

COURS DE PHYSIQUE

MPSI

THERMODYNAMIQUE

EL FILALI SAID

Table des matières

1	Gaz parfait	2
1.1	Modèle microscopique du gaz parfait	2
1.1.1	La pression cinétique	2
1.1.2	Théorème d'équipartition :Température cinétique	4
1.1.3	Equation d'état :Notion de gaz réel	5
1.2	L'énergie interne	6
1.2.1	Définition	6
1.2.2	Applications	6
1.2.3	Capacités calorifiques à volume constant	7
2	Éléments de statique des fluides	7
2.1	Équation fondamentale de la statique des fluides	7
2.2	Équilibre d'une atmosphère isotherme. Facteur de Boltzmann.	9
2.2.1	Variation de la pression avec l'altitude	9
2.2.2	Généralisation	10
2.3	Poussée d'ARCHIMÈDE	10
3	Systèmes thermodynamiques	10
3.1	Définitions	10
3.2	Équilibre thermodynamique	11
3.3	Variables thermodynamiques	11
3.4	Transformations thermodynamiques	12
3.5	Coefficients thermo-élastiques	12
3.5.1	Définition	12
3.5.2	Relations aux dérivées partielles	13
3.5.3	Application	13
4	Premier principe de la thermodynamique	14
4.1	Introduction	14
4.1.1	Travail échangé par un système :travail des forces de pression	14
4.1.2	Applications	15
4.1.3	Transfert thermique	15
4.1.4	Divers formes de transfert d'énergie	16
4.2	Premier principe de la thermodynamique	16
4.3	Conséquences pratiques	17
4.4	Enthalpie d'un système	17
4.5	Capacités thermiques	17
4.5.1	Définitions	17
4.5.2	Interprétation en terme de chaleur	18
4.6	Détente de Joule-Gay Lussac	18
4.7	Détente de Joule-Thomson	19
4.8	Applications au gaz parfait	20
4.8.1	Loi de Joule	20
4.8.2	Relation de Mayer	20
4.8.3	Loi de Laplace	21
4.8.4	Formule de Reech	22
4.9	Enthalpie d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable	23

5	Second principe pour un système fermé	24
5.1	Énoncé du deuxième principe (ILYA PRÉGOGINE)	24
5.2	IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES	25
5.2.1	<i>Différentielle de l'énergie interne d'un système simple fermé</i>	25
5.2.2	<i>Pression et température thermodynamique</i>	25
5.2.3	<i>Première identité thermodynamique</i>	25
5.2.4	<i>Deuxième identité thermodynamique</i>	26
5.3	TRANSFORMATIONS DU GAZ PARFAIT	26
5.3.1	<i>Adiabatique réversible</i>	26
5.3.2	<i>Transformation quelconque : l'entropie d'un gaz parfait</i>	27
5.3.3	<i>Applications aux détentes</i>	27
5.3.3.1	<i>Détente de Joule Gay-Lussac</i>	27
5.3.3.2	<i>Détente de Joule Thomson</i>	28
5.4	<i>Entropie d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable</i>	28
5.5	Énergie libre F ,Enthalpie libre G	29
5.5.1	<i>Énergie libre F</i>	29
5.5.2	<i>Enthalpie libre G</i>	30
5.6	<i>Troisième principe de la thermodynamique</i>	30
6	Notion générale sur le changement d'état d'un corps pur	31
6.1	<i>Définitions</i>	31
6.2	<i>Isothermes d'ANDREWS</i>	32
6.3	<i>Changement d'état en diagramme (PT)</i>	32
6.4	<i>Transfert thermique</i>	33
6.5	<i>Règles des moments</i>	34
6.6	<i>Formule de CLAPEYRON</i>	34
7	MACHINES DITHERMES	36
7.1	<i>Introduction</i>	36
7.2	<i>Les différentes machines thermiques</i>	36
7.2.1	<i>Moteur thermique</i>	36
7.2.2	<i>Machine frigorifique</i>	37
7.2.3	<i>Pompe à chaleur</i>	37
7.3	MACHINES DE CARNOT	37
7.3.1	<i>Définition</i>	37
7.3.2	<i>Représentation du cycle</i>	38
7.3.2.1	<i>En diagramme TS</i>	38
7.3.2.2	<i>En diagramme PV</i>	38
7.4	<i>Expressions des rendements</i>	39
7.4.1	<i>Machines de Carnot</i>	39
7.4.2	<i>Machines Réelle</i>	40
8	Premier principe de la thermodynamique pour un système ouvert en écoulement permanent	40
8.1	<i>Débit massique,débit convectif d'une grandeur extensive</i>	41
8.1.1	<i>Débit massique</i>	41
8.1.2	<i>Débit convectif d'une grandeur extensive</i>	41
8.2	<i>Bilan enthalpique pour un écoulement permanent</i>	42

C'est l'étude des bilans d'énergie entre un système et l'extérieur.
Ou bien c'est l'étude des propriétés physiques des corps en fonction de la température.

1 Gaz parfait

1.1 Modèle microscopique du gaz parfait

- Un gaz est **monoatomique** s'il est constitué d'un seul type d'atome célibataire.(gaz rares et vapeur des métaux)
- Un gaz est **diatomique** s'il est constitué de deux atomes ($O_2, N_2, CO, HCl, NO, \dots$)
- Un gaz est **parfait** s'il est constitué de particules ponctuelles n'ayant aucune interaction entre eux, les particules ont uniquement des collisions **élastiques** avec les parois.(conservation de l'énergie cinétique avant et après le choc)

1.1.1 La pression cinétique

On rappelle que la pression $P(M)$ au point M est définie par

$$P(M) = \frac{dF}{dS}$$

avec : dF l'intensité de la force moyenne exercée au point M et dS une surface élémentaire entourant le point M .

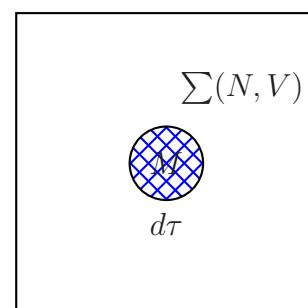
Remarque- 1 :

- La pression est un scalaire positif, son unité dans le système international est la pascal tel que $1Pa = 1N/m^2$.
- Dans le cas général La pression $P(M)$ en un point quelconque M d'un fluide est définie par :

$$d\vec{F} = -P(M)d\vec{S} = -P(M)dS\vec{n}$$

où dS est un élément de surface quelconque entourant le point M , et \vec{n} un vecteur unitaire normale à la surface dS orienté vers l'extérieur

Soit un gaz parfait en équilibre dans un référentiel galiléen \mathcal{R} , enfermé dans une enceinte de volume macroscopique V ; à la température T . Ce gaz contient N particules ponctuelles .
On appelle la densité particulaire au point M qu'on note n^* le nombre de particules par unité de volume



$$n^* = \frac{dN}{d\tau} \implies N = \iiint_V n^* d\tau$$

Cas particulier : Si le système Σ est homogène alors la densité particulaire n^* est constante et par conséquent $N = n^*V$

$$n^* = cte \implies N = n^*V$$

On suppose que le système est isotrope c'est à dire que toutes les directions sont possibles et équiprobales c'est à dire que le vecteur vitesse peut prendre : $\pm v_x \vec{e}_x; \pm v_y \vec{e}_y; \pm v_z \vec{e}_z$ et par conséquent la probabilité de

$$\mathcal{P}(+v_x) = \mathcal{P}(-v_x) = \mathcal{P}(+v_y) = \mathcal{P}(-v_y) = \mathcal{P}(+v_z) = \mathcal{P}(-v_z) = \frac{1}{6}$$

On appelle vitesse quadratique moyenne \mathbf{u} la racine carré de la valeur moyenne du carré de la vitesse :

$$\mathbf{u}^2 = \langle \vec{v}^2 \rangle = \langle \vec{v}_x^2 \rangle + \langle \vec{v}_y^2 \rangle + \langle \vec{v}_z^2 \rangle \implies \langle \vec{v}_x^2 \rangle = \langle \vec{v}_y^2 \rangle = \langle \vec{v}_z^2 \rangle = \frac{\mathbf{u}^2}{3}$$

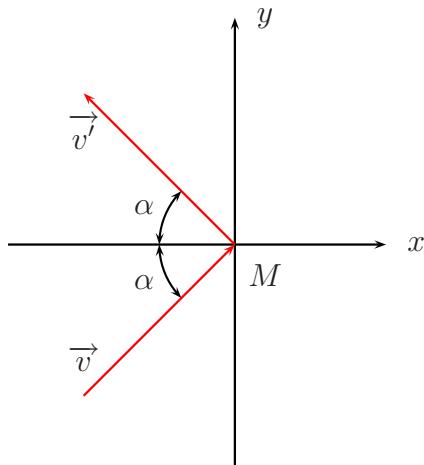
On suppose pour la suite que tous les particules du gaz se déplacent avec la même vitesse égale à la vitesse quadratique \mathbf{u} .

Déterminons la force que subit une particule lors du son choc avec la paroi de Σ .

Pour cela appliquons la relation fondamentale de la dynamique dans le référentiel \mathcal{R} galiléen

$$\vec{f}_{\Sigma \rightarrow P} = m \vec{a} \implies \vec{f}_{\Sigma \rightarrow P} = m \frac{\Delta \vec{v}}{\Delta t}$$

avec Δt la durée du choc et m la masse de la particule



Puisque le choc est élastique alors il y a conservation de l'énergie cinétique de la particule avant et après le choc

$$\frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{1}{2} m \vec{v}'^2 \implies v = v'$$

Par conséquent il y a conservation de la norme de la vitesse avant et après le choc .

Évaluons $\Delta \vec{v}$

$$\Delta \vec{v} = \begin{vmatrix} -v' \cos \alpha & v \cos \alpha & -2v \cos \alpha \\ v' \sin \alpha & v \sin \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Donc :

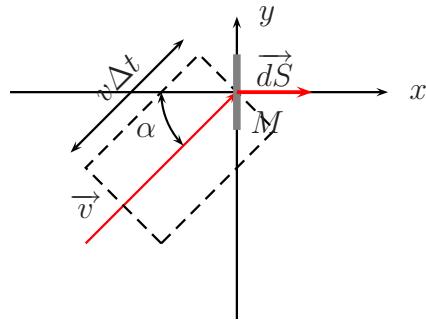
$$\vec{f}_{\Sigma \rightarrow P} = -\frac{2mv \cos \alpha}{\Delta t} \vec{e}_x = -\vec{f}_{P \rightarrow \Sigma}$$

C'est une force normale à la surface Σ au point M .

Question : Quelle est le nombre dN de particules qui vont heurter une surface élémentaire dS entourant le point M pendant la durée Δt du choc ?

Les dN particules ayant choc pendant Δt avec dS sont contenu dans un cylindre de volume élémentaire

$$d\tau = \vec{dS} \cdot \vec{v} \Delta t = v dS \cos \alpha \Delta t$$



Donc le nombre de particules est :

$$dN = \frac{1}{2} n^* v dS \cos \alpha \Delta t$$

Le $\frac{1}{2}$ parce que les vitesses \vec{v} et $-\vec{v}$ ont la même probabilité ($\frac{1}{2}$) et par conséquent la force pressante moyenne $d\mathbf{F}$ au point M du choc à pour expression

$$d\mathbf{F} = dN \vec{f}_{P \rightarrow \Sigma} = \frac{1}{2} n^* v dS \cos \alpha \Delta t \frac{2mv \cos \alpha}{\Delta t} \vec{e}_x$$

Sachant que $v_x = v \cos \alpha \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{\mathbf{u}^2}{3}$ On conclut donc que

$$d\mathbf{F} = \frac{1}{3} m n^* \mathbf{u}^2 dS \vec{e}_x$$

On tire que la pression au point M est

$$P(M) = \frac{1}{3} m n^* \mathbf{u}^2$$

On remarque que cette pression est lié à une grandeur cinétique (la vitesse), elle est nommée **pression cinétique**

Comme

$$n^* = \frac{N}{V} \Rightarrow PV = \frac{1}{3} m N \mathbf{u}^2 = n \frac{1}{3} m \mathcal{N}_A \mathbf{u}^2$$

1.1.2 Théorème d'équipartition :Température cinétique

On admet le théorème suivant : **À chaque termes quadratiques dans l'expression de l'énergie totale d'une particule on fait associer $\frac{1}{2}KT$**

avec $K = 1.38 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$: constante de Boltzmann

T est dite **température cinétique**.

Application :

► **Gaz parfait monoatomique**

$$: E = \overline{E}_c = \frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{1}{2} m (\overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2})$$

Par conséquent :

$$E = \overline{E}_c = \frac{3}{2} KT$$

T est dite température cinétique.

► **Gaz parfait diatomique**

Pour un gaz parfait diatomique la distance entre les atomes est constante (modèle classique), chaque particule possède cinq degrés de liberté (x_G, y_G, z_G) les coordonnées du barycentre G et deux de rotations φ, θ autour de G et par conséquent :

$$e_c = \frac{1}{2}mv_{Gx}^2 + \frac{1}{2}mv_{Gy}^2 + \frac{1}{2}mv_{Gz}^2 + \frac{1}{2}J_\varphi \dot{\varphi}^2 + \frac{1}{2}J_\theta \dot{\theta}^2 \text{ et } e_p = 0 \text{ donc}$$

$$e_m = \frac{5}{2}KT$$

1.1.3 Equation d'état :Notion de gaz réel

► On appelle paramètre d'état ou variable d'état d'un système thermodynamique une variable qui décrit l'état macroscopique du système .

