des dommages de Maxwell.



\rightarrow livre de Hawking "Brief résumé au grande questions" introduit la flèche de l'ps.

Définition: Réversible: Une transformation est dite réversible si elle est quasi-statique et renverrable

- Quasi-statique: infinitésimal dégradé, contrairement les états intermédiaires sont infiniment proches d'un état d'équilibre.

- Renverrable: on peut revenir à l'état initial en passant par les mêmes états intermédiaires en inversant les contraintes.

\rightarrow Tout le reste est irréversible: (renverser à EI nécessite un effort des contraintes / apport d'énergie)

Sources d'irréversibilité:

Sources d'irréversibilité :

- ↳ Inhomogénéité \rightarrow loin d'état d'équilibre
- ↳ Réaction chimique spontanée
- ↳ Dégradation de travail en transfert thermique $W \rightarrow Q$ (on peut résister $W \rightarrow Q$ mais difficilement $Q \rightarrow W$ à cause du 1^{er} principe).

E) Entropie :

- ↳ J_S , fct entropie décroissant un système thermodynamique.
- ↳ S est extensive
- ↳ S est une fct d'état
- ↳ Au cours de l'évolution entre deux états (I), (F) (pas forcément diff.), pour un système fermé, la variation d'entropie s'écrit:

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = S_{\text{fin}} - \underbrace{S_{\text{init}}}_{>0} \quad (\text{Inégalité de Clausius } \Delta S \geq S_{\text{fin}})$$

\rightarrow Dans le cas monothermique T_S (\downarrow énonçant principe de la nature)

$$S_{\text{fin}} = \int_I^F \frac{dQ}{T_S}$$

▷ L'entropie n'est pas conservative

(\hookrightarrow pour un système isolé $\Delta S = S_{\text{fin}} - S_{\text{init}} \geq 0$)
(par définition l'univers est un système isolé \Rightarrow flèche du temps définie)

¶ NB: $dS = dS_{\text{ext}} + dS_{\text{int}}$

¶ NB': Pour le cas adiabatique réversible (cas doc)
 $\Delta S_{\text{ext}} + S_{\text{int}} > 0 \quad \Delta S_{\text{ext}} = S'_{\text{ext}} - S_{\text{ext}} > 0 \Rightarrow -\Delta S_{\text{ext}} = -S'_{\text{ext}} < 0$

$$\Rightarrow \Delta S > 0 = S_{\text{fin}} - S_{\text{init}}$$

¶ NB'': Si adiabatique, l'entropie est constante \Rightarrow équilibre et le maximum d'entropie (plutôt si système isolé $S \geq S_{\text{max}}$ est le maximum d'entropie)

$$\Delta S_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow \Delta S < 0$$

* Principe O: caractéristique de l'irréversibilité

$$\left. \begin{array}{l} A \xrightarrow{\text{génération}} B \\ B \rightarrow C \end{array} \right\} \Rightarrow A \rightarrow C$$

¶ 3^{me} principe (Max. Boltz.): $S_{\text{Th}} > 0$

I. Propriétés des fonctions d'état

1) Identités thermodynamiques

$S(U, V, n, x)$ à l'équilibre.
 primitives autres choses moins intensif (moment moyen, quantité de matière d'autre composé chimique, ...)

$$\Rightarrow dS = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,n,x} dU + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U,n,x} dV + \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_{U,V,x} dn + \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{U,V,n} dx$$

X est la variable conjugée de x .

par définition:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,n,x} ; \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U,n,x} ; \quad \frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_{U,V,x} ; \quad \frac{X}{T} = \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{U,V,n}$$

(à chaque fois intensif $\frac{\partial S}{\partial x}$)

$$\Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn + \frac{X}{T} dx$$

ajout de D.u. sur sa: $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} > 0 \Rightarrow S$ monotone (convexe fixe).

• par monotonicité de S en fonction de U ($T > 0$)

$$\hookrightarrow dU = TdS - PdV + \mu dn - Xdx \quad \text{= rpt "énergie"}$$

$$\hookrightarrow U(S, V, n, x)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,n,x} = T \cancel{dS} ; \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,n,x} > 0 \quad \text{pr toute la thermo classique à l'équilibre.}$$

\Rightarrow exclu état instable

2) Retour sur les principes

1^{er} infinitésimal: $dU = \delta Q + \delta W$ portant à l'éq.

2nd infinitésimal: $dU = \delta Q + \delta W$ à l'éq. Δ à l'identique 1^{er} (pas vraie au général même si il existe des cas particuliers).
 c'est bien la forme $\delta Q + \delta W = TdS - PdV$

• Cas reversible sans travail $dS = \frac{\delta Q}{T}$

• Cas quasi statique adiabatique $-PdV = \delta W$
 travail des forces de pression

$$\begin{aligned} \text{Contact thermique} \\ \text{Diagramme: deux réservoirs } T_1 \text{ et } T_2 \\ dU_1 = 0 \quad dU_2 = 0 \\ dU_1 = -\delta Q = -dU_2 \end{aligned} \quad \begin{aligned} dS = dS_1 + dS_2 > 0 \\ dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1} = -\frac{dU_2}{T_1} \quad dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{dU_2}{T_2} \end{aligned} \quad \begin{aligned} dS = dU_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \end{aligned}$$

$\Rightarrow \delta Q (T_1 - T_2) > 0 \Rightarrow$ du plus chaud vers le plus froid. ne dépend pas de convention ($\text{si } T_1 > T_2 \text{ ou } \delta Q > 0$ intègrent aux p.)

$$\hookrightarrow \text{à l'éq } dS = 0 \Rightarrow T_1 = T_2$$

3) Relations de Maxwell

Schwarz: égalité des dérivées croisées

$$\text{et } \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial(PV)}{\partial U} \Big|_{V,n,x} = \frac{\partial(PV)}{\partial V} \Big|_{U,n,x}$$

$$\hookrightarrow \left| \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_{U,n,x} \right| = - \left| \frac{\partial P}{\partial S} \Big|_{V,n,x} \right|$$

première démarche pour obtenir les autres

\rightarrow continuer les relations de Maxwell à l'équilibre

4) Autres propriétés différentielles

4) Autres propriétés différentielles

Soit $f(x, y, z) = 0 \Rightarrow 6$ dérivées partielles connues.

