# Thermodynamique

Brandon LIN

October 31, 2023

# Contents

# Chapter 1

# Pression des fluides

## 1.1 Pression

### 1.1.1 Force de pression

$$\mathrm{d}\overrightarrow{F_{\text{fluide}\to\Sigma}} = -p\mathrm{d}\overrightarrow{S}_{ext} \tag{1.1}$$

**Note:-**

Direction $S_{ext}$: normale du surface, sortant du solide, entrant dans la fluide.

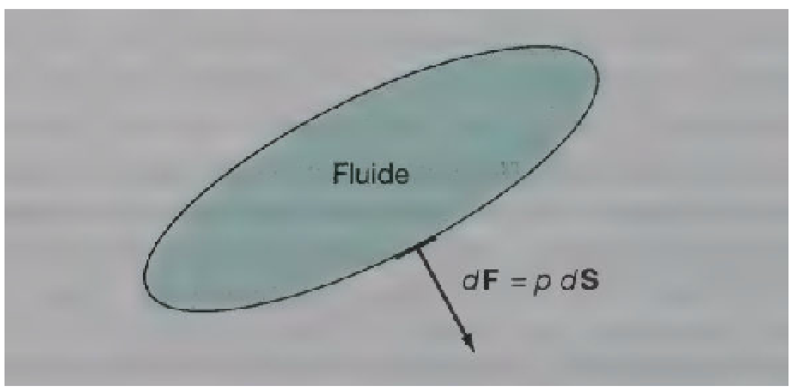


Figure 1.1: Pression

### 1.1.2 Travail de pression

(On considére $p_0$ uniforme)

$$\delta W_p = -P_0\mathrm{d}V \tag{1.2}$$

## 1.2 Champ de pression d'équilibre d'un fluide

### 1.2.1 Opérateur gradient

$$\mathrm{d}f = \overrightarrow{\mathrm{grad}} f(M).\mathrm{d}\overrightarrow{OM} \tag{1.3}$$

### 1.2.2 Densité volumique de forces

$$\mathrm{d}\overrightarrow{F} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}} P(M).\mathrm{d}V_M \tag{1.4}$$

ou on dit qu'un système élémentaire subissait une **force volumique** :

$$\overrightarrow{f_v} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}} P(M) \tag{1.5}$$

#### Champ du poids

$$\overrightarrow{\mathrm{grad}} P(M) = \rho(M).\overrightarrow{g}(M) \implies \frac{\partial P}{\partial z} = -\rho g \tag{1.6}$$

#### Gaz parfait isotherme

$$P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) \tag{1.7}$$

## 1.3 Pousée d'Archimède

Propriété d'une force de pression : ne dépend que la surface et de la pression du fluide.

Donc,

$$\overrightarrow{F_A} + M_{fl}\overrightarrow{g} = \overrightarrow{0} \tag{1.8}$$

## 1.4 Tension superficielle

### 1.4.1 Force de tension superficielle

$$\mathrm{d}\overrightarrow{F}_{ts} = \gamma \mathrm{d}l \overrightarrow{n_M} \tag{1.9}$$

### 1.4.2 Loi de Laplace

$$P_i = P_e + \frac{2\gamma}{R} \tag{1.10}$$

## 1.5 Modèle microscopique de la pression

### 1.5.1 Hypothèse

Un **gaz parfait** (GP) est un gaz sans :

- volume des molécules
- interaction mutuelles entre les molécules

### 1.5.2 Températeur cinétique

On admet que

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \text{ avec } \langle E_c \rangle = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v^{*2} \tag{1.11}$$

Donc,

$$\boxed{T = \frac{m v^{*2}}{3 k_B} = \frac{M v^{*2}}{3R},\ v^* = \sqrt{\frac{3RT}{M}}} \tag{1.12}$$

En notant la **constante des gaz parfaits** :

$$\boxed{R = N_A k_B = 8,314 \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}} \tag{1.13}$$

### 1.5.3 Pression cinétique

Notons $n^*$ le nombre de particules par unité de volumne (uniforme). On modélise le gaz parfait comme :

- Nombre de atomes frappent la surface $\Sigma$ entre $t$ et $t + \mathrm{d}t$ :

$$\mathrm{d}N = n^* \mathrm{d}V = n^* v \mathrm{d}t \mathrm{d}S \tag{1.14}$$

- Changement de la <u>quantité de mouvement</u> :

$$\mathrm{d}\Pi = \frac{n^* v \mathrm{d}t \mathrm{d}S}{6} \times (-2mv) \overrightarrow{e_x} \tag{1.15}$$

- Principe fondamentale de la dymanique :

$$\mathrm{d}\overrightarrow{F}_{\Sigma \to \text{paroi}} = -P \mathrm{d}S \overrightarrow{e_x} = \frac{\mathrm{d}\Pi}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{3} n^* m v^2 \mathrm{d}S \overrightarrow{e_x} = \frac{\mathrm{d}\Pi}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{3} n^* m v^{*2} \mathrm{d}S \overrightarrow{e_x} \tag{1.16}$$

- **Pression cinétique** :

$$P = \frac{1}{3} n^* m v^{*2} = \frac{2n^*}{3} \langle E_c \rangle \tag{1.17}$$

- Conclusion :

$$P = n^* k_B \times T \iff PV = n k_B N_A T = nRT \tag{1.18}$$

Finalement, on a

$$PV = nRT \tag{1.19}$$

Plus généralement, dans un corps pur sous une phase, il existe une relation $f(p, V, T) = 0$ appelée **fonction d'état**.