Exemple : température , volume, nombre de particule , pression

► On appelle équation d'état une équation entre les variables d'état ; pour les gaz elle est de la forme $f(P, T, V, N) = 0$

► L'équation d'état d'un gaz parfait est

$$PV = nRT = NKT$$

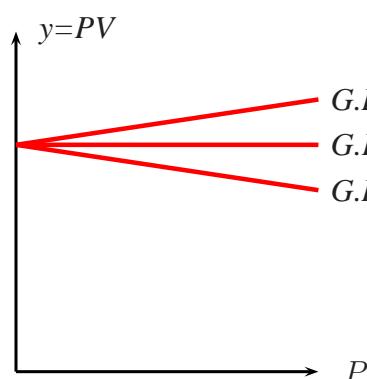
Avec n le nombre de mole du gaz , R la constante des gaz parfaits et k la constante de Boltzmann

$$R = N_A K == 8,314 \text{ JK}^{-1}$$

Remarque- 2 On peut définir la température cinétique d'un gaz parfait monoatomique par

$$PV = NKT = \frac{1}{3}mN\mathbf{u}^2 \Rightarrow T = \frac{m\mathbf{u}^2}{3K}$$

On trace dans le diagramme d'amagat $y = PV = f(P)$ à $T = \text{cte}$



Dans le diagramme d'amagat $y = PV = f(P)$ est une droite horizontale.

Pour un gaz réel $y = PV = f(P)$ est une courbe qui coïncide avec celle du gaz parfait en faible pression ($P \rightarrow 0$) (ou à volume infini ($V \rightarrow \infty$)

Conclusion : **Tout gaz réel tend vers un gaz parfait à pression faible ou à volume infini**

$$\lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ \text{ou} \\ V \rightarrow \infty}} GR = GP$$

Un gaz est dit réel lorsque il n'est pas parfait c'est à dire au moins si :

- Les particules ne sont pas ponctuelles : possèdent un volume propre pas négligeable.
- Le choc avec la parois n'est pas élastique.
- L'interaction entre les particules n'est pas négligeable : le système admet une énergie potentielle microscopique.

Il existe plusieurs équation d'état pour les gaz réel ,la plus utilisée est celle du Van Dear Waals :

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$$

- nb représente le volume propre des particules , nommé **le covolume**
- $\frac{n^2 a}{V^2}$ traduit la pression due aux chocs entre les particules , nommé **la pression interne**

Remarque- 3 Dans l'équation d'état du gaz de Van Dear Waals si $a = b = 0$ alors on retrouve l'équation d'état du gaz parfait

1.2 L'énergie interne

1.2.1 Définition

l'énergie interne \mathbf{U} d'un système est l'énergie mécanique moyenne dans un référentiel galiléen \mathcal{R}' ou le système est au repos, sans interaction avec aucun champ extérieur :

$$\mathbf{U} = \overline{E_{c/R'}} + \overline{E_{pint}}$$

- $\overline{E_{c/R'}}$: l'énergie cinétique microscopique moyenne du gaz
- $\overline{E_{pint}}$: énergie potentielle d'interaction entre les différents particules du système.

1.2.2 Applications

► Pour un gaz parfait monoatomique on a les particules sont ponctuelles , chaque particule possède trois degrés de liberté (x, y, z) et par conséquent :

$$e_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \text{ et } e_p = 0 \text{ donc } e_m = e_c + e_p = e_c \text{ d'où :}$$

$$\mathbf{U} = \overline{E_m} = \frac{3}{2}NKT = \frac{3}{2}nRT$$

► Pour un gaz parfait diatomique la distance entre les atomes est constante (modèle classique) , chaque particule possède cinq degrés de liberté (x_G, y_G, z_G) les coordonnées du barycentre G et deux de rotations φ, θ autour de G et par conséquent :

$$e_c = \frac{1}{2}mv_{Gx}^2 + \frac{1}{2}mv_{Gy}^2 + \frac{1}{2}mv_{Gz}^2 + \frac{1}{2}J_\varphi \dot{\varphi}^2 + \frac{1}{2}J_\theta \dot{\theta}^2 \text{ et } e_p = 0 \text{ donc } e_m = e_c + e_p = e_c \text{ d'où :}$$

$$\mathbf{U} = \overline{E_m} = \frac{5}{2}NKT = \frac{5}{2}nRT$$

Remarque- 4 : Pour un gaz parfait l'énergie interne ne dépend que de la température (première loi de Joule), par contre pour un gaz réel son énergie interne dépend de la température et du volume c'est à dire $\mathbf{U} = \mathbf{U}(T, V)$

1.2.3 Capacités calorifiques à volume constant

On définit la capacité calorifique à volume constant d'un gaz par :

$$C_v = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial T} \Big|_{V=ct} \quad (J.K^{-1})$$

Pour un gaz parfait :

► monoatomique

$$C_v(GPM) = \frac{3}{2}nR$$

► diatomique

$$C_v(GPD) = \frac{5}{2}nR$$

On définit aussi les capacités calorifiques

• molaires à volume constant par

$$C_{vm} = \frac{C_v}{n} \quad (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

• massiques à volume constant

$$c_v = \frac{C_v}{m} \quad (J.K^{-1}g^{-1})$$

Pour un gaz parfait :

► monoatomique

$$C_{vm}(GPM) = \frac{3}{2}R \quad , \quad c_v(GPM) = \frac{3}{2}\frac{R}{M}$$

► diatomique

$$C_v(GPD) = \frac{5}{2}R \quad , \quad c_v(GPD) = \frac{5}{2}\frac{R}{M}$$

Avec M la masse molaire du gaz parfait

2 Éléments de statique des fluides

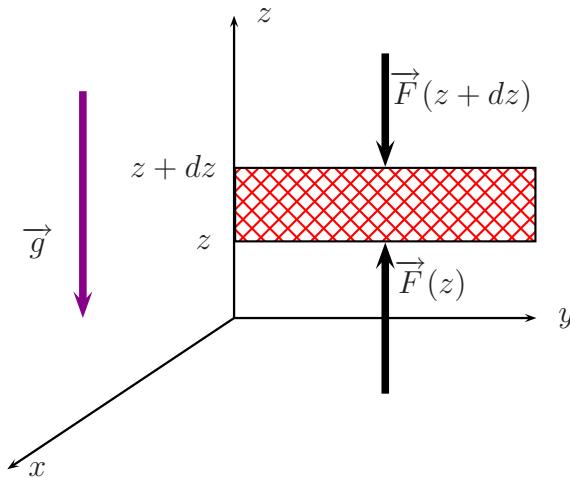
2.1 Équation fondamentale de la statique des fluides

Soit un fluide :

Homogène : Sa masse volumique $\rho(M)$ est la même en tout point M du fluide.

On suppose que le fluide est soumis à l'action du champ de pesanteur \vec{g} supposé uniforme, en **équilibre** dans un référentiel \mathcal{R} supposé galiléen.

Considérons une tranche du fluide horizontale comprise entre les altitudes z et $z + dz$ possédant un surface S



Inventaire des forces appliquées sur cette tranche de hauteur dz

- Le poids $d\vec{P} = -dm\vec{g} = -\rho S dz g \vec{e}_z$
- La force pressante à la hauteur $z + dz$: $\vec{F}(z + dz) = -P(z + dz) S \vec{e}_z$
- La force pressante à la hauteur z : $\vec{F}(z) = P(z) S \vec{e}_z$

La condition d'équilibre s'écrit : $-\rho S dz g \vec{e}_z - P(z + dz) S \vec{e}_z + P(z) S \vec{e}_z = \vec{0}$

On tire que

$$\frac{dP}{dz} + \rho g = 0$$

C'est l'équation fondamentale de la statique des fluides projeté sur l'axe des z orienté vers le haut

On suppose que le fluide est incompressible : sa masse volumique est constante.

Par intégration on trouve :

$$P(z) + \rho g z = cte$$

C'est à dire que si $z \nearrow \Rightarrow P(z) \searrow$ et vice versa.

Pour déterminer la constante on fixe un niveau de référence : la surface libre ou la pression vaut la pression atmosphérique. Et suivant le choix de l'origine du point O c'est à dire $z = 0$ soit en surface soit au fond du fluide.

Remarque- 5 :

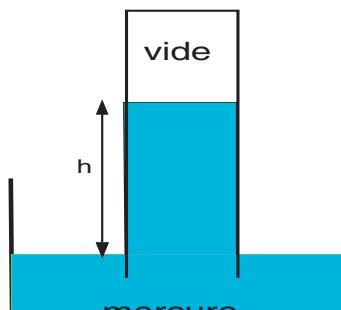
1. A $z = h$ on a $P = P_{atm} \Leftrightarrow P_{atm} + \rho gh = cte$
d'où $P(M) - P_{atm} = \rho g(h - z) = P_e(M)$ avec $P_e(M)$ la pression effective.

2.

$$P(B) - P(A) = \rho g(z_A - z_B)$$

3. Les isobares (l'ensembles des points M tel que $P(M) = cte$) sont des plans horizontaux ($\perp \vec{e}_z$)

Application : Baromètre de Torricelli



Baromètre de Torricelli

$$P_{atm} - 0 = \rho gh \text{ avec } h = 76 \text{ cmHg}$$

2.2 Équilibre d'une atmosphère isotherme. Facteur de Boltzmann.

2.2.1 Variation de la pression avec l'altitude

On suppose que :

- L'atmosphère est un gaz parfait
- $T = \text{cte}$ dans toute l'atmosphère (atmosphère isotherme)
- \vec{g} uniforme
- L'atmosphère est en équilibre hydrostatique : les particules de l'atmosphère ne bougent pas (pas d'énergie cinétique microscopique)

On a : $\frac{dP}{dz} = -\rho g$

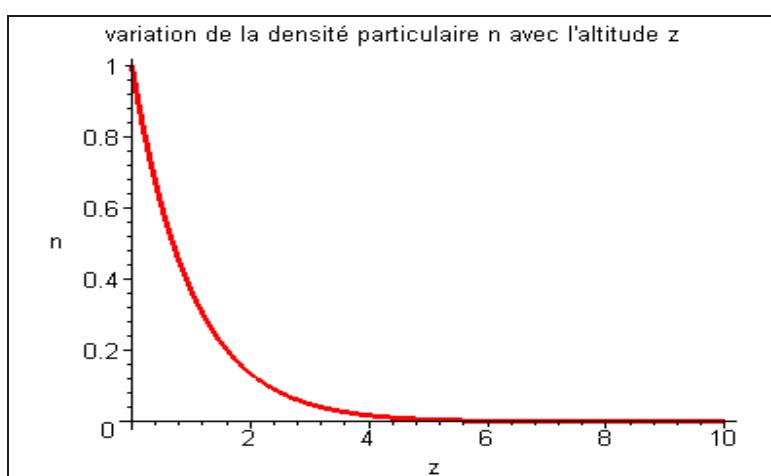
et comme $\rho = \frac{dm}{dV}$; ainsi $PV = \frac{m}{M}RT \Leftrightarrow \frac{dm}{dV} = \frac{PM}{RT}$

$$\rho = \frac{MP}{RT}$$

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{PMg}{RT} \Leftrightarrow \ln P = -\frac{Mg}{RT}z + \text{cte}$$

On tire que :

$$P = P_0 e^{-\frac{Mg}{RT}z}$$



De même

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{Mg}{RT}z}$$

$$\text{avec } \rho_o = \frac{MP_o}{RT_o}$$

Sachant que $R = KN_a$ alors $\frac{M}{R} = \frac{M}{KN_a} = \frac{m}{K}$; Avec ***m la masse d'une seule particule***
 Sachant que ep est l'énergie potentielle d'une particule alors

$$P = P_0 e^{-\frac{ep}{KT}}$$

Remarque- 6 :

Pour un gaz parfait et à $T = \text{cte}$ on a : $\frac{dN}{dV} = \frac{P}{KT} = n^*$: avec ***n* la densité particulaire***
 Donc :

$$n^* = n_0^* e^{-\frac{ep}{KT}}$$

avec $n_0^* = \frac{P_0}{KT}$:

Conclusion : Les niveaux les plus bas ($z \rightsquigarrow 0$) sont les plus peuplés

Remarque- 7 :

1. Si on pose $H_a = \frac{RT}{Mg}$: possède la dimension d'une longueur, elle est dite échelle des profondeurs, sa valeur numérique pour $T = 17^\circ\text{C} = 290\text{ K}$ est $H_a = 8,48 \cdot 10^3\text{ m}$
2. La hauteur pour que la pression diminue de 1% est $z_1 = 0,01H_a = 84,8\text{ m}$
 On conclut que pour les systèmes gazeux usuels, (l'ordre de quelques mètres, on peut considérer que ***la pression est constante au sein du gaz***)

2.2.2 Généralisation

Lorsque un système thermodynamique en équilibre à la température T , constitué de particules dont l'énergie ε peut prendre différentes valeurs, les particules se répartissent sur les différents niveaux énergétiques proportionnellement au facteur de BOLTZMANN : $e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}$
 $\varepsilon = e_c + e_p + \dots$