si $z = \text{const}$:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \quad \text{et} \quad dz = \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_x dy = \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z dx$$

Voir et rigoureux de dire $\frac{\partial z}{\partial x} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x = 1$ car différentielle totale explicite.

$$\downarrow dz = 0 = \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_z dx + \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_z dy$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dy} = -\frac{\partial z}{\partial y} \Big|_z = \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z$$

Relation triangulaire:

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = -1$$

Ces approximations sontiques:

$$f(s, p, t) = 0$$

prem.
dern.
autre matrice

isentropique: $\frac{Ds}{Dt} = 0 = \frac{\partial s}{\partial p} \Big|_T \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p \frac{DT}{Dt}$

$$\rightarrow \frac{Dp}{Dt} = -\frac{\partial s / \partial T \Big|_p}{\partial s / \partial p \Big|_T} \frac{Dp}{Dt}$$

$\underbrace{p}_{\text{fixe}}$

$$\frac{Dp}{Dt} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_s \right) \times \frac{Dp}{Dt}$$

II Équations d'état et coefficients de réponse

1) Équation d'état

Définition: Relation liant des variables thermes à l'équilibre et qui permet de décrire le système.

$$\text{ssi } \varphi(\{x_i\}) = 0$$

$$S = f(U, V, \alpha, n)$$

→ on peut tirer profit de la variance pour l'existence de φ

Exemple: GP: $PV = nRT$

$$\text{. VdW: } \left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - n b) = n RT$$

$$\cdot \eta = C_S V$$

$$\cdot F = \underbrace{l \delta l}_{\text{restant}}$$

$$\cdot E = \gamma \Delta S$$

Bénéfice de la liaison de défaut

... 11

2) Choix des variables d'état

$$i) \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,n,x} < 0 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{V,n,x} > 0$$

vo au chap suivant

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,n,x} \quad (\text{par def, on peut retourner l'équation}) \quad (\text{et parce que concavité est < 0})$$

$$\rightarrow \hat{U}(T, V, n, x) \equiv U(S, V, n, x)$$

Dominé $S(T, V, n, x)$

c'est "juste" un changement de variable, qu'on peut faire car concavité est
des transformations de Legendre.

S fait totale identif. que mais pas de correspondance sur à un des termes.

ii) Δ Il faut pouvoir décrire le système en entier (S est extensif donc need $S = f(\text{extensif})$ on peut pas $S = f(T, P, V)$ par exemple).

Variables \geq Variances

n° de variables ou moins égales à la variance mais on peut aller au delà et avoir des redondances.

iii) Δ Ne pas oublier les variables "naturelles" (globalement U, H, F, G, S)
 \rightarrow identité thermo

3) Coefficients thermodynamiques ou coefficients de réponse

Capacités calorifiques

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{P,n,x} \quad \text{capacité calorifique à volume constat}$$

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{P,n,x} \quad \text{capacité calorifique à pression constante}$$

Compressibilité $\rightarrow V(P, T, n, x)$
 $V(S, P, n, x)$

$$\chi_S = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_S \dots \quad \text{compressibilité isentropique}$$

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \dots \quad \text{compressibilité isotherme}$$

Dilatation volumique

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,n,x}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V,n,x}$$

coefficient de Joule-Thomson $\beta = \frac{\partial T}{\partial P} \Big|_H$

coefficient de Joule-Gay-Lussac $K = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$

Ex: Relation de Mayer ($C_P - C_V = nR$ en GP)

$$c_p = \left. \partial_T H \right|_p = \left. \partial_T U \right|_p + p \left. \partial_T V \right|_p$$

$$\text{or } \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p = \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V}_{+} + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}_{-p}$$

$\frac{1}{T} = \partial_S I_V \rightarrow T = \partial_S U |_V$
 $\rightarrow T \frac{\partial S}{\partial T} |_V = c_v$

Dans $c_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = T \left(\underbrace{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V}_{c_v} + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)$

$$\Rightarrow c_p - c_v = T \partial_v S \Big|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

$$\lambda = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = p - \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T}$$

$$PV = nRT$$

$$PV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \quad \lambda = p - \frac{nR}{T} \Rightarrow p = \frac{nR}{T} + \frac{nR}{V} \quad \frac{1}{V} = \frac{nR}{P} \Rightarrow PV = nR \times \frac{PV}{P} = nR$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$p_{ext} = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$

$$\text{Relation de Reed : } \frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

$$\Rightarrow \text{GP : } c_v = \frac{nR}{\gamma-1} ; \quad c_p = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$$

NB : 3^{me} principe $S \rightarrow 0$

ND : $dS(T, V) = \frac{c_v}{T} dT + \frac{1}{T} dV$ mais ce n'est pas la relation thermodynamique.

Relation de Clapeyron (Moyen état) ou cas particulier "thermique" de Clapeyron.

Complément 5.c de Div pour faire le lien avec la Chaleur.

III - Conséquences et cas particuliers

1) GP et Joule-Gay Lussac

1^{er} loi de Joule : $U(T) \quad (1)$ $c_p = \alpha + \beta T \quad (2)$ $\Rightarrow U = \frac{3}{2} nRT$ (macroscopique) système fermé
 2^{me} loi de Joule : $H(T) \quad (3)$

$$\Rightarrow dU = c_v dT$$

$$dT = c_p dT$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

dS = $c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$

dS = $c_p \frac{dT}{T} - \frac{p}{T} dP$

dS = $c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$

dS = $c_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$

$$\text{D'où } \Delta U = 0, \quad T_1 = T_2 \rightarrow \Delta S = 0 + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Or 3^{me} principe $\Delta S = S_{ext} + S_{int}$ cas particulier adiabatique $\alpha = 0$:

$$\rightarrow S_{ext} = nR \ln \left(1 + \frac{V'}{V} \right) > 0$$

2) Phase continue incompressible

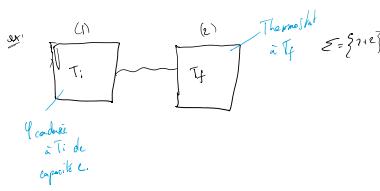
$$[V = cst] \rightarrow dU = c_v dT$$

si on considère un phénomène adiabatique $dH = \delta dT$

$$\Rightarrow c_v \sim c_p = c$$

$$\Rightarrow dS = c \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta_{in} S = c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \Delta S_{in}$$





$$\Delta_{\text{rev}} S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$$

$$= \Delta S_{\text{int}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

or consider le chemin particulier reversible: $\Delta S_{\text{int}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T_f}$

$$\Delta U_{\text{int}} = -Q_{\text{rev}} = C \Delta T$$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{int}} = -\frac{C}{T_f} (T_f - T_i)$$

$$\Rightarrow \Delta S = C \left(\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - \left(\frac{T_f - T_i}{T_f} \right) \right)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{T_i}{T_f} \Rightarrow \Delta S = C \left(\alpha - 1 - \ln(\alpha) \right) \geq 0$$