# Chapter 2

# Premier Principe de la thermodynamique

## 2.1 Énergie interne, Enthalpie

### 2.1.1 Définitions

**Definition 2.1.1: Énergie interne**

L'**énergie interne** $U$ est la somme des

- énergie cinétiques microscopiques des particules de fluide
- énergie potentielle des forces d'interactions microscopiques.

$$U = \sum_i E_{c,i} + \sum_i E_{p,i} \tag{2.1}$$

**Definition 2.1.2: Enthalpie**

l'**enthalpie** de $\Sigma$ (d'énergie $u$, de volume $v$ et de pression $p$) est la grandeur d'état :

$$H = U + PV \tag{2.2}$$

### 2.1.2 Capacités thermiques

**Theorem 2.1.1**

Les deux paramètres $V$ et $T$ détermine complètement l'énergie interne :

$$U = U(V, T) \tag{2.3}$$

Les deux paramètres $P$ et $T$ détermine complètement l'enthalpie :

$$H = H(P, T) \tag{2.4}$$

**Definition 2.1.3: Capacité thermique à volume constant**

On définit $C_V$ : grandeur extensive

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.5}$$

Donc, pour deux états :

$$(V, T_1) \to (V, T_2) : \quad U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V(V, T)\mathrm{d}T \tag{2.6}$$

**Definition 2.1.4: Capacité thermique à pression constante**

On définit $C_P$ : grandeur extensive

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{2.7}$$

### 2.1.3 Gaz parfait

Cas d'un gaz parfait monochromatique :

$$U = N\langle E_c\rangle = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3}{2}nRT, \quad H = U + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT \tag{2.8}$$

**Theorem 2.1.2** Première loi de Joule
L'**énergie interne molaire** d'un gaz parfait ne dépend que de la <u>témperature</u> de celui-ci :

$$U_M = U_m(T) \tag{2.9}$$

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique :

$$U = \frac{3}{2}nRT + U_0 \implies C_V = \frac{3}{2}nR \tag{2.10}$$

**Theorem 2.1.3** Deuxième loi de Joule
Pour un gaz parfait, l'**enthalpie molaire** ne dépend que de la température :

$$H = U(T) + nRT \implies H_m = H_m(T) \tag{2.11}$$

**Theorem 2.1.4** Relation de Mayer

$$C_{pm} = \frac{\mathrm{d}H_m}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U_m}{\mathrm{d}T} + R \implies C_{pm} - C_{Vm} = R \tag{2.12}$$

Avec le coefficient $\gamma = C_{pm}/C_{Vm}$ :

$$C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \tag{2.13}$$

### 2.1.4 Phase condensée idéale

Au cas de la plupart des solides et des liquides, le volume est très peu sensible aux conditions extérieures : Le seul paramètre intensif qui reste significatif est la température :

$$U = U(T), \quad C_V = C_V(T) \tag{2.14}$$

De plus, dans une transformation :

$$[H]_i^f = [U]_i^f + [PV]_i^f \tag{2.15}$$

Le deuxième terme associé au produit $PV$ est négligable.
Donc, nous aurons, avec une notation $C$ :

$$C_P = C_V = C \tag{2.16}$$

Il n'est pas nécessaire de préciser la capacité thermique, ils sont confondues.

## 2.2 Premier Principe de la thermodynamique

### 2.2.1 Transformation quasi-statique

On peut contrôler l'évolution du système de façon à ce qu'il reste homogène à chaque instant. Les état intérmédiaires ont des paramètres d'état bien définis et on peut le représenter dans un diagramme $PV$.

Sinon, les seuls états simples connus sont les état initial et final.

### 2.2.2 Transformation iso-

- Transformation **isotherme** : quasi-statique + $T$ du système reste constante
- Transformation **isobare** : quasi-statique + $P$ du système reste constante
- Transformation **isochore** : transformation à volume constant

### 2.2.3 Travail algébrique reçu

Le **travail** élémentaire reçue :

$$\delta W = -p_{ext}\mathrm{d}V \tag{2.17}$$

Au cours de la transformation :

$$W_{ext} = \int_{V_i}^{V_f} -p\mathrm{d}V \tag{2.18}$$

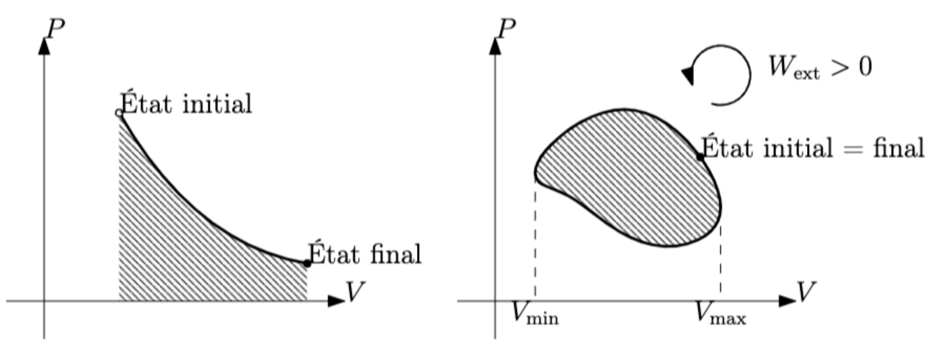


Figure 2.1: Travail des forces de pression

Explication : Si $\delta W > 0$, le système reçoit du travail, i.e. $\mathrm{d}V < 0$ car le système subit une compression. Sinon, le système subit une détente.

### 2.2.4 Transfert thermique : Chaleur reçu

Le travail que l'extérieur exerce sur le système ne se limite pas au travail macroscopique décrit précédemment. Il existe également les interactions entre les très nombreux atomes du milieu extérieur et ceux de notre système ($\Sigma$), au niveau microscopique. Ces interactions, et leur travail, sont très complexes et il est impossible de les calculer ou de les mesurer directement à partir de données macroscopiques. Pourtant, elles contribuent aussi à la variation de l'énergie mécanique totale du système.

Nous appelerons cet apport : le **transfert thermique** ou la **chaleur**.

### 2.2.5 Énoncé

**Theorem 2.2.1** Premier principe de la thermodynamique

Les variations d'énergie mécanique d'un système fermé sont dues seulement au :

- travail reçu
- tranfert thermique reçu

$$\Delta E_{tot} = [E_{c,\text{macro}} + U]_i^f = W_{ext} + Q_{ext} \tag{2.19}$$

### 2.2.6 Applications

- Transformation adiabatique : $Q = 0$ donc $\Delta U = W$
- Transformation isochore $\mathrm{d}U = 0$ donc $W = 0$, par conséquent $\Delta U = Q$
- Transformation monobare : utilisons l'**enthalpie**, $\Delta H = \Delta(U + PV) = Q$

## 2.3 Transformations Typiques

### 2.3.1 Calorimétrie

La méthode :

- Système étudié subit une transformation monobare : $Q = \Delta H$
- Système thermiquement isolé : $Q = 0$
- Équation :

$$\sum_i \Delta H_i = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calori}} + \cdots = 0 \tag{2.20}$$

### 2.3.2 Détente de Joule-Gay-Lussac

Le principe de la détente de Joule–Gay-Lussac est représenté sur la Figure 3.8. Un récipient *calorifugé rigide* comprend deux compartiments $C_1$ et $C_2$ , de volumes respectifs $V_1$ et $V_2$ , séparés par une vanne.