2.3 Poussée d'ARCHIMÈDE.

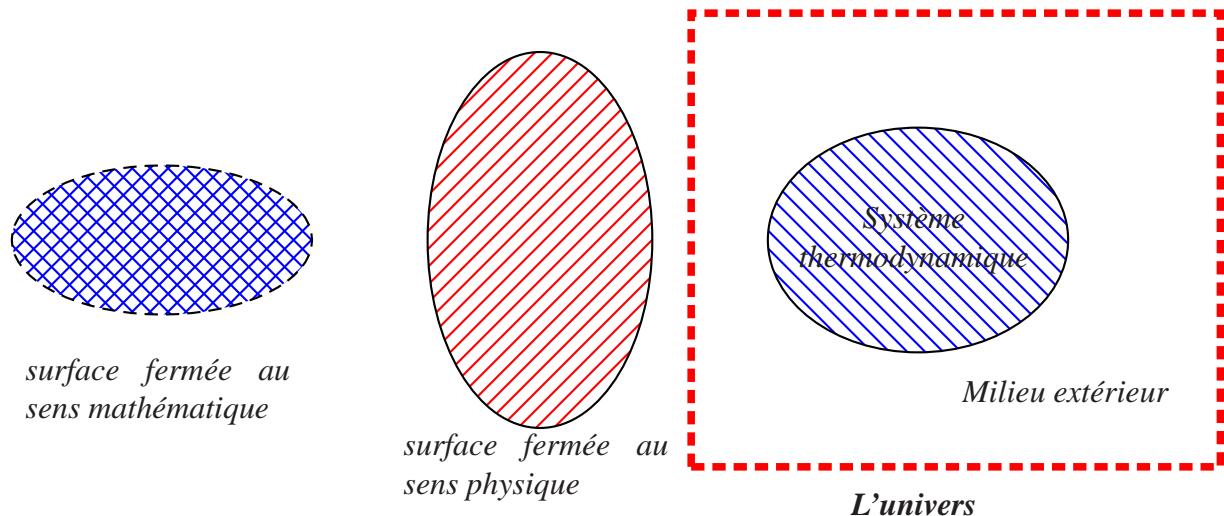
Tout corps plongé dans un fluide subit une force dirigée vers le haut égale en norme au poids du volume du fluide déplacé

$$\vec{F}_A = \rho g V \vec{k} = -\rho V \vec{g} = -m_d \vec{g}$$

3 Systèmes thermodynamiques

3.1 Définitions

Un système thermodynamique est une partie matérielle de l'univers délimité par une surface fermé au sens mathématique et non au sens physique soumise à l'observation.



On rappelle qu'une surface fermée au sens mathématique est une surface qui délimite un volume, par contre une surface fermée au sens physique qui ne se laisse pas traversée par la matière.

Remarque- 8 La surface peut être réelle ou fictive.

Un système thermodynamique est dit :

- * *Isolé* : s'il n'échange avec le milieu extérieur ni énergie ni matière.
- * *Fermé* : s'il ne peut échanger avec le milieu extérieur que de l'énergie.
- * *Ouvert* : s'il échange de la matière avec le milieu extérieur
- * *Homogène* : si toutes les variables thermodynamiques varient de manière continues (eau + sel avant la saturation)
- * *Hétérogène* : certains paramètres varient de manière discontinu (exemple : eau + glace : variation de la masse volumique ρ)
- * *Isotrope* : aucunes propriétés physiques ne dépendent de la direction (localement le système présente une symétrie sphérique).
- * *Simple* : ne possède pas de propriétés magnétiques et diélectrique

3.2 Équilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique si on a :

- *Équilibre mécanique* : ($\sum \vec{F}_{ext} = \vec{0}$)
- *Équilibre thermique* : ($T = cte$)
- *Équilibre chimique* : la composition chimique du système ne varie pas (le potentiel chimique $\mu = cte$)

Remarque- 9 L'équilibre thermodynamique est un état dans lequel toutes les variables d'état sont constantes dans le temps : **L'équilibre thermodynamique est un état stationnaire.**

3.3 Variables thermodynamiques

- On appelle variable d'état toute grandeur (scalaire ou vectorielle) qui caractérise une propriété macroscopique du système. (P, V, T, N, \dots)
- Une variable d'état est dite extensive s'elle peut être définie pour le système entier ou une partie et qui dépend des dimensions du système, elles sont en général additives.

Exemple :

masse, volume, charge, le courant électrique, nombre de particule, longueur, surface, l'énergie, \vec{E} , \vec{B} , ...

► Une variable intensive est définie en chaque point du système (déduit d'une valeur moyenne) et elle ne sont pas additives.

Exemple :

T, P, σ, ρ , l'indice de réfraction ...

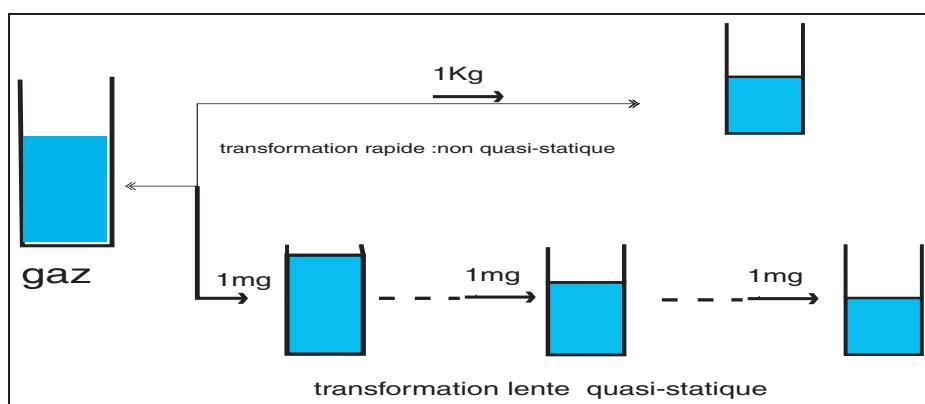
3.4 Transformations thermodynamiques

On dit qu'un système subit une transformation lorsque il passe d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.

On dit qu'une transformation est :

- isotherme si au cours de laquelle la température reste constante ($T = \text{cte}$)
- isobare si la pression $P = \text{cte}$.
- isochore si le volume $V = \text{cte}$
- Une transformation quasi-statique est une transformation suffisamment lente pour qu'elle soit considérée comme une suite continue d'états d'équilibre infiniment voisins.

Exemple :



- Une transformation est dite réversible s'elle est quasi-statique, ainsi on peut changer le sens des échanges d'énergie à chaque instant.
- une transformation est dite adiabatique s'elle se fait sans échange d'énergie thermique (sans échange de chaleur)

Remarque- 10 :

- Une transformation réversible est forcément quasistatique (l'inverse est faux).
- toute transformation qui n'est pas réversible est dite irréversible.
- Toute transformation rapide ou accompagné de frottement est irréversible.

3.5 Cœfficients thermo-élastiques

3.5.1 Définition

– Cœfficient de dilatation isobare :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P : (K^{-1})$$

– Cœfficient de variation de pression isochore :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V : (K^{-1})$$

– Cœfficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T : (Bar^{-1})$$

Application

Pour un gaz parfait on a : $PV = nRT$ donc :

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} ; \quad \chi_T = \frac{1}{P}$$

3.5.2 Relations aux dérivées partielles

On a : $f(P, V, T) = 0 \Rightarrow V = V(T, P)$ et $T = T(V, P)$ donc :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (1)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP \quad (2)$$

$$(2) \Rightarrow dV = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} dT - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V / \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right] dP$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V / \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right]$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 \quad (A)$$

Relation importante à connaître.

3.5.3 Application

1. Relation entre les cœfficients thermoélastiques

$$(A) \Rightarrow (-\chi_T V)(P\beta) \frac{1}{\alpha V} = -1$$

$$\beta \chi_T P = \alpha$$

Relation importante à connaître

2. Loi de dilatation

On a :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \alpha V dT - \chi_T V dP$$

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi_T dP$$

On suppose que α et χ_T sont constantes ; donc :

$$Ln \frac{V}{V_0} = \alpha T - \chi_T P.$$

► Si $\alpha T - \chi_T P \ll 1$ alors :

$$V = V_0(1 + \alpha T - \chi_T P)$$

► Si $\alpha T \gg \chi_T P$ alors :

$$V = V_0(1 + \alpha T)$$

C'est la loi des dilatation des volume en fonction de la température

4 Premier principe de la thermodynamique

4.1 Introduction

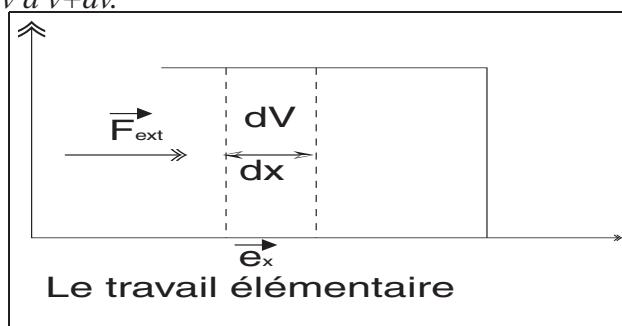
4.1.1 Travail échangé par un système :travail des forces de pression

C'est un échange d'énergie d'origine macroscopique. il résulte du déplacement macroscopique du point d'application d'une force macroscopique.

– On définit le travail élémentaire d'une force :

$$\delta \mathbf{W} = \vec{F} \cdot d\vec{OM}$$

– Travail des forces de pression :Soit un fluide qui subit une transformation élémentaire qui mène son volume de v à $v+dv$.



$$\delta \mathbf{W}^{ext} = \vec{F} \cdot d\vec{OM} > 0.$$

$$\Rightarrow \delta \mathbf{W}^{ext} = P_{ext} S dx = -P_{ext} dv : \text{le volume diminue} (dv < 0).$$

$$\delta \mathbf{W}^{ext} = -P_{ext} dv$$

► Si $dv < 0 \Rightarrow \delta \mathbf{W}^{ext} > 0$: (compression).

► Si $dv > 0 \Rightarrow \delta \mathbf{W}^{ext} < 0$: (détente).

Remarque- 11 :

1. Si la transformation est quasi-statique alors $P = P_{ext}$ et on aura :

$$\delta \mathbf{W}^{ext} = -P dv$$

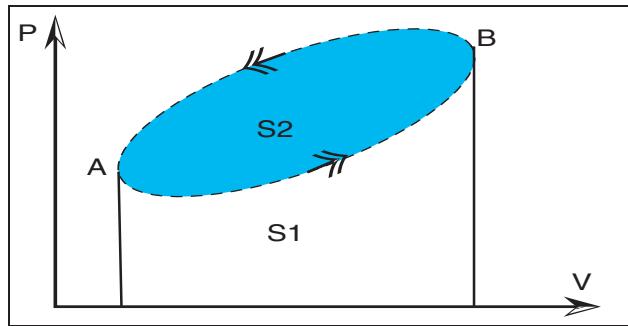
2. Si la transformation est isochore alors : $dv = 0 \Rightarrow \delta \mathbf{W}^{ext} = 0$

3. **Généralisation** : Pour une transformation quasi-statique le travail s'écrit :

$$\delta \mathbf{W}^{ext} = X dY$$

X une grandeur intensive .

Y une grandeur extensive. Dans le diagramme de Clapeyron $P = f(V)$ on a :



$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P dv = -S_1$$

$$W_{B \rightarrow A} = - \int_B^A P dv = +(S_1 + S_2)$$

Pour le cycle ABA on a donc :

$$|W_{cycle}| = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A} = S_2$$

Le travail est positif si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique

4.1.2 Applications

Déterminons pour un gaz parfait le travail des forces pressantes dans les transformations suivantes :

► **Isochore**

$$W_{isochore} = 0$$

► **Isobare**

C'est le cas par exemple d'une transformation rapide

$$W_{isobare} = -P_{ext}(V_f - V_i)$$

► **quasi-statique isotherme**

la transformation étant quasi-élastique alors le système passe par une infinité d'état d'équilibre d'où

$$P(Q.S) = P_{ext} = P_{gaz} = P$$

$$W_T(Q.S) = n\mathcal{R}T \ln \frac{V_i}{V_f} = P_i V_i \ln \frac{V_i}{V_f} = P_f V_f \ln \frac{V_i}{V_f}$$

► **adiabatique**

On admet pour le moment qu'une transformation est adiabatique (pas d'échange de chaleur) que $PV^\gamma = \text{cte}$

$$W_{ad} = \frac{1}{\gamma - 1} (P_f V_f - P_i V_i) = \frac{n\mathcal{R}}{\gamma - 1} (T_f - T_i) = C_v (T_f - T_i)$$

4.1.3 Transfert thermique

c'est un échange d'énergie qu'on note **Q** qui se fait **au niveau microscopique**. il n'y a pas de déplacement macroscopique.