3) Fonctions caractéristiques (Cas EN monoatome)

$$PV = nRT \quad \text{et} \quad Y = \frac{S}{n} \rightarrow U = \frac{3}{2} nRT$$

on cherche $S(U, V, n)$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \\ \Rightarrow S &= \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu N}{T} \end{aligned}$$

Vient de l'équation des
équations de Euler

en cours de $S(U, V, n)$ et donc T, P, μ est
fixé

Gibbs-Duhem

$S(U, V, n, T, P, \mu)$
mais chose $S(U, V, n)$
pas dans ce tableau

$$0 = U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

les autres on trop durant être nulles

$$\Leftrightarrow d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{U}{N} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{V}{N} d\left(\frac{P}{T}\right)$$

$$dT = \frac{dU}{\frac{3}{2} nR} - \frac{V dn}{\frac{3}{2} nR}$$

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2} = -\frac{3}{2} nR \frac{dU}{V^2} + \frac{3}{2} \frac{nR}{V} \frac{dn}{V}$$

$$d\left(\frac{P}{T}\right) = \frac{R dn}{V} = \frac{nR dV}{V}$$

$$\Rightarrow d\left(\frac{P}{T}\right) = -\frac{3}{2} \frac{nR}{V} \frac{dU}{V} + \frac{3}{2} \frac{nR}{N} dn + \frac{R}{V} dn - \frac{nR}{N} \frac{dV}{V} \quad \text{ou } \frac{R}{V} = \frac{k_B}{n}$$

$$\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T} = k_B \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right)$$

(i) $S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu N}{T}$

$$\text{Tout ça dans (i)}$$

$$\Rightarrow S = nR \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + S_0 + \frac{5}{2} nR$$

étant
bon entraîne $\frac{3}{2} + 1 - \frac{5}{2} = 0$

$$\hookrightarrow S = nR \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \text{ si on admet le const.}$$

La forme de la fonction caractéristique permet de décrire le système H le long duquel il évolue
permet de reprendre l'état initial et final.

I Conditions d'équilibre

1) Système isolé

$\hookrightarrow S(C, V, \infty, n)$

- Externes \Rightarrow importés par des contraintes

- * Internes → libres d'échiver

An recherche la contrainte y

$$\hookrightarrow \frac{\partial S}{\partial y} \Big|_{(y=y_0)} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \Big|_{(y=y_0)} < 0$$

stationarité

Variable intenses : fonction primitive (\Rightarrow variables conjuguées des primitives (\bar{z}_1, \dots) ne parlent pas l'langage en gros).

Ex:

The diagram shows two paths from point A to point B. The top path is a smooth curve. The bottom path consists of a straight segment from A to a point C, followed by a vertical zigzag detour (a spring-like shape) before reaching B. An arrow above the paths indicates the direction of travel.

condensateur.

$S(u_1) \rightarrow Q_q S_{u_1} = 0$ = condition d'équilibre

Variable
qui était contrainte
d'un changement intérieur

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{\omega}{T} dg \quad \rightarrow \quad \partial_q S|_b = 0 = -\frac{\omega}{T} \rightarrow \boxed{V=0}$$

$$\text{or } g = C^N \Rightarrow g_{\epsilon g} = 0$$

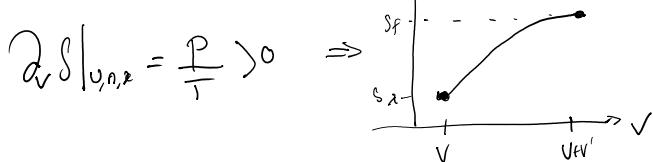
$$\text{condit de stabilité: } \partial_q^e S|_U < 0 \Leftrightarrow -\frac{1}{T} \partial_q w|_U < 0 \Rightarrow \partial_q w|_U = \frac{1}{c} > 0$$

2) Où l'entropie est maximum d'entropie

2) Stationnarité et maximum d'entropie

Δ maximum n'a pas toujours stationnaire

Ex : T-GI



\Rightarrow L'équilibre est dans le maximum atteignable d'entropie en fonction des contraintes qui l'on se donne.
(L'entropie croît tant qu'on relâche le V, mais on a constraint V devant l'atteindre plateauisé)

Δ également aux minima locaux, point selle etc...
Instabilité, métastabilité, point de selle ...

3) Retour sur le contact thermique : Équilibre de deux systèmes



$$U = U_1 + U_2$$

$\mathcal{E} = \varepsilon_1 \oplus \varepsilon_2 \Rightarrow U_1$ devant intérieur et U_2 fixé extérieur.