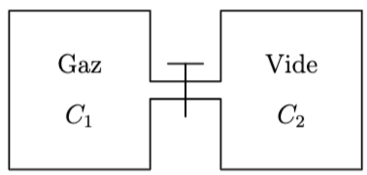


FIGURE 3.8 – Détente de Joule–Gay-Lussac

Initialement, le compartiment $C_1$ contient un gaz et le compartiment $C_2$ est vide. La transformation débute quand on ouvre la vanne entre les deux compartiments : le gaz se répand dans les deux compartiments. Après une première phase agitée, le système atteint un équilibre thermodynamique avec une température et une pression uniforme.
On a donc, pour le système $(\Sigma)$ constitué du contenu des deux compartiments, les deux états extrêmes suivants.

- État initial : gaz volume $V_1$ , pression $P_i$ , température $T_i$ , repos macroscopique.
- État final : gaz volume $V_2 + V_1$ , pression $P_f$ , température $T_f$ , repos macroscopique.

Figure 2.2: Détente de Joule-Gay-Lussac

On procède par :

- Système au repos : $W = 0$, calorifugé : $Q = 0$
- Premier principe : $[U]_i^f = 0$
- Gaz parfait : $U(T_i) = U(T_f)$ donc $T_i = T_f$

### 2.3.3 Détente de Joule-Thomson

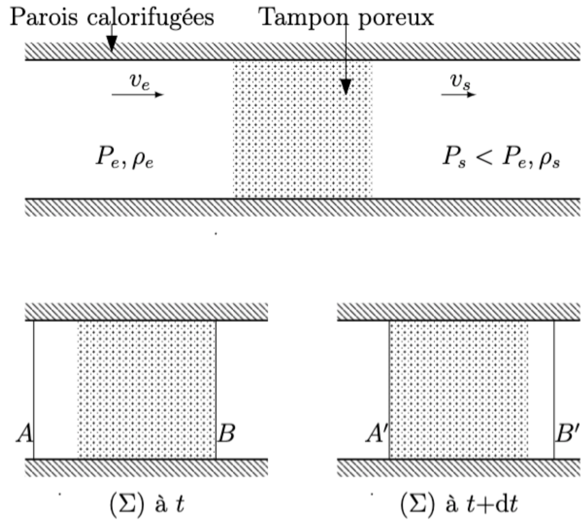


Figure 2.3: Détente de Joule-Thomson

La détente de Joule-Thomson :

- fluide s'écoule très lentement
- pression différente : $P_e > P_s$
- Régime permenant
- Parois calorifugée

  On analyse :

- Premier principe :

$$[E_{c,\text{macro}} + U]_t^{t+\mathrm{d}t} = W_{ext} \tag{2.21}$$

- Travail :

$$W_{ext} = P_e V_{AA'} - P_s V_{BB'} \tag{2.22}$$

- En RP, énergie interne :

$$[U]_t^{t+\mathrm{d}t} = U_{BB'} - U_{AA'} \tag{2.23}$$

- De même pour l'énergie cinétique (macroscopique)
- La masse reste inchangée, car le système est fermé :

$$M_{AA'} = M_{BB'} \tag{2.24}$$

- Le bilan d'énergie :

$$\frac{E_{c,\text{macro},AA'}}{M_{AA'}} + \frac{U + P_e V_{AA'}}{M_{AA'}} = \frac{E_{c,\text{macro},BB'}}{M_{BB'}} + \frac{U + P_s V_{BB'}}{M_{BB'}} \tag{2.25}$$

- Donc,

$$\frac{v_e^2}{2} + h_e = \frac{v_s^2}{2} + h_s \tag{2.26}$$

- Variation d'énergie cinétique massique est négligeable, donc nous aurons

$$h_e = h_s \tag{2.27}$$

  conservation de l'enthalpie massique. De même, elle ne fait pas varier sa température.

### 2.3.4 Transformation adiabatique quasi-statique : Loi de Laplace

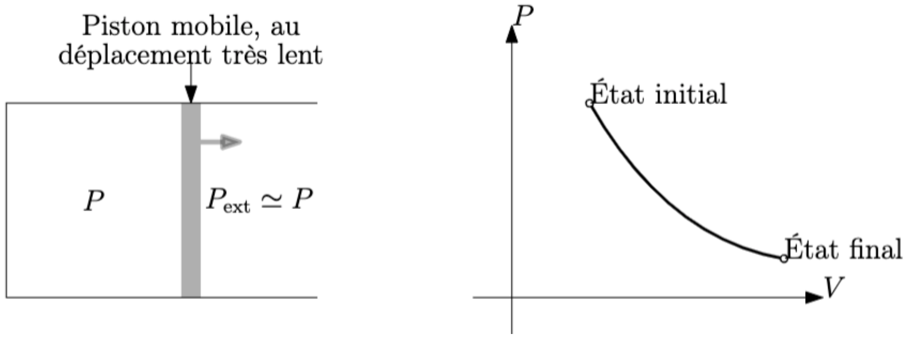


Figure 2.4: Transformation adiabatique quasi-statique d'un gaz parfait

On procède comme :

- Premier Principe :
$$[U]_t^{t+\mathrm{d}t} = -p\mathrm{d}V \tag{2.28}$$
- Propriété d'un gaz parfait :
$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T \tag{2.29}$$
- Par ailleurs
$$T = \frac{PV}{nR} \implies \mathrm{d}T = \frac{1}{nR}(p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p) \tag{2.30}$$
- Enfin,
$$C_v \mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V \implies \boxed{\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0} \tag{2.31}$$
- Ensuite,
$$\mathrm{d}\ln(PV^\gamma) = 0 \implies PV^\gamma = \text{cte} \tag{2.32}$$

  On obtient :

**Theorem 2.3.1** Loi de Laplace : transformation adiabatique quasi-statique

$$PV^\gamma = \text{cte}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte}, \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cte} \tag{2.33}$$

#### Conséquence du loi de Laplace

**Definition 2.3.1: Coefficient de compressibilité isotherme**

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2.34}$$

Pour une petite variation de $\Delta P$, on observe une changement :

$$\Delta V = -\chi_T V_0 \Delta P \tag{2.35}$$

**Definition 2.3.2: Coefficient de compressibilité isentropique**

$$\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \tag{2.36}$$

Pour un gaz parfait :