Il résulte, par exemple, d'une inégalité de température entre le système et le milieu extérieur avec lequel il est en contact

4.1.4 Divers formes de transfert d'énergie

Un système peut recevoir de l'énergie par :

- * Travail mécanique : $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{O}M = M d\theta$.
- * Travail électrique : $\delta W = uidt = udq$.
- * Travail des forces pressantes : $\delta W = -PdV = -P_{ext}dV$.
- * Transfert thermique ou chaleur Q

4.2 Premier principe de la thermodynamique

énoncé du premier principe de la thermodynamique

Pour tout système fermé, on peut définir une fonction de variables d'état, extensive, conservative, appelée énergie interne U tel que au cours d'une transformation d'un système thermodynamique d'un état initial vers un état final, la somme des transferts thermiques et du travail des forces échangés avec l'extérieur au cours de la transformation est vérifiée

$$\Delta(U + E_c + E_p) = Q + W^{\text{ext}}$$

Remarque- 12 :

Le premier principe traduit la conservation totale de l'énergie macroscopique et microscopique

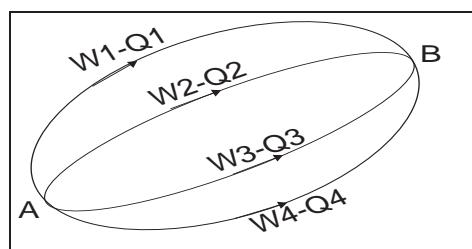
Cas particulier important :

Dans un référentiel galiléen \mathcal{R} si le système est au repos alors

- $E_c = 0$ pas d'énergie cinétique macroscopique
- $E_p = \text{Cte}$ pas de variation de l'énergie potentielle macroscopique

le premier principe se réduit

$$\Delta U = Q + W^{\text{ext}}$$



$$\Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \dots = W_4 + Q_4.$$

L'énergie interne ne dépend pas du chemin suivi : l'énergie interne U est une fonction d'état

Remarque- 13 :

1. Pour une variation élémentaire

$$dU = \delta W + \delta Q$$

2. Pour une transformation cyclique

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow U = \text{cte}$$

transformation isoénergétique

4.3 Conséquences pratiques

- \mathbf{U} est une fonction d'état donc $d\mathbf{U}$ est une différentielle totale exacte c'est à dire : $d\mathbf{U} = Adx + Bdy$ avec $A = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y$ et $B = \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x$ alors **le théorème de Schwartz**

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial y}\right)$$

- Pour une transformation cyclique

$$\Delta \mathbf{U} = 0 \Rightarrow \mathbf{Q}_{cycle} = -\mathbf{W}_{cycle}$$

- Pour une transformation adiabatique $\mathbf{Q} = 0$ pas d'échange thermique avec l'extérieur alors :

$$\Delta \mathbf{U} = \mathbf{W}_{adiabatique}$$

4.4 Enthalpie d'un système

On définit l'enthalpie \mathbf{H} d'un système la fonction d'état extensive conservative définie par :

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} - \sum_i X_i Y_i$$

tel que X_i une grandeur intensive et Y_i une grandeur extensive relié par $\delta \mathbf{W} = X dY$

Lorsque les seules forces qui travaillent sont les forces pressantes alors $\delta \mathbf{W} = -P dV$ et par conséquent :

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} + PV$$

On définit aussi :

$$\mathbf{H}_m = \frac{\mathbf{H}}{n} \text{ l'enthalpie molaire et } h_m = \frac{\mathbf{H}}{m} \text{ l'enthalpie massique}$$

Remarque- 14 :

- $d\mathbf{H}$ est une différentielle exacte (vérifie le théorème de Schwartz).
- $\Delta \mathbf{H}$ ne dépend pas du chemin suivi.
- $\Delta \mathbf{H}_{cycle} = 0$

4.5 Capacités thermiques

4.5.1 Définitions

Hypothèses :

- *Fluide homogène.*
- *Seules les forces de pression travaillent.*

Dans ce cas :

$$\begin{cases} \mathbf{U} = \mathbf{U}(V, T) = \mathbf{U}(V, P) = \mathbf{U}(P, T) \\ \mathbf{H} = \mathbf{H}(V, T) = \mathbf{H}(V, P) = \mathbf{H}(P, T) \end{cases}$$

$$d\mathbf{U} = \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial V}\right)_T dV ; \quad d\mathbf{H} = \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial P}\right)_T dP$$

- On définit la capacité calorifique (ou thermique) à pression constante par :

$$\mathbf{C}_P = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T} \Big)_P \quad (JK^{-1})$$

- $\mathbf{C}_{P,m} = \frac{\mathbf{C}_P}{n} \quad (J.K^{-1}.mol^{-1})$: capacité thermique molaire à pression constante.
- $\mathbb{C}_m = \frac{C_P}{m} \quad (J.K^{-1}.kg^{-1})$: capacité thermique massique à pression constante.

Remarque- 15 :

- C_V et C_P dépendent à priori de la température.
- Application du théorème de Schwartz :

$$d\mathbf{U} = \mathbf{C}_v dT + \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial V} \Big)_T dV \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{C}_v}{\partial V} \Big)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial V} \Big)_T \right)_V$$

$$d\mathbf{H} = \mathbf{C}_p dT + \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial P} \Big)_T dP \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{C}_p}{\partial P} \Big)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial P} \Big)_T \right)_P$$

4.5.2 Interprétation en terme de chaleur

On a : $d\mathbf{U} = \delta\mathbf{W} + \delta\mathbf{Q} = -P_{ext}dV + \delta\mathbf{Q}$ (seules les forces pressantes travaillent) à volume constant on a :

$$d\mathbf{U} = \delta\mathbf{Q}$$

$$\text{donc : } \mathbf{C}_V = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial T} \Big)_V = \frac{\delta \mathbf{Q}_V}{dT}$$

Il en résulte :

$$\mathbf{C}_V = \frac{\delta \mathbf{Q}_V}{dT} \Leftrightarrow \mathbf{Q}_V = \Delta \mathbf{U} = \int_{T_1}^{T_2} \mathbf{C}_V dT$$

Remarque- 16 :

C_V est la quantité de chaleur à fournir au système thermodynamique à volume constant pour éléver sa température de 1K.

Ainsi on a :

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} + PV \Rightarrow d\mathbf{H} = d\mathbf{U} + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow d\mathbf{H} = \delta\mathbf{W} + \delta\mathbf{Q} + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow d\mathbf{H} = (P - P_{ext})dV + \delta\mathbf{Q} + VdP$$

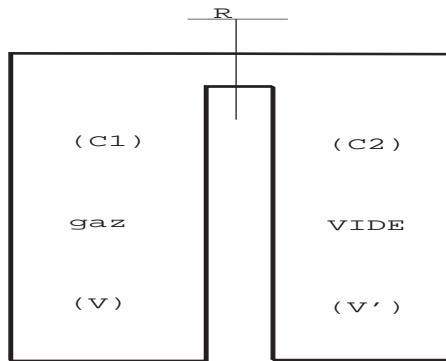
On maintient $P = \text{cte} = P_{ext}$ (où à $P = \text{cte}$ et de manière quasi-statique)

$$d\mathbf{H} = \delta\mathbf{Q}_P = \mathbf{C}_p dT$$

$$\mathbf{C}_p = \frac{\delta \mathbf{Q}_p}{dT} \Leftrightarrow \mathbf{Q}_P = \Delta \mathbf{H} = \int_{T_1}^{T_2} \mathbf{C}_p dT$$

4.6 Détente de Joule-Gay Lussac

On appelle détente de Joule-Gay-Lussac une détente d'un gaz dans le vide



Détente de Joule Gay-Lussac

Les parois sont calorifugées (adiabatiques).

On ouvre le robinet R ; le gaz se détend et occupe le volume total $(V + V')$.

Considérons le système $\Sigma = \{\text{gaz} + \text{vide}\}$ contenu dans $C_1 \cup C_2$

Le volume est constant (parois rigide) $\Rightarrow \mathbf{W}^{\text{ext}} = 0$

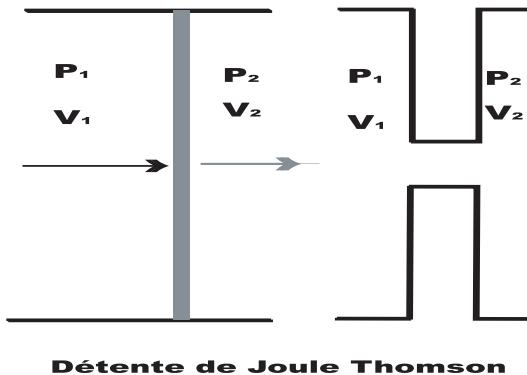
La transformation est adiabatique alors $Q=0$

Le premier principe donne :

$$\Delta \mathbf{U} = \mathbf{W}^{\text{ext}} + \mathbf{Q} = 0 \Rightarrow \mathbf{U} = \text{cte}$$

Conclusion : La détente de Joule-Gay-Lussac est isoénergétique

4.7 Détente de Joule-Thomson



Hypothèses :

- Parois adiabatique.
- $E_{cmac} \approx 0$ (On néglige la variation de la vitesse)
- $E_{pext} \approx \text{cte}$ (On néglige la variation de l'altitude)

On a : $\Delta \mathbf{U} + \Delta E_{cmac} + \Delta E_{pext} = \mathbf{W}^{\text{ext}} + \mathbf{Q} = \mathbf{W}^{\text{ext}}$ (adiabatique)

$\mathbf{W}^{\text{ext}} = \mathbf{W}_1 + \mathbf{W}_2$ avec : $\mathbf{W}_1 > 0$ car compression ($V : V_1 \rightsquigarrow 0$) et $\mathbf{W}_2 < 0$ car détente ($V : 0 \rightsquigarrow V_2$)

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{W}_1 &= \int_{V_1}^0 -P dV = P_1 V_1 \\ \mathbf{W}_2 &= \int_0^{V_2} -P dV = -P_2 V_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \mathbf{W} = \mathbf{W}_1 + \mathbf{W}_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Le premier principe $\Delta \mathbf{U} = \mathbf{W}^{\text{ext}} = P_1 V_1 - P_2 V_2 = \mathbf{U}_2 - \mathbf{U}_1$
 $\Rightarrow P_1 V_1 + \mathbf{U}_1 = P_2 V_2 + \mathbf{U}_2$ On tire que :

$$H_1 = H_2$$

Conclusion : La détente de Joule-Thomson est isenthalpiqueRésultats expérimentaux avec $P_1 = 2\text{atm}$ et $P_2 = 1\text{atm}$

- L'air : $\Delta T = -0.26K$
- gaz carbonique CO_2 : $\Delta T = 1.15K$
- L'hydrogène H_2 : $\Delta T = 0K$

Remarque- 17 : DÉTENTE DANS UNE TUYÈRE INCLINÉE

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{U} + \Delta E_c^{mac} + \Delta E_{Pext} &= P_1 V_1 - P_2 V_2 \\ \Rightarrow \mathbf{U}_2 - \mathbf{U}_1 + \frac{1}{2} m V_2^2 - \frac{1}{2} m V_1^2 + mgz_2 - mgz_1 &= P_1 V_1 - P_2 V_2 \\ \Rightarrow \mathbf{U}_2 + \frac{1}{2} m V_2^2 + mgz_2 + P_2 V_2 &= \mathbf{U}_1 + \frac{1}{2} m V_1^2 + mgz_1 + P_1 V_1 \\ \Rightarrow \mathbf{H}_2 + \frac{1}{2} m V_2^2 + mgz_2 &= \mathbf{H}_1 + \frac{1}{2} m V_1^2 + mgz_1\end{aligned}$$

Par unité de masse :

$$h_m + \frac{1}{2} V^2 + gz = cte$$

(valable en régime permanent)

4.8 Applications au gaz parfait**4.8.1 Loi de Joule**

1. 1^{ere} loi de joule : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : c'est à dire $\mathbf{U}(T, V) = \mathbf{U}(T)$.
 $d\mathbf{U} = \mathbf{C}_V dT$ donc :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \mathbf{C}_V dT$$

2. 2^{eme} loi de joule :

On a : $\mathbf{H} = \mathbf{U} + PV$ et $PV = nRT$ donc $\mathbf{H} = \mathbf{U}(T) + nRT = \mathbf{H}(T)$
 enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température .
 $d\mathbf{H} = \mathbf{C}_P dT$ donc :

$$\Delta \mathbf{H} = \int_{T_1}^{T_2} \mathbf{C}_P dT$$

4.8.2 Relation de Mayer

On a : $\mathbf{H} = \mathbf{U} + PV = \mathbf{U} + nRT$ par conséquent : $d\mathbf{H} = d\mathbf{U} + nRdT$
 $\Rightarrow \mathbf{C}_P dT = \mathbf{C}_V dT + nRdT$.

$$\mathbf{C}_P - \mathbf{C}_V = nR$$

relation de Mayer

CONSÉQUENCES :

- $\mathbf{C}_P > \mathbf{C}_V > 0$.