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U_1} \right|_{U, n_1, n_2, \alpha, \kappa_1, V_1, V_2} = 0$$

$$= \left. \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right|_{V_1, \alpha_1} + \left. \frac{\partial S_2}{\partial U_1} \right|_{V_1, V_2, \alpha_2}$$

$$= \left. \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right|_{V_1, \alpha_1} - \left. \frac{\partial S_2}{\partial U_1} \right|_{V_1, V_2, \alpha_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \Rightarrow \text{à l'équilibre } \underline{\underline{T_1 = T_2}} \quad (\text{nouvel manière de le retrouver}).$$

(∇ Evolution réversible : \rightarrow possible si chaque étape infinitésimale à l'équilibre \neq de JG-L pour e).

$$n \dots 1 \dots 0 \dots 1 \dots m - T_1, T_2$$

(V t' est le mème pour tout .)

$$S_c = C \left(\alpha - 1 - \ln(\alpha) \right) \quad \alpha = T_i/T_f$$

→ si α prend N thermes

$$T_n = T_i + n\epsilon, \quad \epsilon = \frac{T_f - T_i}{N}$$

$$S_{c,n \rightarrow \infty} = C \left(\ln \left(1 + \frac{\epsilon}{T_i} \right) - \frac{\epsilon}{T_i + \epsilon} \right)$$

$$\epsilon \ll 1 \quad \frac{C \epsilon^2}{2 T_i^2} < \frac{C \epsilon^2}{2 \min(T_i, T_f)^2}$$

$$S_{\text{tot}} = \sum_{n=0}^{N-1} S_{n \rightarrow \infty} < \frac{N C}{2 \min(T_i, T_f)^2} \left(\frac{\Delta T}{N} \right)^2 \underset{N \rightarrow \infty}{\xrightarrow{\sim}} 0.$$

II Potentiels thermodynamiques

= fonction chercher à minimiser pour atteindre l'équilibre, généralisé pour cas non isolé.

1) Équilibre en présence d'un réservoir

i) Volume et enthalpie

On se place dans une évolutio monobare à P_0 adiabatique

$$\Delta U = -P_0(V_f - V_i)$$

On peut définir l'enthalpie extérieure (P_0 pas P du système)

$$\hookrightarrow H_0 = U + P_0 V \rightarrow \Delta H_0 = 0 \leq 0$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{(P - P_0)}{T} dV$$

$$\Rightarrow \text{à l'éq } P = P_0 \text{ (à l'éq. libér. } H = H_0)$$

De manière plus générale :

$$dH = TdS + VdP - Ydy$$

$$dH = TdS + Vdp - Ydy$$

$$\hookrightarrow dS = \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp + \frac{Y}{T} dy$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial y} \right|_{H,p} = 0 = \frac{Y}{T} = -\frac{1}{T} \left. \frac{\partial H}{\partial y} \right|_{S,p} \Rightarrow \begin{aligned} &\text{maximum de l'entropie} \\ &= \text{minimisation de l'énergie} \\ &\rightarrow H \text{ potentiel naturel} \end{aligned}$$

ii) Energie interne et énergie libre

$$T_0 \text{ (monotherme)} \rightarrow \Delta U = Q$$

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$$

On introduit l'énergie "interne extérieure" \rightarrow énergie libre extérieure

$$\Delta F_0 = \Delta U - T\Delta S \leq 0$$

Sur énergie libre $F = U - TS$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{Y}{T} dy$$

$$dF = dU - SdT - TdS$$

$$= -SdT - Ydy$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial y} \right|_U = 0 = \frac{Y}{T} ; \left. \frac{\partial F}{\partial y} \right|_T = -Y = -T \left. \frac{\partial S}{\partial y} \right|_U$$

à nouveau max de S à min de F \rightarrow F potentiel

iii) Thermostat et volume

$$G_0 = U + p_0 V - T_0 S$$

$$G(T, p)$$

\hookrightarrow on retrouvera par ci

iv) Reservoir de particule

$$J = U - ST - \mu_n n \quad (\text{grand potentiel}) \quad (\text{extensivité dans } V)$$

v) Transformation de Legendre

1) f. t.

2) Transformation de Legendre

enveloppe convexe de la fonction

$$\rightarrow U(S, V)$$

$$dU = TdS - pdV \quad (S, V)$$

$$dT = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (S, P)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = - SdT - pdV \quad (T, V)$$

$$dF = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = - SdT + Vdp \quad (T, P) \quad (\text{extensivité continu dans } n)$$

$$dF = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = - SdT + Vdp \quad (T, P) \quad (\text{extensivité continu dans } n)$$

on peut écrire tout ça parce que concavité des fonc thermes fixé \rightarrow pas de perte d'information

\rightarrow on a échangé les variables conjuguées \rightarrow nouvelles relations

$$\rightarrow S = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V, \quad P = - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_F$$

En général: $f(x, y, \dots)$

$$\tilde{f} = f + xX; \quad X = - \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{y, \dots} \quad \text{donc } X \text{ conjugué à } x.$$

$$\begin{aligned} df &= df_x dx + f_x dx + X dx \\ &= X dx - x dx + x dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \dots \end{aligned}$$

Alors les nouvelles variables de \tilde{f} sont (x, y, \dots)

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial x} \Big|_y = x; \quad \tilde{f}' = f = \tilde{f} - xX$$

Défini donc que si concavité est ce n'est pas un changement de variable les variables sont liées par la conjugaison.

3) Quelques conséquences

i) Relation de Gibbs-Helmholz

$$\begin{aligned} F &= U - TS, \quad U = F + ST \\ &\quad = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V, n, x} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow U = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} (F/T) \Big|_{V, n, x}$$

$$\text{D'où, } F = - S^2 \frac{\partial}{\partial S} (U/S) \Big|_{V, n, x}$$

$$\text{Denc}, \quad F = -S^2 \partial_S (U/S) \Big|_{V,n,x}$$

On encore

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \Big|_{P,n,x=0}$$

une relation de Gibbs-Helmholtz.

en thermodyn.: $\frac{d(\ln k)}{dT} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_f G^\circ}{T} \right) = \frac{\Delta_f H^\circ}{RT^2}$

ii) Exercice : retrouver la forme caractéristique pour $F = f(T, V, n, \dots)$

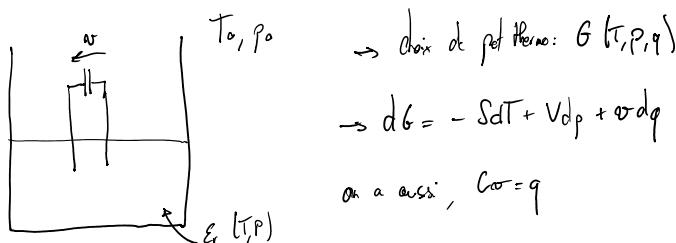
iii) Relation de Maxwell (encore)

$$\rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = -\frac{\partial \varphi}{\partial T} \Big|_V$$

:

:

Ex: Electrostriction (Dir as always)