- isotherme :

$$PV = nRT = \text{cte} \implies V = \frac{P_0 V_0}{P} \tag{2.37}$$

- isentropique :

$$PV^\gamma = \text{cte} \implies V = \frac{P_0^{1/\gamma} V_0}{P^{1/\gamma}} \tag{2.38}$$

- On a toujours

$$\chi_T = \gamma \chi_S \tag{2.39}$$

# Chapter 3

# Deuxième principe de la thermodynamique

**Introduction** : Le premier principe (conservation de l'énergie) pose des limites sur les transformations thermodynamiques acceptables : pour un système isolé, une transformation de l'état (a) à l'état (b) n'est possible que si U(a) = U(b) ou, dit autrement, si $\Delta U = 0$. D'après le premier principe, si la transformation de (a) vers (b) est possible, alors celle de (b) vers (a) l'est également.

Cependant, l'expérience montre qu'il n'existe pour chaque système (et chaque choix de U, V, N, etc.) qu'un seul état d'équilibre bien déterminé, et que tout système isolé évolue spontanément et de manière irréversible vers cet état d'équilibre. Le premier principe de la thermodynamique ne suffit pas pour expliquer cette observation, et l'on a besoin d'un second principe pour déterminer l'état d'équilibre.

## 3.1 Entropie

### 3.1.1 Macro-état et macro-état d'un système

### 3.1.2 Définition statistique de l'entropie

**Theorem 3.1.1** Formule de Boltzmann

$$S = k_B \ln \Omega \tag{3.1}$$

où $\Omega$ le nombre d'états microscopiques différents décrivant l'état macroscopique considéré.

### 3.1.3 Grandeurs d'état entropie

**Fonction d'état fondamentale**

L'entropie est une grandeur d'état qui peut être exprimée en fonction de deux autres grandeurs.

$$(U, V) \rightarrow S(U, V) \text{ vérifiant } S = S(U, V) \tag{3.2}$$

**Identité fondamentale**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \tag{3.3}$$

Au cours d'une petite variation de $\mathrm{d}U$ et $\mathrm{d}V$, on aura

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\mathrm{d}V = \frac{1}{T}\mathrm{d}H - \frac{V}{T}\mathrm{d}P \tag{3.4}$$

**Theorem 3.1.2** Identités thermodynamique fondamentales

Ils définissent de manière thermodynamique la pression et la température :

$$\boxed{dU = TdS - pdV \implies dH = TdS + Vdp} \tag{3.5}$$

Enfin,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \tag{3.6}$$

***Proof:***

$$df(x,y) = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy \tag{3.7}$$

😊

**Paramètres pratiques**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{3.8}$$

***Proof:*** 1.

$$S(T,V) = S(U(T,V),V) \tag{3.9}$$

2.

$$S = S(U,V) = S(U(P,T),V(P,T)) \tag{3.10}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(U+PV)}{\partial T}\right)_P \tag{3.11}$$

😊

### 3.1.4 Entropie d'un gaz parfait

**Couplage $(V,T)$**

Pour un gaz parfait, $C_V$ ne dépend que $T$.

$$S(T,V) = S(T_0,V_0) + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + \frac{nR}{\gamma-1}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \tag{3.12}$$

***Proof:***

$$dS = \frac{1}{T}dT + \frac{P}{T}dV \tag{3.13}$$

$$= \frac{C_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV \tag{3.14}$$

Donc,

$$\Delta S = \int_T C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \int_V nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \tag{3.15}$$

😊

**Couplage** $(P, V)$

Pour un gaz parfait,

$$S(P, V) = S(P_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma - 1}\left[\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right] \tag{3.16}$$

***Proof:***

**Note:-**

Différencier logarithmiquement l'équation d'état $PV = nRT$ :

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + \frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{3.17}$$

Donc,

$$\mathrm{d}S = \frac{nR}{\gamma - 1}\frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{3.18}$$

$$= \left(\frac{nR}{\gamma - 1}\right)\left(\frac{\mathrm{d}p}{p} + \left(\frac{\mathrm{d}V}{V}\right)\right) + nR\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{3.19}$$

$$= \frac{nR}{\gamma - 1}\left(\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}\right) \tag{3.20}$$

😄

### 3.1.5 Entropie d'une phase condensée idéale

Comme $V$ est presque inchangé, le seule paramètre est la température :

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_V(T')}{T'}\mathrm{d}T' \tag{3.21}$$

Dans le cas de capacité thermique constante :

$$S(T) = S(T_0) + C\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \tag{3.22}$$

## 3.2 Deuxième principe de la thermodynamique

### 3.2.1 Énoncé

**Principe d'évolution** : L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter ou rester constante au cours du temps.

### 3.2.2 Équilibre thermodynamique d'un système isolé

Un état d'équilibre d'un système isolé est un état dans lequel l'entropie est maximale.

#### Exemple

[fig] On doit avoir

$$T_1 = T_2 \tag{3.23}$$

***Proof:***

$$S = S(U_1, V_1) + S(U_2, V_2) = S(U_1, V_1) + S(U_0 - U_1, V_2) \tag{3.24}$$

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}U_1} = \frac{1}{T_1(U_1, V_1)} - \frac{1}{T_2(U_0 - U_1, V_2)} = 0 \tag{3.25}$$

☺

Si $T_1 > T_2$, comme $S$ augmente en même temps, $U_1$ ne peut que diminuer.