- Si on pose $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ coefficient de Laplace alors :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

- Pour un gaz parfait monoatomique on a : $U = \frac{3}{2}nRT$ donc :

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad ; \quad C_P = \frac{5}{2}nR \quad ; \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

- Pour un gaz parfait diatomique on a : $U = \frac{5}{2}nRT$ donc :

$$C_V = \frac{5}{2}nR \quad ; \quad C_P = \frac{7}{2}nR \quad ; \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.4$$

Remarque- 18 :

On a $C_P - C_V = nR$ et $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ il en résulte :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad ; \quad C_P = \frac{\gamma}{\gamma - 1}nR$$

à retenir

4.8.3 Loi de Laplace

Pour une transformation adiabatique :

$$\left. \begin{aligned} dU = C_V dT &= \frac{nR}{\gamma - 1} dT \\ nR dT &= d(PV) \end{aligned} \right\} \Rightarrow dU = \frac{1}{\gamma - 1} d(PV)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow \delta Q = dU - \delta W$$

$$\delta Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} d(PV) + PdV$$

On tire que :

$$\delta Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} PdV + \frac{1}{\gamma - 1} VdP$$

Pour une transformation adiabatique d'un gaz parfait ($\delta Q = 0$) on a donc :

$$\gamma PdV + VdP = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$PV^\gamma = cte \Rightarrow TV^{\gamma-1} = cte \Rightarrow P^{1-\gamma}T^\gamma = cte$$

Remarque- 19 : le travail d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait :

$$\Delta U = W_{ad} = C_v(T_f - T_i) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_f - T_i)$$

4.8.4 Formule de Reech

- Pour une transformation adiabatique : $\gamma PdV + VdP = 0 \Rightarrow \gamma = -\frac{V}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{adiabatique}$
 - Pour une transformation isotherme : $PV = nRT = cte \Rightarrow \frac{V}{P} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
- d'où $\gamma = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \times \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{adiabatique}$

$$\gamma = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{ad}}$$

On sait que :

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

$$\text{et : } \chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{ad} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{ad} = -\chi_S V$$

On tire la formule de Reech :

$$\gamma = \frac{\chi_T}{\chi_S}$$

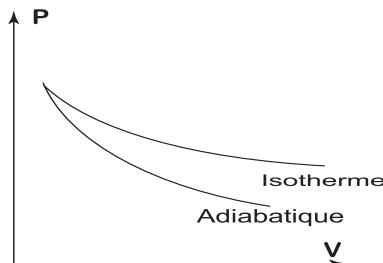
formule de Reech

Autre écriture de la formule de Reech

$$\mathbf{C}_{P,m} - \mathbf{C}_{V,m} = R \quad ; \quad \mathbf{c}_p - \mathbf{c}_v = \frac{R}{M}$$

CONSÉQUENCES :

- $\gamma > 1 \Rightarrow \chi_S < \chi_T$
- De même : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ car $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$ Dans le diagramme de Clapeyron (représentation dans le plan (V,P))



En effet : Pour un gaz parfait :

► Transformation isotherme : $P_{isotherme} = \frac{C_1}{V}$

► Transformation adiabatique : $P_{adiabatique} = \frac{C_2}{V^\gamma}$

Puisque $\gamma > 1$ alors : **La pression d'une transformation adiabatique décroît plus vite que la pression d'une transformation isotherme**

4.9 Enthalpie d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatante

Pour la phase condensé (solide, liquide) $V \approx \text{cte} \Rightarrow dV = 0$; par conséquent $\mathbf{U} = \mathbf{U}(T)$. de même on admet que : $PV \ll \mathbf{U} \Rightarrow \mathbf{H} \approx \mathbf{U}$ c'est à dire que $\mathbf{H} = \mathbf{H}(T)$ donc : $d\mathbf{H} = \mathbf{C}_P dT \approx d\mathbf{U} = \mathbf{C}_V dT \Rightarrow$

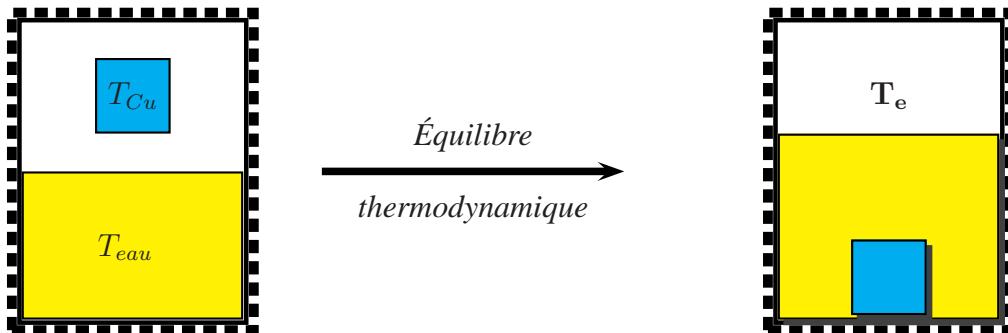
$$\mathbf{C}_P \simeq \mathbf{C}_V \simeq \mathbf{C}$$

Avec \mathbf{C} la capacité thermique de la phase condensée.

5 Second principe pour un système fermé

Question : Pourquoi un 2^{eme} principe ?

Soit l'exemple suivant constitué d'un morceau de cuivre (système A) à la température T_{Cu} plongé dans une quantité d'eau (système B) à la température T_{eau} , le système dans un calorimètre (Système a parois indéformable et calorifugé (adiabatique)), avec $T_{Cu} > T_{eau}$

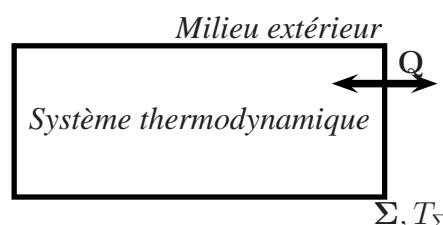


Le système (A+B) étant isolé : $U_{A+B} = \text{Cte}$ Conservation de l'énergie. et pourtant le système a évolué : une quantité d'énergie passe du système (A) vers le système (B).
d'où il faut un deuxième principe pour décrire l'évolution des transformations .

5.1 Énoncé du deuxième principe (ILYA PRÉGOGINE)

Il existe plusieurs énoncé du deuxième principe (Carnot, Clausius, Thomson...)

Soit un système thermodynamique délimité par une surface Σ dont la température de l'interface est T_Σ échange avec le milieu extérieur la quantité d'énergie thermique Q



Lors de l'évolution infinitésimale d'un système physique fermé, la variation d'une fonction d'état appelé entropie S du système est donnée par :

$$dS = \frac{\delta Q^e}{T_\Sigma} + \delta S^i$$

δQ^e : la quantité de chaleur élémentaire échangée avec le milieu extérieur .

T_Σ : température du système à l'interface Σ .

$\delta S^e = \frac{\delta Q^e}{T_\Sigma}$: l'entropie élémentaire échangée .

δS^i : entropie élémentaire créée due à toutes modifications internes au système (réactions chimiques, transfert thermique,...). tous les phénomènes irréversibles à l'intérieur du système .

◊ S est une fonction d'état alors :

- ΔS ne dépend pas du chemin suivi .
- S vérifie le théorème de Schwartz (d.t.e).

- $\Delta S_{cycle} = 0$
- ◊ S est une grandeur extensive (additive).

SIGNE DE δS^i :

1. Si la transformation est irréversible alors $\delta S^i > 0$
2. Si la transformation est réversible alors $\delta S^i = 0$

CONCLUSION :

$$\delta S^i \geq 0$$

important

Remarque- 20 :

1. δS^e et δS^i ne sont pas des différentielle totale exacte .
2. Pour une transformation ad réversible on a : $\delta Q^e = 0$ et $\delta S^i = 0$ donc $S = cte$; c'est à dire :

$$\boxed{\text{adiabatique} + \text{réversible} = \text{isentropique}}$$

3. S augmente avec le désordre interne.

5.2 IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES

5.2.1 Différentielle de l'énergie interne d'un système simple fermé

Pour un système simple fermé il y a deux variables thermodynamiques indépendantes à choisir ; parmi T, P, V, U, S, H, \dots

Toutes les fonctions thermodynamique peuvent s'exprimer de deux variables indépendantes, pour l'énergie interne les variables naturelles sont S et V ; c'est à dire $U = U(S, V)$ et par conséquent :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

5.2.2 Pression et température thermodynamique

On définit la pression et la température thermodynamique par les relations suivantes :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ; \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

On admet que :

la température thermodynamique est égale à la température cinétique et la pression thermodynamique est égale à la pression cinétique

5.2.3 Première identité thermodynamique

Le premier principe donne : $dU = \delta Q^e + \delta W^e$.

Or $\delta W^e = -PdV$ et pour une transformation quasi-statique : $\delta Q^e = TdS - T\delta S^i$

On imagine une transformation réversible entre les mêmes états initial et final (l'énergie interne est une fonction d'état) ($\delta S^i = 0$) ; d'où :

$$\boxed{dU = TdS - PdV}$$

C'est la première identité thermodynamique fondamentale du *système simple fermé*, elle est applicable pour une transformation *quelconque, réversible, irréversible, quasi-statique, non quasi-statique* car U est une fonction d'état à condition que les états initial et final soient des états d'équilibre.

Remarque- 21 :

Le théorème de Schwartz s'écrit pour la première identité thermodynamique

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

C'est la première égalité thermodynamique de Maxwell

5.2.4 Deuxième identité thermodynamique

On a de même pour un système fermé et lorsque les seules forces qui travaillent sont les forces pressantes que : $\mathbf{H} = \mathbf{U} + PV$

$$\Rightarrow d\mathbf{H} = d\mathbf{U} + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow d\mathbf{H} = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow d\mathbf{H} = TdS + VdP$$

$$d\mathbf{H} = TdS + VdP$$

C'est la deuxième identité thermodynamique

Remarque- 22 :

Le théorème de Schwartz s'écrit pour la deuxième identité thermodynamique

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

C'est la deuxième égalité thermodynamique de Maxwell

5.3 TRANSFORMATIONS DU GAZ PARFAIT

5.3.1 Adiabatique réversible

On a $\delta Q^e = TdS = 0$ et : $\left. \begin{array}{l} d\mathbf{U} = TdS - PdV \\ d\mathbf{H} = TdS + VdP \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} d\mathbf{U} = -PdV \\ d\mathbf{H} = VdP \end{array} \right.$

$$\frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{U}} = - \frac{VdP}{PdV} = \frac{\mathbf{C}_P dT}{\mathbf{C}_V dT} = \gamma$$

On suppose que \mathbf{C}_P et \mathbf{C}_V sont constantes alors :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow d(PV^\gamma) = 0$$

Conclusion : Les lois de Laplace pour une transformation isentropique :

$$PV^\gamma = cte \quad \| \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad \| \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$$

5.3.2 Transformation quelconque : l'entropie d'un gaz parfait

La première identité thermodynamique $d\mathbf{U} = Td\mathbf{S} - PdV$ donne

$$\begin{aligned}\Rightarrow d\mathbf{S} &= \frac{d\mathbf{U}}{T} + \frac{P}{T}dV \\ \Rightarrow d\mathbf{S} &= \mathbf{C}_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T}dV \\ G.P \Rightarrow d\mathbf{S} &= \mathbf{C}_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}\end{aligned}$$

$$\Delta\mathbf{S} = \mathbf{C}_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

Autre écriture :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 + \mathbf{C}_V \ln T + nR \ln V$$

Autre expression de l'entropie d'un gaz parfait :

La deuxième identité thermodynamique $d\mathbf{H} = Td\mathbf{S} + VdP$ donne

$$\begin{aligned}\Rightarrow d\mathbf{S} &= \frac{d\mathbf{H}}{T} - \frac{V}{T}dP \\ \Rightarrow d\mathbf{S} &= \mathbf{C}_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T}dP \\ G.P \Rightarrow d\mathbf{S} &= \mathbf{C}_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}\end{aligned}$$

$$\Delta\mathbf{S} = \mathbf{C}_P \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

Autre écriture :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}'_0 + \mathbf{C}_P \ln T - nR \ln P$$

5.3.3 Applications aux détentes

5.3.3.1 Détente de Joule Gay-Lussac

Détente dans le vide d'un fluide calorifugé et sans pièce mobile (transformation irréversible) ; Que vaut $\Delta\mathbf{S}$?

* Bilan d'énergie

Appliquons le premier principe : $\Delta\mathbf{U} = \delta\mathbf{W}^e + \delta\mathbf{Q}^e = 0$

La détente de Joule Gay-Lussac est isoénergétique $\mathbf{U} = \text{cte}$. Pour un gaz parfait :

$$d\mathbf{U} = \mathbf{C}_V dT = 0 \Rightarrow T = \text{cte}$$

On conclut pour un gaz parfait la détente de Joule Gay-Lussac est isotherme (1^{ère} loi de Joule)

*Bilan entropique

Appliquons le deuxième principe :

$$\Delta\mathbf{S} = \mathbf{C}_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{2V_0}$$

comme $T = T_0$ et $V = 2V_0$

alors :

$$\Delta\mathbf{S} = \Delta\mathbf{S}^i = nR \ln 2$$

et puisque : $\Delta\mathbf{S} = \Delta\mathbf{S}^e + \Delta\mathbf{S}^i$ alors $\Delta\mathbf{S}^i > 0$: transformation irréversible (naturelle).