$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial q} = \frac{\partial V}{\partial q} \Big|_{T, P} = \frac{\partial \sigma}{\partial p} \Big|_{T, q}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \sigma}{\partial p} \Big|_{q, T} = -\frac{q}{C^2} \frac{\partial C}{\partial p} \Big|_{q, T}$$

On paramétrise $C = C_0 \epsilon_r(p, T)$ (hyp tangentie, isotopie).

$$\Rightarrow \frac{\partial V}{\partial q} \Big|_{T, P} = -\frac{q}{C^2 \epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial p} \Big|_{q, T}$$

T T

$$\partial q \mid_{T,P} = C_v \partial T - \partial P \mid_{T,P}$$

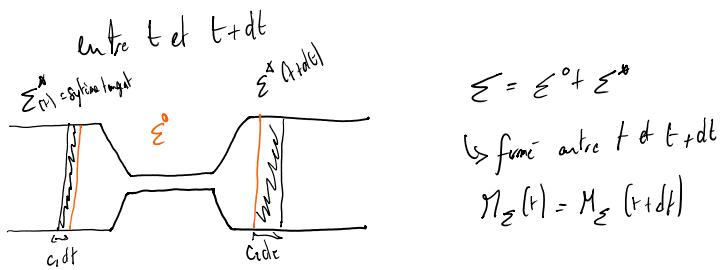
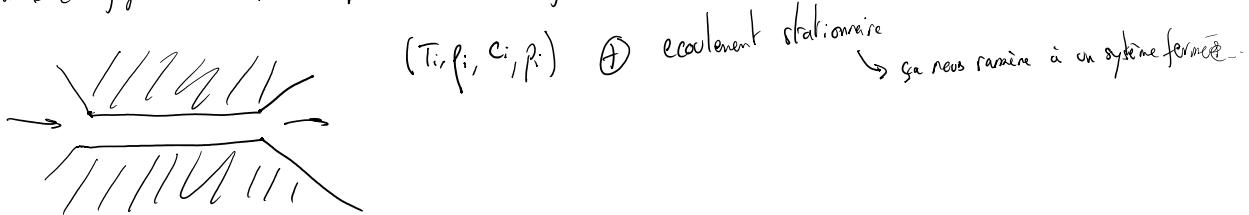
$$\Rightarrow V_f - V_i = - \frac{q^2}{2C_v \epsilon_r} \left. \frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right|_{T,P} \leq 0$$

$\epsilon_r = 1$ dans le vide
 $\epsilon_r > 1$ dans la matière
 $\rightarrow \frac{\partial \epsilon_r}{\partial P}$ négatif

III Détente de Joule-Thomson (Kelvin)

1) Description

Conduite calorifugé avec étranglement ou pores \rightarrow idée avoir plus de frottements



2) Principe thermique

$$dU + dE_m = \delta W + \underbrace{\delta Q}_{\text{dE}_m=0} \quad \text{o adiabatique.}$$

$$\delta W = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2$$

$$\Delta E_m = \frac{M}{2} (c_i^2 - c_e^2)$$

$$\left(\begin{array}{l} U_1 + \frac{1}{2} M (c_i^2 - c_e^2) + p_1 V_1 = U_2 + \frac{1}{2} M (c_e^2 - c_i^2) + p_2 V_2 \\ h_1 + \frac{1}{2} c_i^2 = \text{constante} \end{array} \right) \text{ on parle d'enveloppe.}$$

De plus si écoulement lent $\frac{1}{2} c_i^2 \ll h_1$
 $\rightarrow h_1 = \text{constante}$ (hauteur avant par rapport à celle en aval).

De plus si échangeant tout $\frac{q}{T} \ll \gamma$
 $\rightarrow h_1 = \text{const}$ (trou en aval par rapport à trou en aval).

Remarque 2^{eme} loi de Joule $\Delta h = c \Delta T \Rightarrow \Delta T = 0$.

$$\Delta S = \delta c \downarrow_{GP} C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) > 0 \\ \Rightarrow P_2 < P_1 \Rightarrow \underline{\text{détonde}}$$

3) Refroidissement par T.K

On peut pas le faire avec un GP

$$\beta = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H \stackrel{GP}{=} 0$$

$$\stackrel{?}{\beta} = ?$$

$$\hookrightarrow \underline{\text{partiel des études}} \quad T_i = f(a, b) = \text{Température d'inversion.}$$

$$\text{Gas VdW} \rightarrow \xi = \frac{b}{C_p} \left(\frac{T_f}{T_i} - 1 \right)$$

limite
valeur dilué

Refroidissement si $T > T_i$

\rightarrow on peut faire des machines thermiques avec ça.

I - Description des transitions de phase

D) Classification

i) De manière générale: singularité dans une/plusieurs fonctions (ou leurs dérivées)

↳ coefficient de répondeur

ii) Classification d'Eucken

$$d\tilde{G} = -SdT + VdP + \alpha dX + \dots$$

↳ Transition du 1^{er} ordre : $\frac{\partial \tilde{G}}{\partial y^1}$: singularité

↳ 2nd ordre : $\frac{\partial \tilde{G}}{\partial y^1}$: singulière et $\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial y^1 \partial y^m}$ régulière.

Cas particulier:

$$\text{discontinuité de } \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = S$$

↳ $L = TDS$ (diss. brusque).

As on gasse équivalente ou pas dans deux latents off ($\frac{\partial G}{\partial P_{\text{ext}}}$) → 1^{er} ordre pour continuité de l'entropie ex: ferro → ito ferro →

iii) Classification de Landolt

→ Briseur de symétrie

Transition de phase accompagnée souvent d'une perturbation de symétrie

Ex: para → ferro ; (disord.) → (ord.)

↳ On associe un paramètre d'ordre X au changement de symétrie

→ X nul dans la phase à basse symétrie (phase désordonnée)

→ X non nul à basse symétrie à basse symétrie (phase ordonnée).

→ Ex: π

3 cas possibles: a) Pas de changement de symétrie 1^{er} ordre

b) X discontinue au changement de phase 2nd ordre

c) X continu au changement de phase 3rd ordre.

iv) Vision pragmatique

↳ notion du "paramètre d'ordre" conservé. → ex: pression par transition liquide/gaz discontinuite \Rightarrow après point critique

→ et s'intéresse au comportement (continuité/singularité,...) du paramètre d'ordre.