### 3.2.3 Transformation réversible

#### Transformation quasi-statique

#### Transformation isentropique

Exemple : Transformation adiabatique quasi-statique d'un gaz parfait.

$$\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V \implies \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V}{T} = 0 \tag{3.26}$$

#### Entropie créée

L'**entropie créée** nous permet de quantifier le caractère réversible ou non :

$$S_{cr} = [S]_i^f \tag{3.27}$$

D'après le deuxième principe :

$$S_{cr} \geq_{rev} 0 \tag{3.28}$$

## 3.3 Bilan entropique

### 3.3.1 Source de chaleur

$$[S_{th}]_i^f = \frac{Q_{th}}{T_0} \tag{3.29}$$

### 3.3.2 Système en contact avec une source de chaleur

$$[S]_i^f = S_{cr} + S_{ech} \tag{3.30}$$

### 3.3.3 Contact avec plusieurs thermostat

$$S_{ech} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \tag{3.31}$$

# Chapter 4

# Changement de Phase

## 4.1 Diagramme d'équilibre

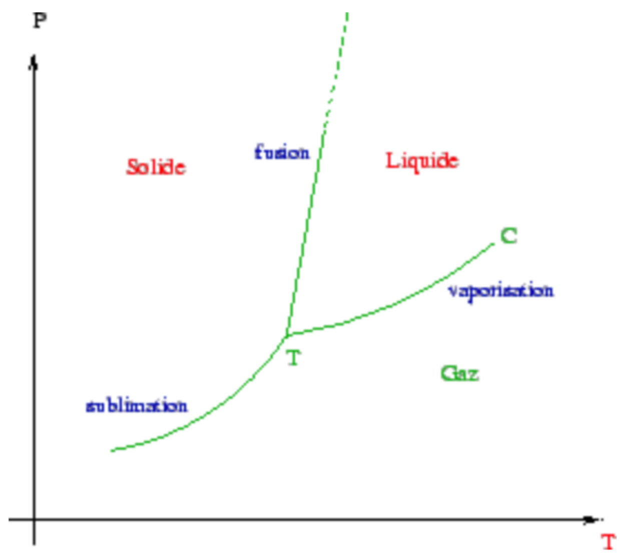


Figure 4.1: Diagramme (P,T) dans le cas général puis dans le cas particulier de l'eau

Mémoire : considérer $PV = nRT \implies \rho = PM/RT$

## 4.2 Enthalpie

### 4.2.1 Enthalpie de changement de phase

Deux phases 1 et 2 existent à $T$ et une pression $P = P_{eq}(T)$.

On appelle **enthalpie molaire de changement de phase** (1 vers 2) :

$$\Delta_{12}H_m(T) = H_{m2}(T, P_{eq}(T)) - H_{m1}(T, P_{eq}(T)) \tag{4.1}$$

#### Transformation monobare

- Premier principe :

$$[H]_i^f = Q_{ext} \tag{4.2}$$

- Variation d'enthalpie :

$$[H]_i^f = n \times \Delta_{12} H_m(T) \tag{4.3}$$

- Finalement,

$$\Delta_{12} H_m(T) = \frac{Q_{ext}}{n} \tag{4.4}$$

**Ordre**

**ODG** : $\Delta_{\text{vap}} H_m > 0$, $\Delta_{\text{fus}} H_m > 0$, $\Delta_{sub} H_m > 0$.
Si la phase 2 est plus d'esordonn'ee que la phase 1, alors $\Delta_{12} H_m > 0$

### 4.2.2 Enthalpie d' un sysème biphasé

Soit un corps pur comprenant une quantité $n_1 = X_1 n$ et $n_2 = X_2 n$, l'enthalpie est :

$$\boxed{H = n_1 \times H_{m1} + n_2 \times H_{m2}} \tag{4.5}$$

ou encore

$$X_2 = \frac{H_m - H_{m1}}{\Delta_{12} H_m} \tag{4.6}$$

### 4.2.3 Transformation générale

L'état initial : phase 1, $T_i$, $P = P_{eq}(T_i)$ à phase 2, $T_f$, $X_{2f}$, $P = P_{eq}(T_f)$ = Transformation monobare + Changement de phase à $(T_f, P = P_{eq}(T_f))$

$$[H]_i^f = n \times (C_{pm1} \times (T_f - T_i) + X_{2f} \times \Delta_{12} H_m(T_f)) \tag{4.7}$$

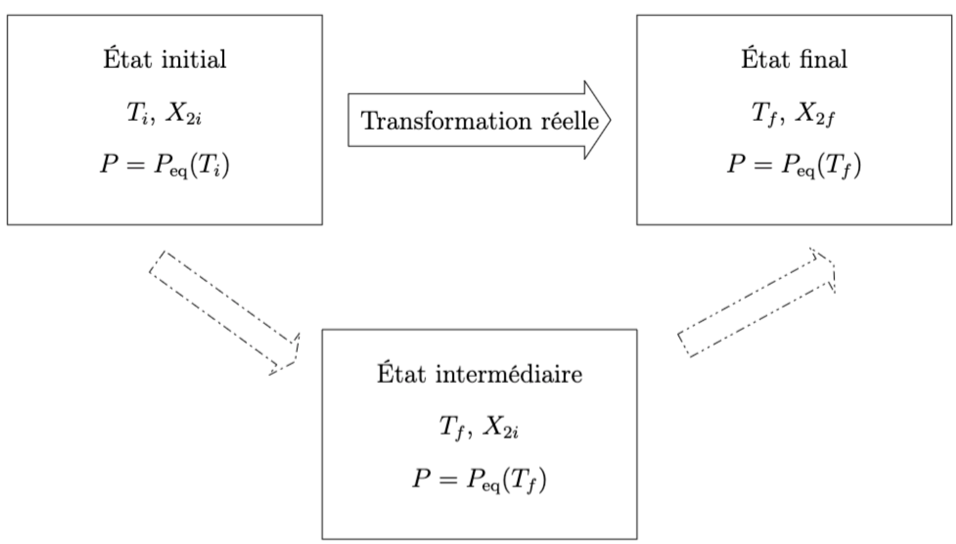


Figure 4.2: Enthalpie - transformation générale

Note : État initial : $T_i, X_{1i} = 1$, État intermédiaire : $T_f, X_{1i} = 1$

## 4.3 Entropie

### 4.3.1 Entropie molaire de changement de phase

$$\Delta_{12} S_m(T) = S_{m2}(T, P_{eq}(T)) - S_{m1}(T, P_{eq}(T)) \tag{4.8}$$

### 4.3.2 Relation avec l'enthalpie

$$\Delta_{12} S_m(T) = \frac{\Delta_{12} H_m(T)}{T} \tag{4.9}$$

# Chapter 5

# Machine Thermique

## 5.1 Transformation cyclique

### 5.1.1 Moteurs et récpteurs

### 5.1.2 Répresentation en diagramme

**Diagramme de Clapeyron**

### 5.1.3 Bilans sur un cycle

Au cours d'un cycle, toutes les grandeurs d'état reste inchangée.