5.3.3.2 Détente de Joule Thomson

En régime stationnaire :

*Bilan énergétique

Le premier principe : $d\mathbf{U} = \delta\mathbf{Q}^e + \delta\mathbf{W}^e = -PdV \Rightarrow d\mathbf{U} + PdV = 0$

Dans un compartiment On peut écrire : $d(\mathbf{U} + PV) = d\mathbf{H} = 0$

On tire que : $\Delta\mathbf{H} = 0 \Rightarrow \mathbf{H} = \text{cte}$

La détente de Joule Thomson est isenthalpique $\mathbf{H} = \text{cte}$. Pour un gaz parfait :

$d\mathbf{H} = \mathbf{C}_P dT = 0 \Rightarrow T = \text{cte}$

On conclut pour un gaz parfait la détente de Joule Thomson est isotherme (2^{eme} loi de Joule)

*Bilan entropique

Appliquons le deuxième principe :

$$\Delta\mathbf{S} = \mathbf{C}_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

comme $T_2 = T_1$ et $P_1 > P_2$

alors :

$$\boxed{\Delta\mathbf{S} = \Delta\mathbf{S}^i = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} > 0 \quad (P_2 < P_1)}$$

et puisque : $\Delta\mathbf{S} = \Delta S^e + \Delta S^i$ alors $\Delta S^i > 0$: transformation irréversible (naturelle).

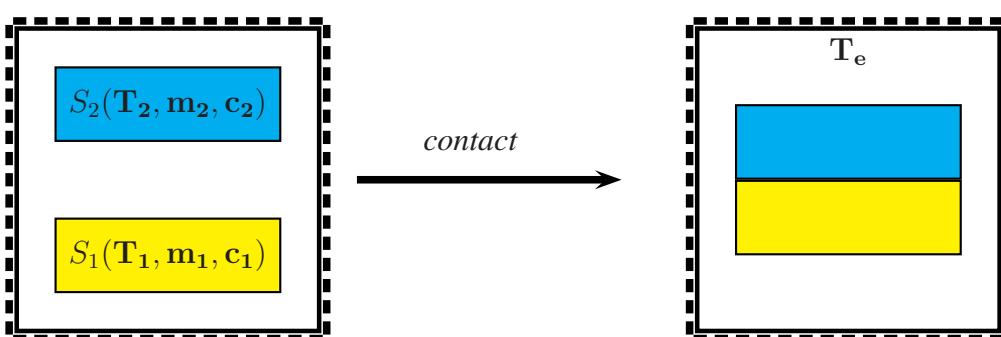
5.4 Entropie d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatatable

On suppose que le volume du fluide ne varie presque pas $V \approx \text{cte} \Rightarrow dV = 0$

D'après les identités thermodynamiques $d\mathbf{U} = d\mathbf{H} = CdT = Td\mathbf{S}$ donc pour la phase condensée

$$\boxed{d\mathbf{S} = \frac{CdT}{T} \Rightarrow \Delta\mathbf{S} = \mathbf{C} \ln \frac{T_F}{T_I}}$$

Application : :Contact thermique entre deux corps



Le système $\sum = \{S_1 \cup S_2\}$ étant isolé et puisque l'énergie interne est une fonction d'état alors : $d\mathbf{U} = d\mathbf{U}_1 + d\mathbf{U}_2 = 0 \Rightarrow \mathbf{C}_1 dT + \mathbf{C}_2 dT = 0$ avec $\mathbf{C}_i = m_i c_i$; c_i étant la capacité calorifique massique donc :

$$m_1 c_1 dT + m_2 c_2 dT = 0.$$

On suppose que c_i ne dépend pas de la température et notons T_e la température d'équilibre :

$$\boxed{m_1 c_1 (T_e - T_1) + m_2 c_2 (T_e - T_2) = 0 \Rightarrow T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}}$$

Si $m_1 = m_2$ et $c_1 = c_2$ alors $T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$

Question : Que vaut ΔS ? :

On a : $dU = TdS - PdV (\approx 0) = mcdT \Rightarrow dS = mc \frac{dT}{T}$

Par conséquent :

$$\Delta S_1 = m_1 c_1 \ln \frac{T_e}{T_1}$$

et

$$\Delta S_2 = m_2 c_2 \ln \frac{T_e}{T_2}$$

Si on suppose que : $m_1 c_1 = m_2 c_2$ alors :

$$\Delta S_{\Sigma} = mc \ln \frac{T_e^2}{T_1 T_2} = mc \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

Comme $(T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2$ en effet : $(T_1 + T_2)^2 - 4 T_1 T_2 = (T_1 - T_2)^2 > 0$

On conclut que : $\Delta S_{\Sigma} > 0$ transformation naturelle.

Remarque :énoncé du deuxième principe selon kelvin

Soit un moteur monotherme (en contact avec une seule source de chaleur à la température T_0 qui décrit un cycle

- Le premier principe : $\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$

- Le deuxième principe : $\Delta S = \frac{Q}{T_0} + \Delta S^i = 0 \Rightarrow Q = -T_0 \Delta S^i < 0$
 $\Rightarrow W > 0$: travail reçu par le moteur.

d'où énoncé de KELVIN :

Transformer intégralement en travail la chaleur d'une source unique au cours d'une transformation cyclique est impossible .

D'où il faut au moins deux sources de chaleur donc machine ditherme.

5.5 Énergie libre F ,Enthalpie libre G

5.5.1 Énergie libre F

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

$$F = U - TS$$

Dans le cas d'un fluide homogène , la différentielle dF a pour expression :

$$dF = dU - d(TS) \Rightarrow dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - pdV$$

On conclut donc que

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V \quad ; \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T$$

Ainsi

$$\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V$$

C'est la troisième égalité thermodynamique de Maxwell

Remarque- 23 *On peut définir l'énergie interne par :*

$$U = F + TS \implies U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V$$

5.5.2 Enthalpie libre G

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

$$G = H - TS$$

Dans le cas d'un fluide homogène, la différentielle dG a pour expression :

$$dG = dH - d(TS) \implies dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP$$

On conclut donc que

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \Big|_P \quad ; \quad V = -\frac{\partial G}{\partial P} \Big|_T$$

Ainsi

$$\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T = -\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$$

C'est la quatrième égalité thermodynamique de Maxwell

Remarque- 24 *On peut définir l'enthalpie par :*

$$H = G + TS \implies H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_P$$

5.6 Troisième principe de la thermodynamique

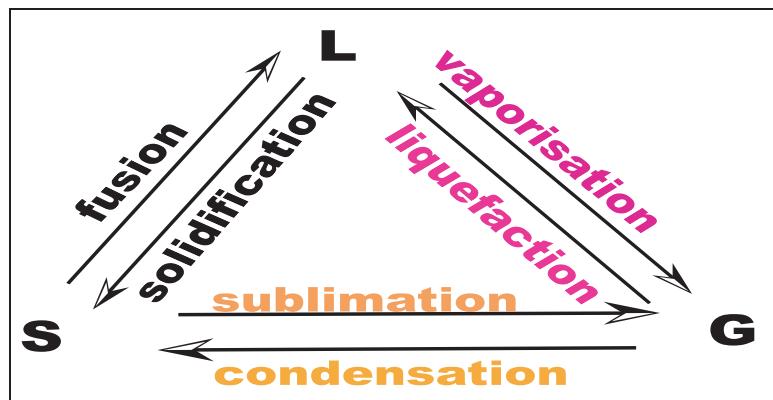
Il a été énoncé par Nerst en 1906, puis complété par Planck en 1911

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

On retient que le troisième principe est un principe de référence

6 Notion générale sur le changement d'état d'un corps pur

6.1 Définitions



soit un corps pur fermé ($m=cte, N=cte$) en équilibre entre deux phases par exemple (L-G).
On pose :

- $m = m_\ell + m_g$
- $x_\ell = \frac{m_\ell}{m}$ titre massique de la phase liquide .
- $x_g = \frac{m_g}{m}$ titre massique de la phase gazeuse ; d'où :

$$x_\ell + x_g = 1$$

- $v = \frac{V}{m}$ le volume massique .
 - $v_\ell = \frac{V_\ell}{m_\ell}$ volume massique de la phase liquide .
 - $v_g = \frac{V_g}{m_g}$ volume massique de la phase gazeuse ; d'où :
- $$v = \frac{V_g + V_\ell}{m} = \frac{m_g v_g}{m} + \frac{m_\ell v_\ell}{m}$$

$$v = x_\ell v_\ell + x_g v_g = x_\ell v_\ell + (1 - x_\ell) v_g = x_g v_g + (1 - x_g) v_\ell$$

de la même façon pour les grandeurs **extensives** on trouve :

$$u = \frac{U}{m} = x_\ell u_\ell + x_g u_g$$

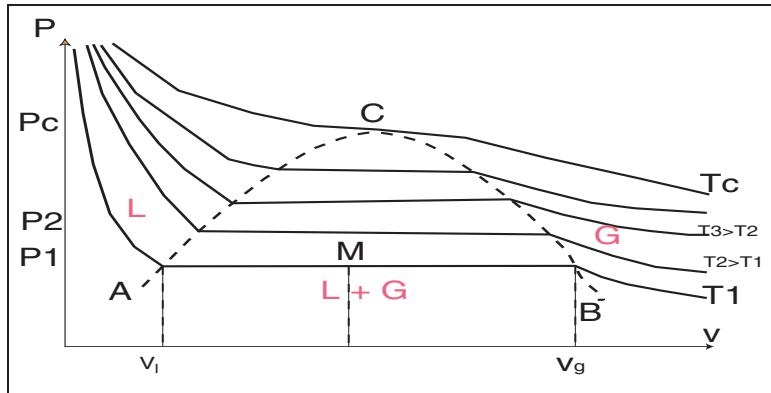
$$h = \frac{H}{m} = x_\ell h_\ell + x_g h_g$$

$$s = \frac{S}{m} = x_\ell s_\ell + x_g s_g$$

$$g = \frac{G}{m} = x_\ell g_\ell + x_g g_g$$

6.2 Isothermes d'ANDREWS

On comprime un gaz de masse m constante à différentes températures, dans le diagramme (P, v) on obtient :



- * C : Point critique.
- * T_c : température critique .
- * AC : la courbe d'ébullition (apparition des premières bulles gazeuses).
- * CB : courbe de rosé (disparition de la dernière goutte liquide).
- * Pour $T < T_c$ on a $v_l \neq v_g$: changement d'état de première espèce.
- * Dans la zone de coexistence des deux phases ($L+G$) la pression reste constante : c'est la pression de vapeur saturante $P_s = P_s(T)$.
- * Pour $T = T_c$ on a $v_l = v_g$: changement d'état de deuxième espèce.

Remarque- 25 :

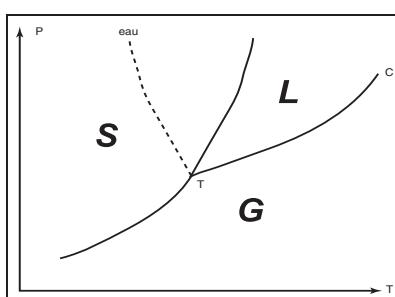
- * Pour $T > T_c$, on ne peut pas distinguer la phase liquide de celle du gaz : on parle de l'état fluide.
- * Au point C on a :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T=T_c} = 0 \quad (\text{asymptote horizontale})$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0 \quad (\text{point d'inflexion})$$

- * Sur le palier de changement d'état on $T = \text{cte}$ et $P = \text{cte}$ et comme $dG = -SdT + VdP \implies dG = 0$
- On retient que **le changement d'état d'un corps pur fermé se fait à enthalpie libre constante**

6.3 Changement d'état en diagramme (PT)



$$\diamond \quad S \rightleftharpoons G : \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) > 0$$

$$\diamond \quad L \rightleftharpoons G : \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) > 0$$

$\diamond \quad S \rightleftharpoons L : \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) > 0$, sauf pour : l'eau, bismuth, l'antimoine, germanium, silicium ou $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) < 0$.

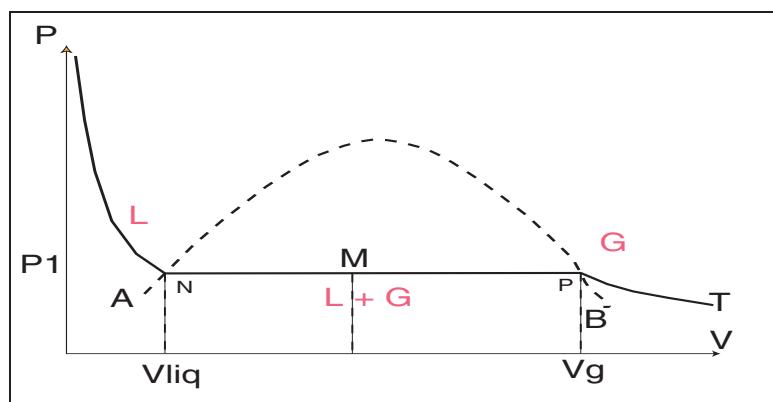
$\diamond \quad C = \text{Point critique.}$

$\diamond \quad T = \text{Point triple : c'est le point de coexistence des trois phases.}$

$\diamond \quad \text{Au point } T \text{ la pression et la température sont fixes.}$

Par exemple pour l'eau $\begin{cases} T(273.16K - 613Pa) \\ C(647.3K - 22.1 \times 10^6 Pa) \end{cases}$

6.4 Transfert thermique



$\diamond \quad \text{Le premier principe : puisque la pression est constante dans un changement d'état alors on préfère utilisé } \mathbf{H} \text{ au lieu de } \mathbf{U}.$

$\diamond \quad \text{sur le palier : } P = \text{cte} \implies d\mathbf{H} = \delta \mathbf{Q}_P^e = dL$

$$\boxed{\Delta \mathbf{H} = \mathbf{Q}_P = L_{\ell \rightarrow g}}$$

$L_{\ell \rightarrow g}$: chaleur latente de changement d'état.