2) Transition liquide/gaz et représentation graphique

On suppose qu'on peut appeler du 0 de manière réversible.

TP jusqu'à T_{crit} (bissectrice continue) → continuité de deux phases homogènes.

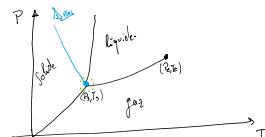
$$P_{\text{liq}}(T_{\text{crit}}) = P_{\text{gaz}}(T_{\text{crit}})$$

↑ transition

• P_c, T_c → point depuis on a plus de discontinuité lg/gaz.

• P_c, T_c → on dessine on a plus de phase liquide.

→ au pt critique $\alpha = \alpha_{\text{liq}} + \alpha_{\text{gaz}} + \alpha_{\text{mix}}$ et on a une phase libre.



Par l'exp: $T_c = 273,16 \text{ K}$ Avant 2015 c'était 273 K → maintenant Kelvin $\Rightarrow \underline{\underline{T}}$
 $P_c = 611 \text{ Pa}$

Discontinuité de P → $L = TDS$
 $= \Delta H = q(\text{parfait})$

Réponse: $C \Delta T = Q_{\text{parfait}} \approx \frac{L_{\text{liquef}}}{6} \text{ J}$! (Beaucoup plus un fraction de phase est très important!) (équivalent à énergie pd à faire pour 1 litre sur 300m, bien entendu on peut pas "convertir" cette énergie pour faire sa machine d'énergie "discretisée" → goutte d'énergie et entropie?)

3 autres représentations: $(P,V), (V,T)$

3 d'autre représentation = 1^{er} et 2^{me}

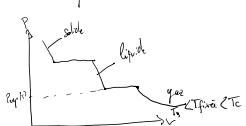


Diagramme de Chapeyron

II: Etude thermique d'une transition de 1^{er} ordre

1) Equilibre et potentiel

$$A, B \rightarrow T, P, n, x_A$$

→ peuvent échanger \$U, V, P\$
→ équilibre des \$T, P, n, x_A\$

$$\Rightarrow T, P_{phases}, G(T, P, n, x_A)$$

$$= G_A(T, P, n) + (1-x_A) G_B(T, P, n)$$

$$\text{Si } G_A(T, P, n) \neq G_B(T, P, n) \quad (\text{équilibre valable pour } \left. \frac{\partial G}{\partial x_A} \right|_{T, P} = G_A - G_B = 0 \Rightarrow G_A = G_B \Leftrightarrow 2 \text{ phases coexistent})$$

→ 1 seule phase existe.

$$\forall x_A \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2} \right|_{T, P} = 0 \Rightarrow \text{équilibre instable} \quad (\text{on n'a pas d'équilibre})$$

→ continue de \$G\$, mais pas de \$S, V\$

→ Discontinuités ont des relations entre elles → Rélation de Chapeyron

$$G_A(T, P) = G_B(T, P)$$

$$\left(\left. \frac{\partial G_A}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial G_A}{\partial P} \right|_T \frac{dP}{dT} \right) = \dots \quad (\text{pour A et B})$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta V \frac{dP}{dT} = \Delta S = \frac{\Delta U}{T}} \quad (\text{la loi de Chapeyron})$$

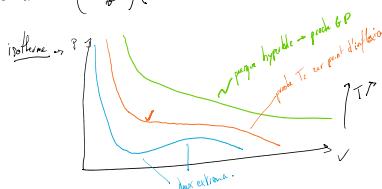
→ éstrie à \$\Delta V\$

$$\Delta \sigma \xrightarrow{T_{tr}} 0 \Rightarrow \frac{\Delta \sigma}{T_{tr}} \xrightarrow{T_{tr}} 0 \quad (\text{car il y a transition de 1^{er} ordre})$$

2) Construction de Maxwell

→ objectif : construire DP (P,V) pour un gaz VDW
car \$PV=nRT\$ → matrice d'Adhémar (en force d'opposition)

$$\text{En demandant : } \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (nV - b) = RT \quad \text{ou relation matrice}$$



$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T &= 0 = \frac{RT}{(V-nb)^2} + \frac{2nb}{V^3} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} V_c = 3nb \\ T_c = \frac{8R}{27nb} \end{cases} \quad \text{et} \quad \Delta X_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T < 0 \quad \text{donc si on compare } V > ?! \\ \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_T &= 0 = \frac{2R}{(V-nb)^3} - \frac{6nb^2}{V^4} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{2}{V} + \frac{3}{b^2} \right) (3V-1) = 8T \end{aligned}$$

⇒ 2 phases → point de pression (équation de Maxwell)

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = V(T, P)$$

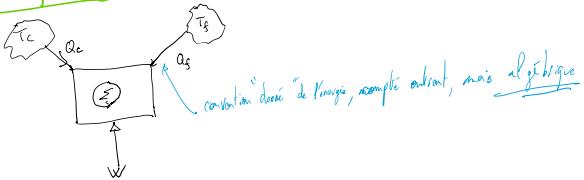
$$\hookrightarrow \int_1^2 \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P dP = G_2 - G_1 = 0 = \int_1^2 V(T) dP \quad \text{isotherme}$$



Fig: La construction évite des points "échappés" (points perdus) → état stable

L'ensemble des courbes entre les extrêmes, totalement intérieur physiques : stabilité

(Source: La thermodynamique par la pratique).