- Bilan d'énergie interne :

$$[U]_i^f = 0 \implies W + Q = 0 \tag{5.1}$$

- Bilan d'entropie :

$$[S]_i^f = 0 \implies S_{cr} + S_{ech} = 0 \tag{5.2}$$

### 5.1.4 Machines monotherme : impossible

$$Q = T_0 S_{ech} = -T_0 S_{cr} \leq_{rev} 0 \implies W \geq_{rev} 0 \tag{5.3}$$

**Conclusion** : Il est impossible de réaliser un moteur avec un cycle monotherme.

### 5.1.5 Machines multithermes

**Inégalité de Clausius**

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq_{rev} 0 \tag{5.4}$$

## 5.2 Machines dithermes

**Notations** : Pendant un cycle, le système $\Sigma$ reçoit la chaleur $Q_C$ de la part de la source chaude de température $T_C$, de même façon reçoit $Q_F$ de celle de $T_F$.

### 5.2.1 Diagramme de Raveau

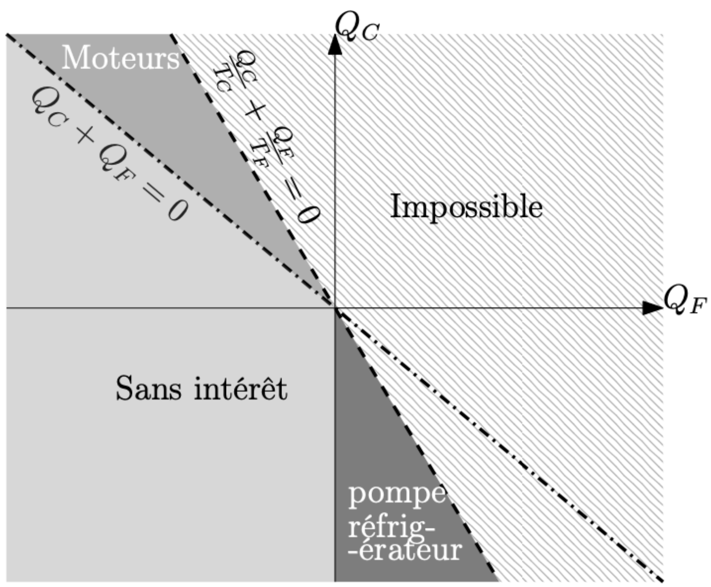


Figure 5.1: Diagramme de Raveau

Explication :

- Droites :
$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} < 0 \implies Q_C < -\frac{T_C}{T_F} Q_F \text{ avec } \frac{T_C}{T_F} > 1 \tag{5.5}$$
- La domaine des moteurs :
$$Q_C > 0,\ Q_F < 0,\ W = -(Q_C + Q_F) < 0 \tag{5.6}$$
- La domaine des récepteurs :
$$Q_C < 0,\ Q_F > 0,\ W = -(Q_C + Q_F) > 0 \tag{5.7}$$

### 5.2.2 Efficacité thermodynamique

**Définition**

- **Efficacité thermodynamique** :
$$e = \frac{\text{ce que l'on veut}}{\text{ce que l'on paye}} \tag{5.8}$$
- **Rendement** :
$$\eta = \frac{e_{\text{réelle}}}{e_{\text{théorique}}} \tag{5.9}$$

**Moteur : efficacité de Carnot**

L'efficacité du moteur est limitée par :

$$e = \frac{-W}{Q_C} \leq_{rev} e_c = 1 - \frac{T_F}{T_C} \tag{5.10}$$

**Machine frigorifique : efficacité frigorifique de Carnot**

L'efficacité :

$$e = \frac{Q_F}{W} \leq_{rev} e_{fr,c} = \frac{T_F}{T_C - T_F} \tag{5.11}$$

***Proof:***

$$\frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{-(Q_F + Q_C)} = \frac{1}{-1 + \frac{Q_C}{Q_F}} \leq_{rev} -\frac{1}{1 - \frac{T_C}{T_F}} \tag{5.12}$$

😃

> **Note** : Il faut comprendre que $Q_F$ représente : on tire le chaleur de la source froide (à l'intérieur) et de donner de la chaleur à la source chaude. $Q_F$ est considéré chaleur reçu donc il est positif.

**Pompe à chaleur**

$$e = -\frac{Q_C}{W} \leq_{rev} e_{th,c} = \frac{T_C}{T_C - T_F} \tag{5.13}$$

> **Note** : On souhaite de donner de la chaleur à la source chaude (intérieur, en hiver) en la prélevant à la source froide.

### 5.2.3 Cycle de Carnot

**Condition de réversibilité**

Dans un cycle ditherme réversible (isentropique) :

- Quand il échange de chaleur avec un thermostat, la température du système doit rester inchangé.
- La reste du cycle doit être isentropique = adiabatique réversible.

  Donc, le cycle de Carnot est impossible à réaliser en pratique.

**Représentation pour un gaz parfait**

La courbe consiste à deux parties :

- partie isotherme : $PV = nRT_F$ et $PV = nRT_C$
- partie isentropique : Loi de Laplace donne $PV^{\gamma} = C_{te}$

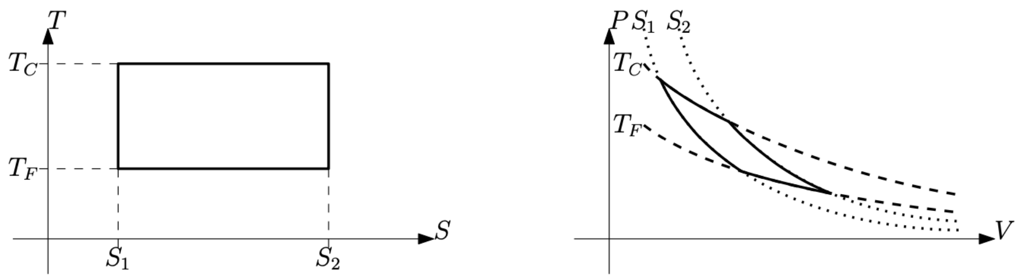


Figure 5.2: Cycle de Carnot (GP)