$\diamond \quad \text{ainsi la chaleur latente massique par :}$

$$\boxed{\Delta h_{\ell \rightarrow g} = \frac{\Delta \mathbf{H}_{\ell \rightarrow g}}{m} = \frac{L_{\ell \rightarrow g}}{m} = \ell_{\ell \rightarrow g}}$$

$\diamond \quad \text{De même on a } d\mathbf{S} = \frac{\delta \mathbf{Q}}{T} \text{ on définit l'entropie de changement d'état puisque la transformation se fait à température constante par :}$

$$\boxed{\Delta \mathbf{S} = \frac{\mathbf{Q}_P}{T} = \frac{\Delta \mathbf{H}_{\ell \rightarrow g}}{T} = \frac{L_{\ell \rightarrow g}}{T}}$$

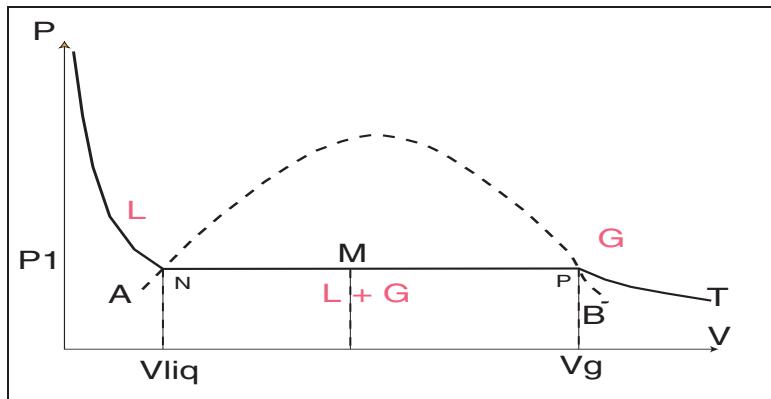
$\diamond \quad \text{ainsi l'entropie massique de changement d'état par :}$

$$\boxed{\Delta s_{\ell \rightarrow g} = \frac{\Delta h_{\ell \rightarrow g}}{T} = \frac{\ell_{\ell \rightarrow g}}{T}}$$

REMARQUE :

$$S_g \gg S_{\ell} > S_s$$

6.5 Règles des moments



On a : $v = x_\ell v_\ell + x_g v_g$ et $x_\ell + x_g = 1$ donc :

$v = x_\ell(v_\ell - v_g) + v_g$ donc :

$$x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} = \frac{MP}{NP}$$

De même :

$$x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{MN}{NP}$$

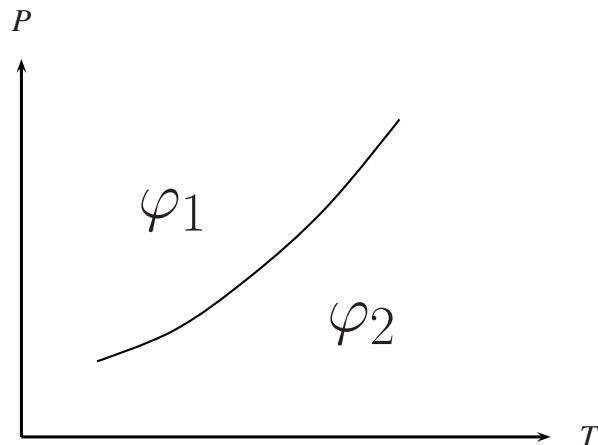
On conclut que : $NP = \frac{MN}{x_g} = \frac{MP}{x_\ell}$ donc :

$$x_\ell MN = x_g MP$$

c'est la règle des moments

6.6 Formule de CLAPEYRON

Soit un corps pur en équilibre sous deux phases φ_1 et φ_2



On rappelle que $dG = -SdT + VdP$. Sur la courbe de changement d'état on a la pression ainsi la température sont constantes et par conséquent l'enthalpie libre est constante c'est à dire que $G_1(T, P) = G_2(T, P)$ et $G_1(T + dT, P + dP) = G_2(T + dT, P + dP)$

Or $G(T + dT, P + dP) = G(T, P) + dG(T, P)$ et par suite

$$dG_1(T, P) = dG_2(T, P)$$

On déduit que $\left(\frac{\partial \mathbf{G}_1}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mathbf{G}_1}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mathbf{G}_2}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mathbf{G}_2}{\partial T}\right)_P dT$

On rappelle aussi que : $V = \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial P}\right)_T$ et $S = -\left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial T}\right)_P$ on tire que

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T \Delta V}}$$

C'est la formule de Clapeyron de changement d'état

Exemple : Le changement d'état : $L_{\ell \rightarrow g} : \frac{dP}{dT} = \frac{L_{\ell \rightarrow g}}{T(V_g - V_\ell)}$

On suppose que :

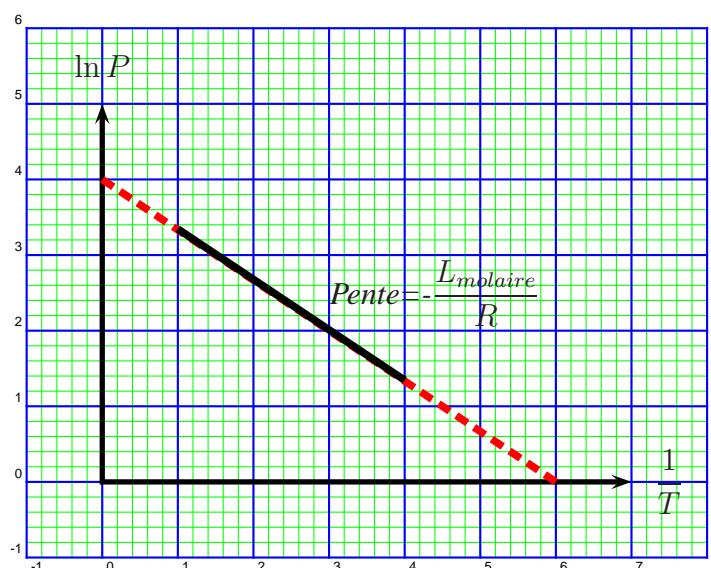
- L est constante.
- $V_g \gg V_\ell$ (toujours vérifié si on est loin du point critique).
- la vapeur se comporte comme un gaz parfait (approximation grossière).

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} = \frac{L_{\ell \rightarrow g}}{TV_g} &\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{LP}{nRT^2} \\ &\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{L_{\text{molaire}}}{R} \frac{dT}{T^2} \\ &\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{L_{\text{molaire}}}{R} \frac{dT}{T^2} \\ &\Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{L_{\text{molaire}}}{RT} \end{aligned}$$

$$\boxed{P_s = P_0 e^{-\frac{L_{\text{molaire}}}{RT}}}$$

Ceci donne la pression de vapeur saturante en fonction de la température.

Remarque- 26 Pour déterminer la chaleur latente molaire expérimentalement on trace $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$: c'est un droite de pente $-\frac{L_{\text{molaire}}}{R}$



7 MACHINES DITHERMES

7.1 Introduction

► Une machine thermique est un convertisseur d'énergie, pour fonctionner continuellement en régime permanent, elle effectue des cycles qui peuvent être :

– réversible : machine idéale (machine de Carnot).

– irréversible : machine réelle.

Pour décrire un cycle la machine a besoin d'un agent thermique par exemple le fréon CCl_2F_2 pour les réfrigérateurs, l'azote, eau vapeur ...

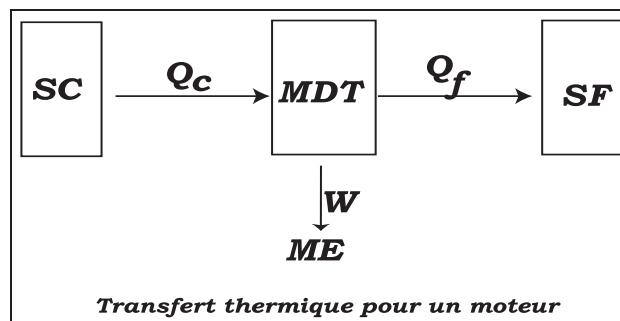
► On appelle thermostat ou source de chaleur un système thermodynamique de grande capacité calorifique ($C \rightarrow \infty$), c'est à dire sa température reste constamment constante.

7.2 Les différentes machines thermiques

Les machines dithermes fonctionnent entre deux sources thermodynamiques de température différentes T_c pour la source chaude et T_f pour la source froide, avec $T_c > T_f$.

7.2.1 Moteur thermique

Il fournit un travail W au milieu extérieur en empruntant une quantité de chaleur Q_c à la source chaude et en restituant obligatoirement une quantité de chaleur Q_f à la source froide



Exemple : La locomotive à vapeur :

- Q_c reçue par la machine $\Rightarrow Q_c > 0$.

- Q_f , W fournit par la machine $\Rightarrow Q_f < 0$, $W < 0$.

On définit le rendement ρ d'un moteur par :

$$\rho = \left| \frac{\text{ce qu'on veut}}{\text{ce qu'on paye}} \right| < 1$$

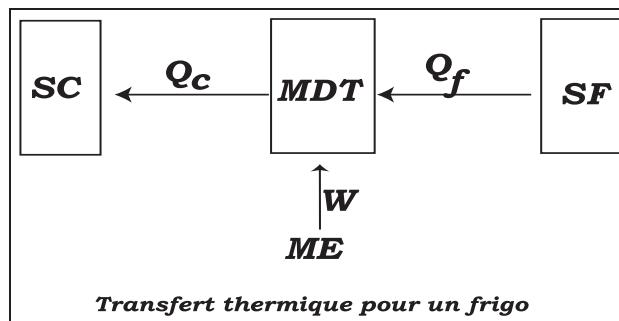
$\rho = -\frac{W}{Q_c}$ Si $\rho = 1$ alors $Q_f = 0$ impossible par Kelvin.

Le premier principe pendant un cycle $\Delta U = Q_c + Q_f + W = 0 \Rightarrow W = -(Q_c + Q_f)$
donc $\rho = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \Rightarrow$

$$\rho = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} < 1 \quad (Q_f < 0)$$

7.2.2 Machine frigorifique

Son rôle est d'extraire une quantité de chaleur Q_c à la source froide en recevant un travail W du milieu extérieur et en fournissant une quantité de chaleur Q_f à la source chaude



On a $Q_c < 0$; $Q_f > 0$ et $W > 0$.

Exemple : réfrigérateur, climatiseur.

On définit l'efficacité de la machine frigorifique :

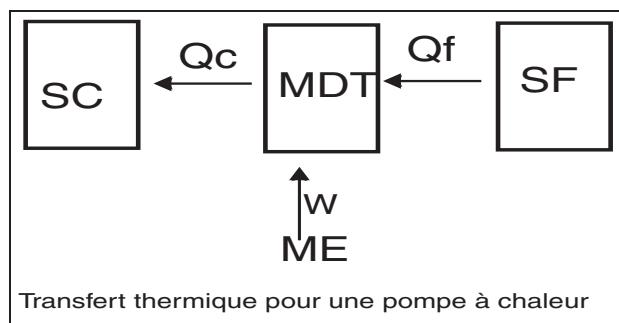
$$e = \frac{Q_f}{W} > 1 \text{ (par but de la machine)}$$

Or le premier principe $Q_c + Q_f + W = 0 \Rightarrow W = -(Q_c + Q_f)$

$$e = \frac{-1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}} \quad (> 1)$$

7.2.3 Pompe à chaleur

Son rôle est de fournir une quantité de chaleur Q_c à la source chaude, en recevant un travail W du milieu extérieur et une quantité de chaleur Q_f de la source froide.