I- Description général et grandeurs associéesDefiniton: Système permettant $Q \leftrightarrow W$ de manière cyclique.D) Classification des machines thermiquesUtilisation des principes:

$$\text{1er principe: } \Delta U_{\text{cycle}} = Q_c + Q_f + W = 0$$

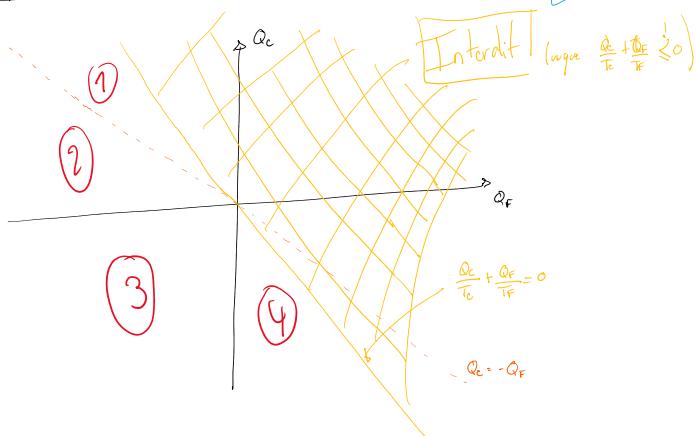
$$\text{2nd principe: } \Delta S_{\text{cycle}} = 0 \geq \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$$

Inégalité de Clausius (2^e principe dans le cas de machines thermiques).NB: cas où $W=0 \Rightarrow Q_c = -Q_f$

$$\hookrightarrow 0 \geq Q_c \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (\text{1er principe selon Clausius})$$

 $\hookrightarrow 0 \leq Q_c$
 soit dans le cas froid : cet exemple est l'enseignement initial de Clémens.
NB: Cas monoforme $Q_f=0$
 $\rightarrow Q_c = Q, W = -Q \geq 0$

(énoncé du second principe selon Kelvin).

(2^e principe selon Kelvin)Diagramme de Rauver (Q_c, Q_f)① $Q_c > 0, Q_f < 0, W < 0$ \rightarrow au dessus de $Q_c = -Q_f$ Moteur② $Q_c > 0, Q_f < 0, W > 0$ chauffage forcé③ $Q_c < 0, Q_f < 0, W > 0$ peu d'intérêt ($W \rightarrow Q_f$ et Q_c)

$$\textcircled{3} \quad Q_c < 0, Q_F < 0, W > 0$$

\hookrightarrow peu d'intérêt ($W \rightarrow Q_F + Q_c$)

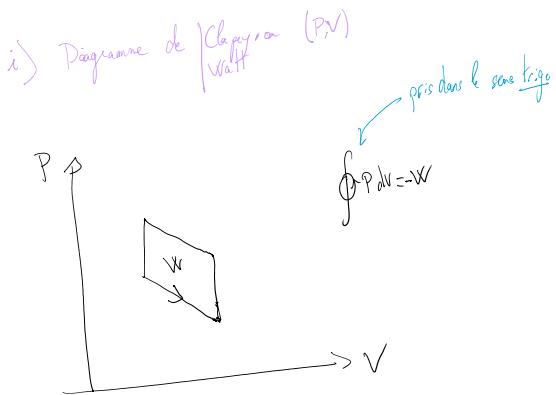
$$\textcircled{4} \quad Q_c < 0, Q_F > 0, W > 0$$

\hookrightarrow Pompe à chaleur / réfrigérateur
 W par la source chaude W par la source froide (Δ frigo diminue de frigodaire, une marque !
 comme Segezin)

Δ On peut avoir +/- de 3 étapes.

2) Diagrammes et cycles usuels.

- Transformation cyclique, quasi-stationnaire d'un fluide "calorifère"



- Cycle réel réversible \rightarrow le plus favorable énergétiquement (pas de耗費 de puissance)

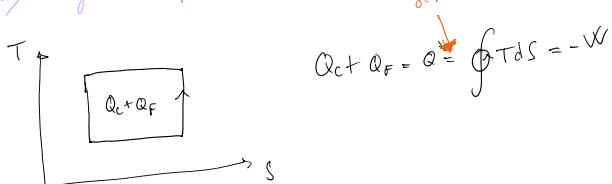
\hookrightarrow Cycle de Carnot
 Transformation isentropique $PV^\gamma = \text{cst}$ γ^2
 iso thermes $T = \text{cst} \propto T_C/T_F \propto^2$

- Cycle de Rankine (approximation de Carnot)
 \rightarrow on remplace les isothermes par des changements d'état isochares
 sous enthalpie du cas Carnot \hookrightarrow P fixée mais quel $T, V?$
 \hookrightarrow dépend fortement du système.

3) Cycle de Beau de Rochas

\hookrightarrow moteur à explosion

ii) Diagramme entropique (T, S)



g. reversible

$$Q_c + Q_F = Q = \int T dS = -W$$

3) Travail récupérable, rendement

$\dots \dots$... fin et succès marqué et on peut extraire le travail

3) Travail récupérable, rendement

pour un moteur diatherme : $\eta = \frac{-W_F}{Q_C}$ énergie d'interet, signe "-" pour convection + si vers le travail et on avait extraite le travail

$$\eta = 1 - \frac{Q_F}{Q_C}, \quad \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \Leftrightarrow \frac{T_F}{T_C} \leq \frac{Q_F}{Q_C}$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta < 1 - \frac{T_F}{T_C}} \hat{=} \eta_C \text{ le rendement de Carnot} \quad \langle 1 \rangle$$

rendement du moteur de Carnot obtenu au suivant
le gis de Carnot

Théorème général :

$$\text{si isobare } \Delta U = W < 0$$

$$\hookrightarrow \frac{dW}{dS_{\text{finale}}} = -\frac{\partial U}{\partial S_f} \Big|_V = -T_F < 0 \Rightarrow W_{\text{max}} \text{ si } \delta S \text{ nul cas reversible}$$

\Rightarrow Travail récupéré est une fonction de l'entropie finale $\Rightarrow W_{\text{max}}$ max pour $S_f = S_i$
 \hookrightarrow cas reversible.

On peut définir l'efficacité pour Pompe à chaleur / réfrigérateur.

$$- \epsilon_R = \frac{Q_F}{W} \leq \frac{T_F}{T_C - T_F} = \epsilon_R^C \text{ (efficacité de Carnot)}$$

$$- \epsilon_{R,C} = -\frac{Q_C}{W} \leq \frac{T_C}{T_C - T_F} = \epsilon_{R,C}^C = \frac{1}{\epsilon_R^C}$$

(définition de travail utile (typique W-polV car travail des forces de pression non utilisable...))
 \hookrightarrow voir livre

II- Application aux machines réelles : diagrammes des frigorifiques (ou diagramme de Mollier)