### 5.2.4 Exemple : Cycle de Beau de Rochas

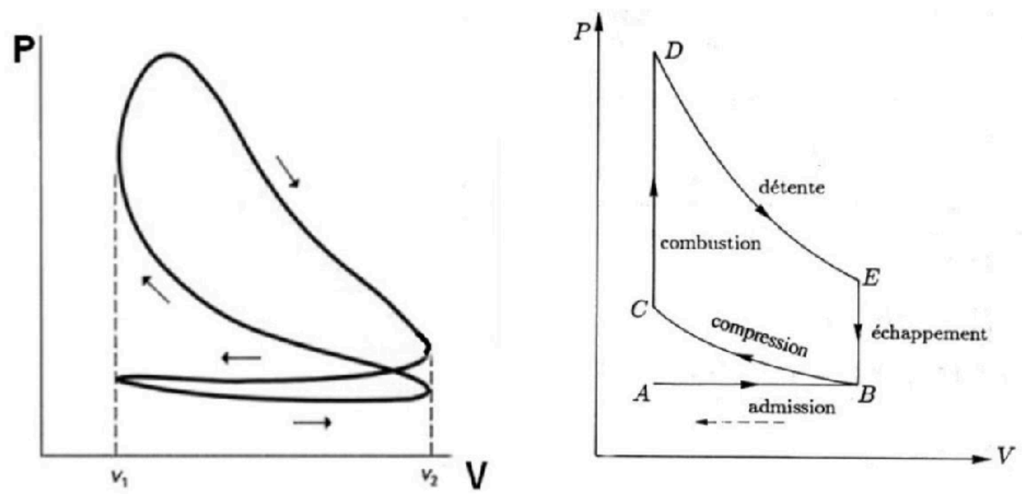


Figure 5.3: Cycle de Beau de Rochas

✍ **Cycle de Beau de Rochas**

- $A \to B$ : Admission à pression constante (soupape ouverte).
- $B \to C$ : Compression adiabatique (suffisamment rapide) et réversible (frottements du piston négligés et vitesse du piston négligeable devant la vitesse du son dans le gaz).
- $C \to D$ : Combustion isochore (car augmentation de pression brutale) modélisée par le contact avec une source chaude fictive.
- $D \to E$ : Détente adiabatique et réversible.
- $E \to B$ : Ouverture de la soupape, détente isochore. En réalité les gaz brûlés sont évacués et laissent place à un nouveau mélange, on suppose pour simplifier l'étude que le gaz avant et après combustion a les même propriétés thermodynamique et ainsi on peut se limiter à l'étude du cycle $BCDE$.

En utilisant le bilan d'énergie interne sur un cycle $W + Q_{CD} + Q_{EB} = 0$, le rendement de ce moteur s'écrit

$$\eta = \frac{-W}{Q_{CD}} = \frac{Q_{CD} + Q_{EB}}{Q_{CD}} = 1 + \frac{Q_{EB}}{Q_{CD}} .$$

Lors des transformations isochores on a $\Delta U_{CD} = Q_{CD} = C_v(T_D - T_C)$ et $\Delta U_{EB} = Q_{EB} = C_v(T_B - T_E)$ alors

$$\eta = 1 + \frac{T_B - T_E}{T_D - T_C} .$$

Les transformations $DE$ et $BD$ sont adiabatiques réversibles et le gaz de la machine est supposé parfait donc

$$T_E V_E^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \; ; \; T_C V_V^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \; ;$$

alors le rendement devient

$$\eta = 1 + \frac{T_B - T_D a^{\gamma-1}}{T_D - T_B a^{1-\gamma}} = 1 - a^{\gamma-1} \text{ avec } a = \frac{V_{min}}{V_{max}} = \frac{V_D}{V_E} = \frac{V_B}{V_C} .$$

Classiquement le rapport volumétrique est de l'ordre de 10, ce qui conduit à un rendement maximal théorique de 60%. En pratique il est plutôt de l'ordre de 40% car le cycle n'est pas irréversible, il n'est pas non plus représenté par les 4 évolutions idéalisées mentionnées précédemment, la pression n'est pas uniforme dans le gaz. Notons que le rendement réel d'une voiture est encore plus faible à causes de diverses pertes dont les frottements mécaniques, on arrive autour de 15% de rendement.

(end)

### 5.2.5 Exemple : Machines frigorifiques

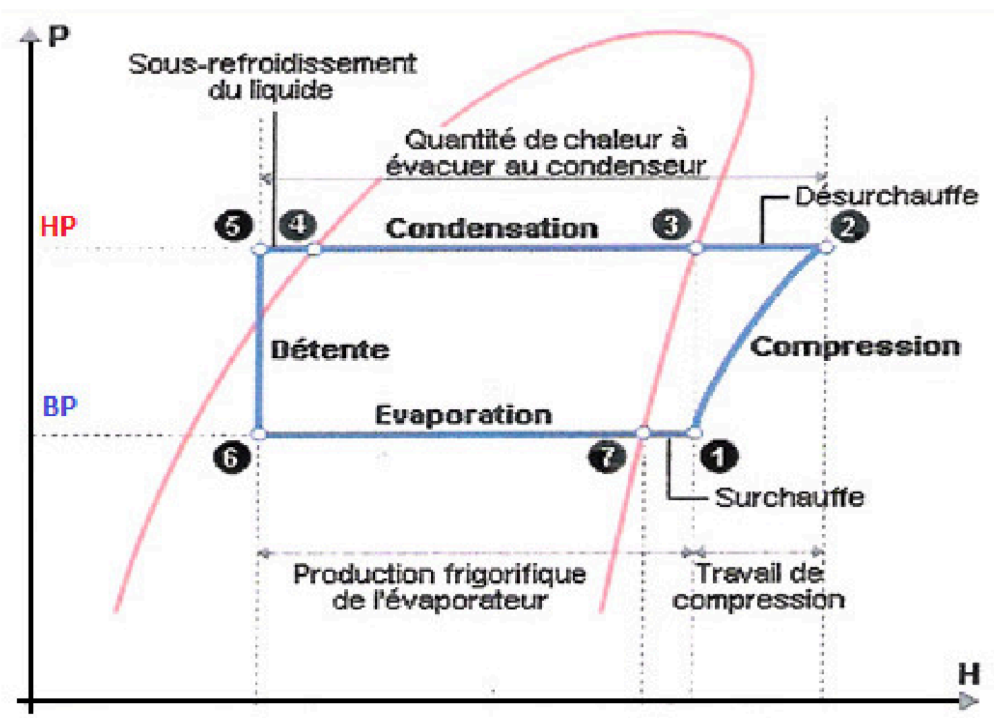


Figure 5.4: Machines frigorifiques

Les états numérotés 1 à 7 sont représentés sur le diagramme $(p, H)$ en fin de partie.

