# Thermodynamique

**Constante des gaz parfait** $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

**Constante de Boltzmann** $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

**Energie interne, Enthalpie** $U(T,V)$, $H(T,P) = U + PV$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

▶ Pour un GP : - monoatomique : $c_V = \frac{3}{2} R$
- diatomique : $c_V = \frac{5}{2} R$

## Premier principe thermodynamique

(i) $\Delta E_{tot} = \Delta(E_m + U) = W + Q$ (travail, transfert th.)
(ii) $U$ extensive

**Forces de pression** $\delta W_{pression} = -P_{ext}\, dV$

↳ $\delta W_p = \vec{F_{ext}} \cdot d\vec{\ell} = -P_{ext} S\, dx = -P_{ext}\, dV$

**Travail utile** $W_{utile} = W - W_{pression}$

## Second principe thermodynamique

(i) Entropie $S$ extensive
(ii) $S = S_{échangée} + S_{créée}$ avec $S_{échangée} = \sum_k \int \frac{\delta Q_k}{T_k}$
(iii) $S_c \geq 0$, $S_c = 0 \iff$ réversible

▶ Fonctions extensives $U, H, S, \ldots$ → choisir un chemin réversible

## Identités thermodynamiques

1. $dU = TdS - PdV$ ⇝ $S(T,V) = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$
2. $dH = TdS + VdP$ ⇝ $S(T,P) = C_P \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$

↳ $\delta U = \delta Q + \delta W$, $dS = \frac{\delta Q}{T} + \underset{rev}{\delta_c}$, $\delta W = -P_{ext} dV \underset{rev}{=} -PdV$

$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$, lois de Joule

**Modèle du gaz parfait (GP)**
(i) $PV = nRT$, $P = \rho \frac{RT}{M} = n^* k_B T$
(ii) $U(T, \cancel{V})$ ⇝ 1ère loi de Joule

**Modèle de Van der Waals**
(i) $\left(P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - bn) = nRT$
pression moléculaire — sphères dures
(ii) $U(T,V) = \frac{3}{2} nRT - \frac{n^2 a}{V}$

## Lois de Joule (respectées par un GP)

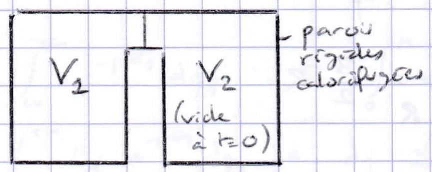
1. $dU = C_v \, dT$
2. $dH = C_p \, dT$

## Relation de Mayer

$\gamma := \frac{C_p}{C_v}$, $C_p - C_v = nR$, $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$, $C_p = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$

↳ $dH = d(U+PV) \underset{GP}{=} dU + nR\,dT$ i.e. $\frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = nR$

## Détente de Joule - Gay Lussac (reste la 1ère loi de Joule)




$\Sigma = \{V_1 ; \text{vide}\} \rightsquigarrow dU = \underset{\text{rigide}}{\delta W} + \underset{\text{calor.}}{\delta Q} = 0$

$\left[\text{Respecte } dU = C_v dT\right] \Longleftrightarrow \left[dT = 0\right]$

Bilan entropique : $S = \cancel{S_e} + S_c = \cancel{C_v \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right)} + nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) > 0 \rightsquigarrow$ irréversible

## Détente de Joule - Thomson (reste la 2nde loi de Joule)

Écoulement lent et stationnaire à travers un poreux dans une conduite rigide, calorifugée, horizontale.

$\Delta(h + \underset{\text{lent}}{\cancel{e_c}} + \underset{\text{horiz.}}{\cancel{e_p}}) = \underset{\text{rigide}}{\cancel{w'}} + \underset{\text{calor.}}{\cancel{q}}$ i.e. $\left[\text{Respecte } dH = C_p \, dT\right] \Longleftrightarrow \left[dT = 0\right]$

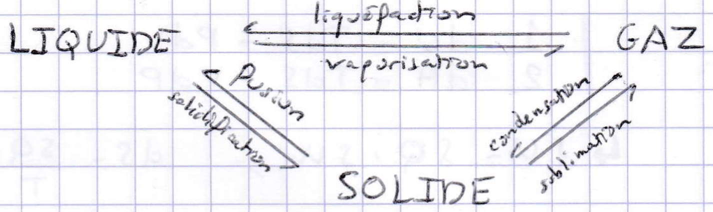
Bilan entropique : $S = \cancel{S_e} + S_c = \cancel{C_v \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right)} + nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) > 0 \rightsquigarrow$ irréversible