On a $Q_c < 0$; $Q_f > 0$ et $W > 0$.

$$e = -\frac{Q_c}{W} > 1 \text{ (par but de la machine)}$$

Or le premier principe $Q_c + Q_f + W = 0 \Rightarrow W = -(Q_c + Q_f)$

$$e = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} \quad (> 1)$$

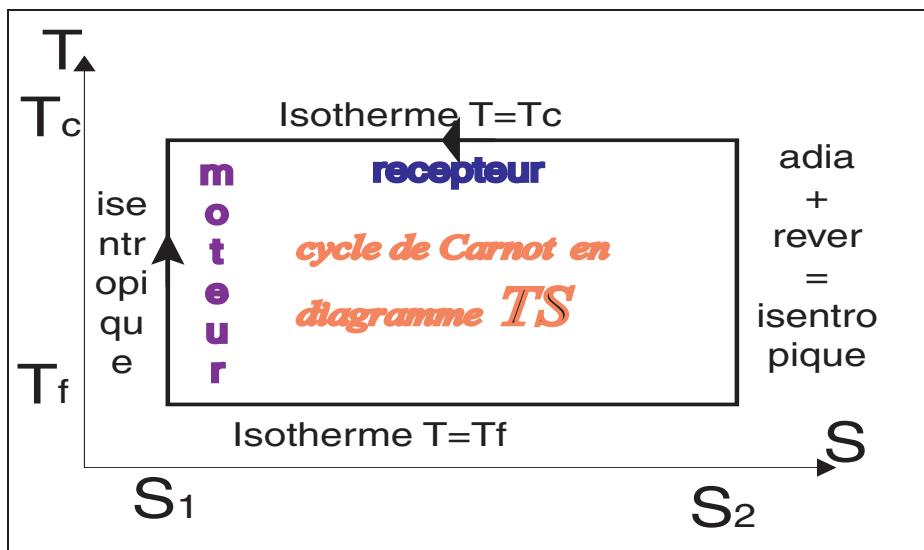
7.3 MACHINES DE CARNOT

7.3.1 Définition

Une machine qui fonctionne sur un cycle réversible ditherme, composé de deux isothermes et de deux isentropiques

7.3.2 Représentation du cycle

7.3.2.1 En diagramme TS



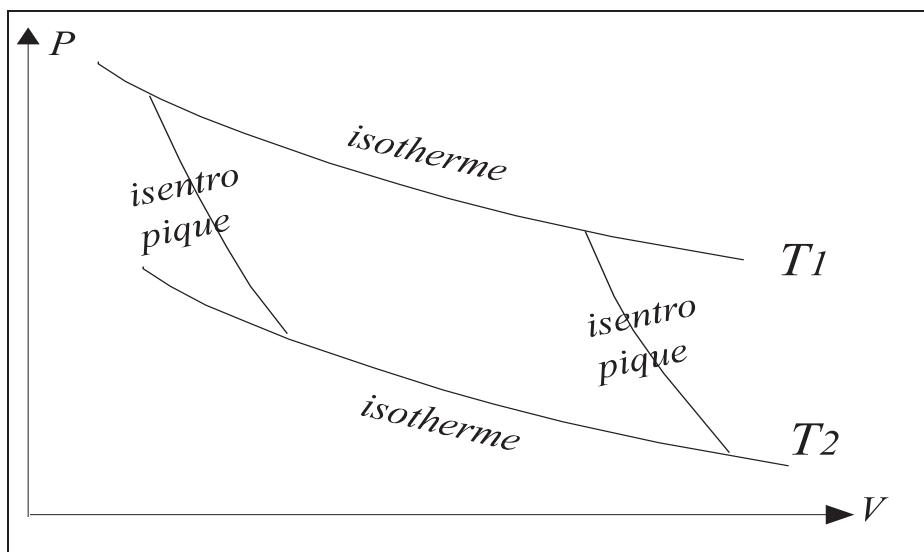
On a :

$$\left. \begin{aligned} Q_c &= T_c \Delta S = \int_{S_1}^{S_2} T_c dS > 0 \\ Q_f &= -T_f \Delta S = \int_{S_2}^{S_1} T_f dS < 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow Q_c + Q_f > 0 \Rightarrow W < 0$$

d'où si le cycle est décrit dans le sens horaire alors il est moteur

- ↑ moteur
- ↓ récepteur

7.3.2.2 En diagramme PV



Rappel :

$$\gamma = \frac{\chi_T}{\chi_S} > 1$$

de même : $\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}_T$ et $\chi_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}_S$
et puisque χ_T et χ_S sont positifs alors :

$$\frac{\partial P}{\partial V} < 0$$

ainsi :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

La pente d'une isentropique est plus forte que celle d'une isotherme .

Remarque- 27 :

- Une isentropique ne peut pas couper une isotherme deux fois, en effet on aura du travail avec une seule source de chaleur (impossible par Kelvin)
- De même une isotherme ne peut pas couper une isentropique deux fois car en aura un travail moteur (impossible par Kelvin)
- En un point donné en diagramme (PV) il ne passe qu'une seule isotherme et une seule isentropique car la pente est unique.

$$W = - \oint PdV \Rightarrow \begin{cases} < 0 \text{ si sens horaire} \\ > 0 \text{ si sens trigonométrique} \end{cases}$$

Conclusion :

La machine de Carnot est motrice si le cycle est décrit dans le sens horaire en diagramme (PV) .

7.4 Expressions des rendements

7.4.1 Machines de Carnot

1. Moteur de Carnot :

$$\rho = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

Or : $Q_c = T_c(S_2 - S_1)$ et $Q_f = T_f(S_1 - S_2)$
d'où le théorème de Carnot :

$$\rho_c = 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1$$

Toutes les machines thermiques fonctionnant de manière reversible en échangeant de la chaleur avec deux sources de températures T_c et T_f ont le même rendement $\rho_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$.

Remarque- 28 :

- On a le cycle est réversible donc : $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \Rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$
- Le rendement de Carnot est indépendant de la nature de l'agent thermique , il ne dépend que de la température des deux sources.

Énoncé du deuxième principe selon Thomson :

Une machine thermique ne peut fonctionner de manière motrice en échangeant l'énergie thermique avec une seule source.

de la même façon on trouve pour :

La machine frigorifique

$$e = \frac{-1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} \text{ on tire que :}$$

$$e_c = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1} = \frac{T_f}{T_c - T_f} > 1$$

La pompe à chaleur

$$e = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} \text{ on tire que :}$$

$$e_c = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f} > 1$$

7.4.2 Machines Réelle

$$\rho' = -\frac{W'}{Q'_c} = \frac{Q'_c + Q'_f}{Q'_c} = 1 + \frac{Q'_f}{Q'_c}$$

$$\text{Or le deuxième principe } \frac{Q'_c}{T_c} + \frac{Q'_f}{T_f} + S^c = 0 \text{ (cycle)}$$

$$\Rightarrow \frac{Q'_f}{T_f} = -\frac{Q'_c}{T_c} - S^c$$

En effet : $\sum \frac{Q_i}{T_i} = -S^c < 0$: énoncé du deuxième principe selon Clausius (inégalité de Clausius)

$$\Rightarrow \frac{Q'_f}{Q'_c} = -\frac{T_f S^c}{Q'_c} - \frac{T_f}{T_c}$$

$$\Rightarrow \rho' = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S^c}{Q'_c}$$

$$\Rightarrow \rho' = \rho_c - \frac{T_f S^c}{Q'_c}$$

$$\Rightarrow -\rho' + \rho_c = \frac{T_f S^c}{Q'_c} > 0$$

Conclusion :

Le rendement ou l'efficacité du cycle de Carnot est une limite pour toutes les machines thermiques réelles.

$$\rho \leq \rho_c \parallel e \leq e_c$$

8 Premier principe de la thermodynamique pour un système ouvert en écoulement permanent

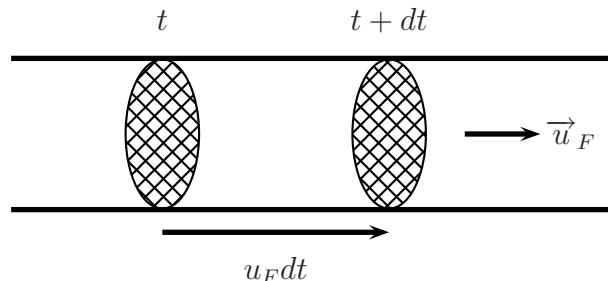
► On rappelle qu'un système ouvert est un système qui peut échanger de la matière avec le milieu extérieur.

► On appelle écoulement permanent ou stationnaire le déplacement d'un fluide avec toutes les grandeurs ne dépend pas du temps.

8.1 Débit massique, débit convectif d'une grandeur extensive

8.1.1 Débit massique

Soit une conduite de section S ou un fluide s'écoule à la vitesse \vec{u}_F



Entre les instant t et $t+dt$ la section S est traversée par la masse élémentaire $dm = \rho d\tau = \rho S u_F dt$
On appelle débit massique qu'on note D_m d'un fluide en écoulement à travers une surface S

$$D_m = \frac{dm}{dt} = \rho S u_F \quad \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Remarque- 29 :

1. Le débit massique représente la masse du fluide qui traverse la section S par unité de temps (une seconde)
2. La définition générale du débit massique est :

$$D_m = \iint_S \vec{j} \cdot \vec{ds}$$

Avec

$$\vec{j} = \rho \vec{u}_F$$

8.1.2 Débit convectif d'une grandeur extensive

Soit X une grandeur extensive ($V, U, S, H, G, E_m, C_v, C_P, \dots$)
On appelle grandeur massique de la grandeur X la quantité

$$x = \frac{dX}{dm} \quad \text{unité de } X \cdot \text{kg}^{-1}$$

Exemple

X	x	grandeur massique
V	$v = \frac{dV}{dm} = \frac{1}{\rho}$	volume massique
U	$u = \frac{dU}{dm}$	énergie interne massique
H	$h = \frac{dH}{dm}$	enthalpie massique
C	$c = \frac{dC}{dm}$	capacité thermique massique
G	$g = \frac{dG}{dm}$	enthalpie libre massique

On en déduit que :

$$\frac{dX}{dt} = x D_m = D_X$$

D_X débit de la grandeur X

Cas particulier : $X = V \Rightarrow v = \frac{1}{\rho}$

$$D_V = \frac{1}{\rho} D_m \Rightarrow D_m = \rho D_V$$

D_V : débit volumique

Remarque- 30 :

1. Dans une conduite de section variable et en régime permanent on a

$$D_V = S_1 u_1 = S_2 u_2$$

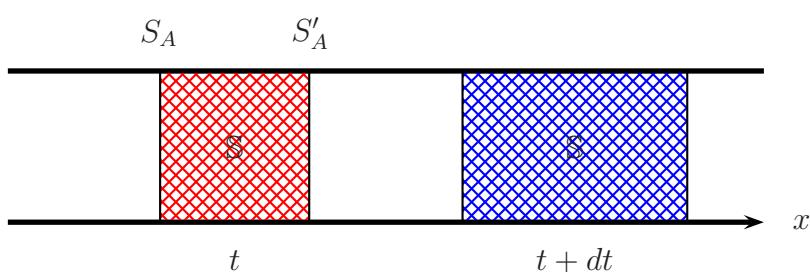
2. Dans une conduite contenant des ramifications et en régime permanent on a

$$D = \sum D_i$$

Analogie avec la loi de nœuds en électrocinétique

8.2 Bilan enthalpique pour un écoulement permanent

On s'intéresse à un écoulement **unidimensionnel** en régime permanent, c'est à dire pour toute grandeur G on a $G(M) = G(x)$



Soit \mathbb{S} le système délimité par les surfaces S_A et S'_A .

Entre les instants t et $t + dt$, le système peut échanger avec l'extérieur :

► L'énergie thermique

$$\mathbf{Q} = \int \mathcal{P}_{th} dt = \int p_{th} D_m dt$$

avec $p_{th} = \frac{\mathcal{P}_{th}}{D_m}$: la puissance de l'énergie thermique massique

► Travail des forces pressantes

$$\mathbf{W}_{FP} = - \int P dV$$

► *Travail des forces conservatives (le poids par exemple)*

$$\delta W = -dE_p$$

► *Travail utile (autre que le travail des forces pressantes et conservatives) :*

$$\mathbf{W}_u = \int \mathcal{P}_u dt = \int w_u D_m dt$$

avec $w_u = \frac{\mathcal{P}_u}{D_m}$: la puissance utile massique

On rappelle que :

$$\vec{F}_p = PS\vec{e}_x \implies \mathbf{W}_{FP} = \int PS dx \quad \text{donc}$$

$$\mathcal{P}_{FP} = \frac{\delta \mathbf{W}_{FP}}{\delta t} = PSu = \frac{PD_m}{\rho}$$

Pour le système \mathbb{S} délimité par deux surfaces S_A dont la force pressante est \vec{F}_A et S'_A dont la force pressante est \vec{F}'_A on a :

$$\mathcal{P}_{FP} = P_A S_A u_A - P'_A S'_A u'_A = (P_A v_A - P'_A v'_A) D_m = \Delta(PvD_m)$$

Appliquons le premier principe pour le système fermé \mathbb{S} de masse $dm = D_m dt$ pour cela dressons un bilan de l'énergie totale du système :

► *L'énergie totale à l'instant t :*

$$\mathcal{E}_T(t) = \mathbf{U}(t) + E_m(t) = (u(t) + e_p(t) + e_c(t)) D_m dt$$

► *L'énergie totale à l'instant $t + dt$:*

$$\mathcal{E}_T(t + dt) = \mathbf{U}(t + dt) + E_m(t + dt) = (u(t + dt) + e_p(t + dt) + e_c(t + dt)) D_m dt$$

Donc

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_T(t + dt) - \mathcal{E}_T(t) &= \delta \mathbf{W} + \delta \mathbf{Q} \implies D_m dt [\Delta(u + e_c + e_p)] = \mathcal{P}_{th} dt + \mathcal{P}_u dt + \Delta(PvD_m) dt \\ &\implies D_m \Delta(u + Pv + e_c + e_p) = \mathcal{P}_{th} + \mathcal{P}_u \end{aligned}$$

$$D_m(h + e_c + e_p) = \mathcal{P}_{th} + \mathcal{P}_u$$

C'est l'expression du premier principe pour un système ouvert en écoulement permanent unidimensionnel

Remarque- 31 :

1. Si le poids est la seule force conservatives (avec Oz orienté vers le haut) alors

$$D_m(h + \frac{1}{2} \vec{V}^2 + gz) = \mathcal{P}_{th} + \mathcal{P}_u$$

2. Si on néglige l'énergie cinétique massique ($\vec{V} \simeq \vec{0}$) ainsi la variation de l'énergie potentielle , alors l'expression devient

$$D_m h = \mathcal{P}_{th} + \mathcal{P}_u$$