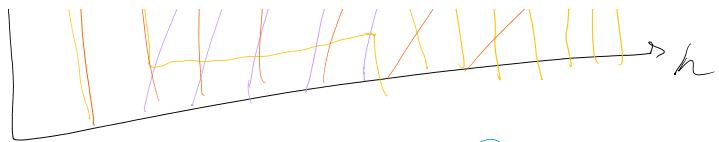
1) Diagramme enthalpique

(P, h)
enthalpique multiple

- iso-titre dig/vap
- iso-thermes
- isentropes
- iso-volumes massiques



(il a fait des commentaires à l'oral
sur ce dig que j'ai pu en tirer de prendre)



→ on retrouve incompatibilité à bas $P \rightarrow GP$

→ on retrouve incompatibilité à bas $P \rightarrow GP$

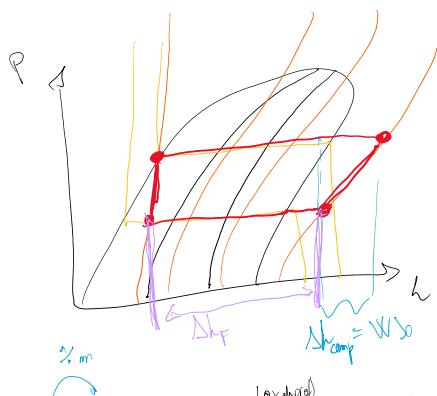
→ si h est → on augmente la liquide à P

2) Cycle frigorifique

$$W > 0, Q_c < 0, Q_f > 0$$

- ↳ Soustraire Q_f de la source froide (à possible avec changement d'état) ↳ du fluide vaporiseur. (vaporation)
- ↳ Compresser le fluide ($W > 0$) (de manière isentropique)
- ↳ Relâcher Q_c à la source chaude. (à possible liquefaction)

"Cycle ideal reversible"



$$\epsilon_F = \frac{Q_F}{W} = \frac{\eta_F}{\omega} = \frac{\Delta h_F}{\Delta h_{\text{compression}}} \stackrel{\text{(exemples)}}{=} \frac{330 - 230}{40 - 330} \approx 5.3$$

$$\epsilon_F^c = \frac{T_F}{T_C - T_F} = \frac{260}{300 - 260} = 6.5 > 5.3.$$

(ici tout est négligé (chaque état parfait, pur, ...))

Chapitre bonus: Rayonnement thermique

11 October 2024 09:44

I- Définitions et bilans

(Stephane Olivier en forme de ref par l'agreg).

1) Flux surfaciques

- flux démission $\Phi_e \rightarrow$ rayonnement spontané d'un corps du à l'excitation thermique
↳ donne un chp EM

- Absorption: inverse $\Phi_a : E \ni \omega \rightarrow 0$

- Réflexion / Diffusion: renvoie d'énergie par la paroi délimitant le corps (Φ_r)

↳ sans changement de fréquence.

$$\text{Transmis: } \Phi_e - \Phi_a - \Phi_r = \Phi_t$$

2) Milieux

- Transparent: laisse passer tout le rayonnement ($\Phi_a = \Phi_r = 0$)

- Opaque: ne laisse rien passer ($\Phi_t = 0$)

$$\forall \nu \quad \Phi_i = \Phi_a + \Phi_r$$

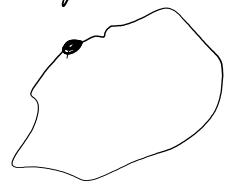
3) Bilan radiatif

On va compléter les Φ SO (factoriser les signes devant)

- Ces d'un milieu opaque plongé dans un milieu transparent

- à tout point par conservation de l'énergie

↳ à tout point par conservation de l'énergie



$$-\varphi_i = \varphi_e + \varphi_a$$

$$-\varphi_p = \varphi_e + \varphi_a$$

Flux radiatif φ^R (surface)

$$\varphi^R = \varphi_p - \varphi_i = \varphi_e - \varphi_a$$

Équilibre radiatif :

$$\varphi^R = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} \varphi_i = \varphi_p \\ \varphi_e = \varphi_a \end{cases}$$

I Rayonnement d'équilibre thermique.

Équilibre thermique \Rightarrow eq radiatif (ERT).

↳ Densité d'énergie à l'équilibre radiatif thermique (E.R.T)

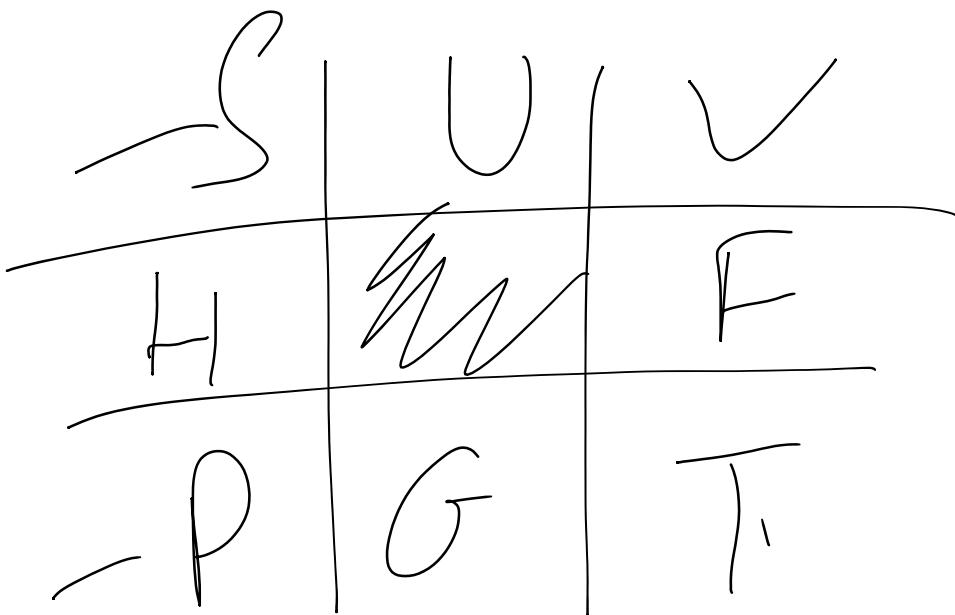
2) Loi de Planck

3) Loi de Wien / Stefan

4)

Carré Thermodynamique de Born

lundi 20 janvier 2025 18:39



Seul Une Vraie Fonction Thermodynamique Génère Parfaite Harmonie

Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers »

From <https://fr.wikipedia.org/wiki/Carr%C3%A9_thermodynamique_de_Born>