Compresseur 12 : le travail reçu permet l'augmentation de la pression du gaz. La compression rapide est supposée adiabatique et réversible, la température augmente jusqu'à $T > T_C$.
$\rightarrow$ transformation sans échange thermique.

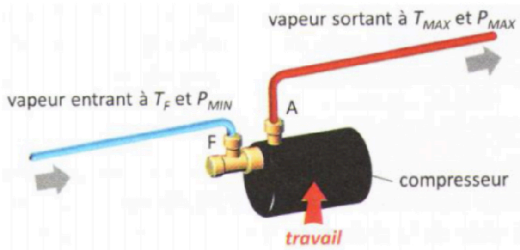


FIGURE 6 – Compresseur

Détendeur 55'6 : abaissement de la pression du gaz et de sa température jusqu'à $T < T_F$.

- 55' : détente du liquide.
- 5'6 : vaporisation partielle du liquide à $T = T_{vap} < T_F$.

$\rightarrow$ transformation sans travail utile et transfert thermique.

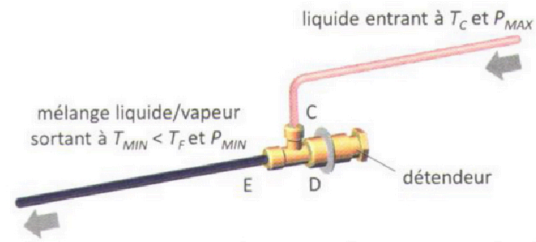


FIGURE 7 – Détendeur

---

Condenseur 2345 : le fluide circule dans un tube en contact avec la source chaude.

- 23 : le fluide, à l'état gazeux, cède de l'énergie à la source chaude jusqu'à $T = T_{vap} > T_C$.
- 34 : le fluide se liquéfie totalement à $T = T_{vap} > T_C$.
- 45 : le fluide, à l'état liquide, continue de céder de l'énergie à la source chaude jusqu'à $T = T_C$.

$\rightarrow$ transformation sans travail utile.

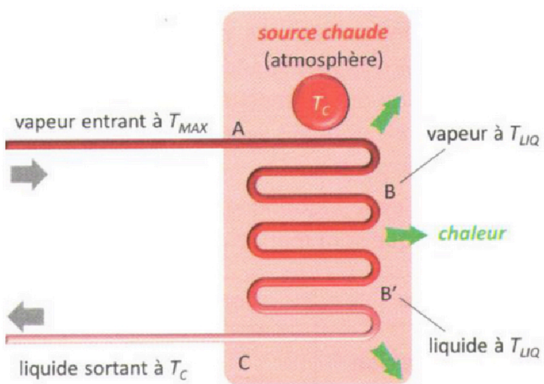


FIGURE 8 – Condenseur

Évaporateur 671 : le fluide circule dans un tube en contact avec la source froide.

- 67 : vaporisation totale du fluide à $T = T_{vap}$.
- 71 : le fluide, à l'état gazeux, reçoit de l'énergie sous forme thermique de la part de la source froide jusqu'à $T = T_F$.

$\rightarrow$ transformation sans travail utile.

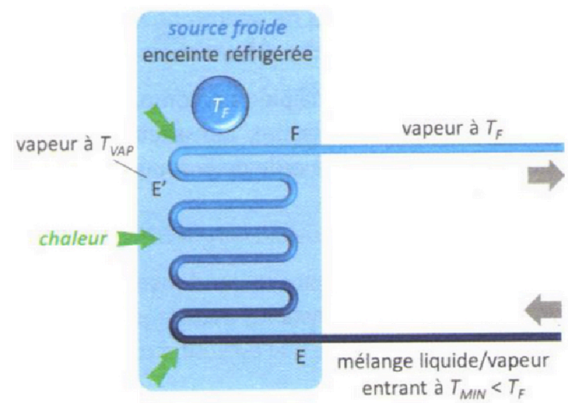


FIGURE 9 – Évaporateur

## 5.3 Dispositifs avec fluide en écoulement

### 5.3.1 Généralités

**Bilan de masse**

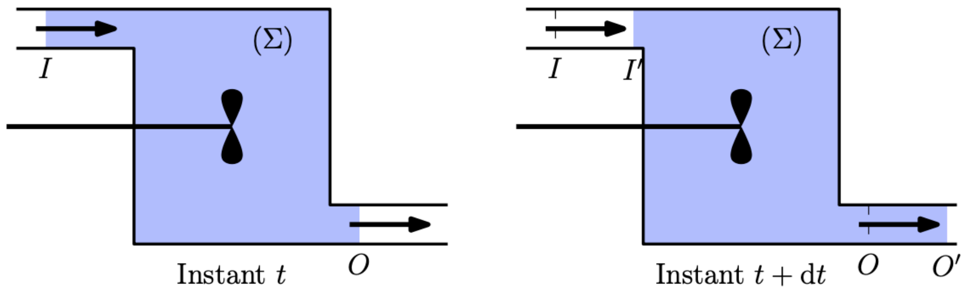


Figure 5.5: Système d'étude

Considérons le système fermé $\Omega$ constitué de la matière qui, à l'instant $t$ se trouve entre $I$ et $O$. Une courte durée $\mathrm{d}t$ plus tard, $\Omega$ se retrouve entre $I'$ et $O'$.

Notons $M^*(t)$ la masse de $\Omega$, à l'instant $t$.

- Système fermé : $M^*(t + \mathrm{d}t) = M^*(t)$
- $M^*(t + \mathrm{d}t) = M_{I'O} + M_{OO'}$, $M^*(t) = M_{II'} + M_{I'O}$

En régime permanent, donc $M_{OO'} - M_{II'} = 0$, avec la définition de **débits massiques** :

$$M_{OO'} = D_e \mathrm{d}t,\ M_{II'} = D_s \mathrm{d}t \implies D_e = D_s = D \tag{5.14}$$

**Bilan d'un grandeur extensive quelconque**

$$\frac{\mathrm{dX}^*}{\mathrm{d}t} = D[x]_e^s \tag{5.15}$$

### 5.3.2 Échange énergétique

Le premier principe :

$$\left[h + \frac{v^2}{2}\right]_e^s = w_{mec} + q \tag{5.16}$$

avec $w_{mec}$ est le travail reçu pour chaque unité de fluide