## Lois de Laplace (isentropique (adiabatique réversible)) $PV^\gamma = \text{cste}$

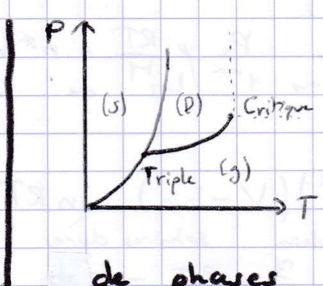
↳ $dU \underset{\text{Joule}}{=} \frac{nR}{\gamma - 1} dT \underset{1^{er}\,p.}{=} \delta W + \underset{\text{adia.}}{\cancel{\delta Q}} \underset{\text{rev}}{=} -P\,dV = -nRT\frac{dV}{V}$

i.e. $\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0$ i.e. $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$, $PV^\gamma = \text{cste}$, $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$

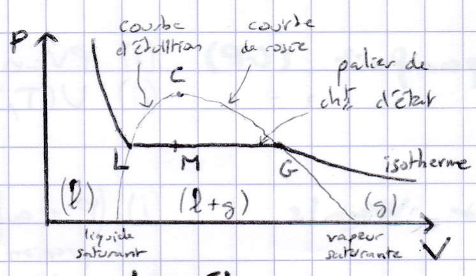
## Changements d'état



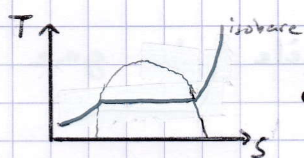

## Diagrammes



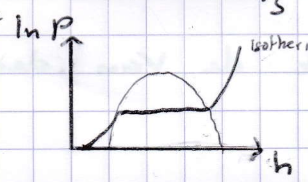

de phases




de Clapeyron




entropique




de Mollier

**Théorème des moments** $x_g = \dfrac{V - V_L}{V_G - V_L} = \dfrac{LH}{LG}$

↳ $x_i = \dfrac{m_i}{m}$ titre massique, $v_i = \dfrac{V_i}{m_i}$ volume massique

Sur un palier de chgt d'état, et par extensivité :

$V = V_g + V_\ell = v_g m_g + v_\ell m_\ell = m\left[v_g x_g + v_\ell (1 - x_g)\right] = V_L + x_g (V_G - V_L)$

**Chaleur latente de changement d'état** $L_{1\to 2}(T)$

| $L_{1\to 2}(T) = H_2(T) - H_1(T)$ où $H_i$ enthalpie du corps pur $i$.

**Sur un palier** $\Delta_{1\to 2} S = \dfrac{L_{1\to 2}}{T}$, $\dfrac{dh}{dx_2} = \ell_{1\to 2}$, $\dfrac{ds}{dx_2} = \dfrac{\ell_{1\to 2}}{T}$

↳ $T, P$ cst ⤳ réversible ⤳ $\Delta H = Q$ par 2ème id. thermo.

$\Delta_{1\to 2} S = S_e + \cancel{S_c}_{rev} = \dfrac{Q_{rev}}{T} = \dfrac{\Delta H}{T} = \dfrac{L_{1\to 2}}{T}$

$h(x_2) = x_1 h_1 + x_2 h_2 = h_1 + x_2 (h_2 - h_1) = h_1 + x_2 \ell_{1\to 2}$

**Sur la courbe d'ébullition** $dh = c\, dT$, $ds = c \dfrac{dT}{T}$

↳ Phase incompressible : $C = C_p = C_v$, loi de Joule

**Machine thermique** $W \rightarrow \boxed{\text{machine}} \xleftarrow{Q_i} T_i$

**Bilans sur une machine cyclique**

| 1. $\Delta U = 0 = W + \sum_i Q_i$

| 2. $\Delta S = 0 = S_c + \sum_i \dfrac{Q_i}{T_i}$ ⤳ Inégalité de Clausius : $\sum_i \dfrac{Q_i}{T_i} \leq 0$

▶ Sur un cycle, $\Delta U, \Delta H, \Delta S = 0$

**Machines thermiques dithermes** moteur, réfrigérateur, pompe à chaleur

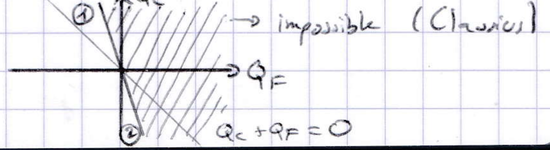
**Rendement** $\dfrac{\text{valorisable}}{\text{coût}}$ e.g. : $\dfrac{-W}{Q_c}$, $\dfrac{Q_F}{W}$, $\dfrac{-Q_c}{W}$

▶ Le rendement idéal / de Carnot s'obtient avec l'égalité dans l'inégalité de Clausius c'est-à-dire pour un fonctionnement réversible

▶ Raisonner qualitativement pour déterminer le signe des $W, Q_i$ algébriques

▶ Si $T_i$ non constant : faire un 1er principe sur les sources.

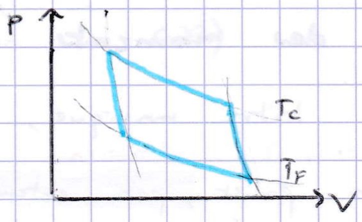
**Diagramme de Raveau**




① : $-W = Q_c + Q_F \geq 0 \Rightarrow$ moteur

② : $W \geq 0 \Rightarrow$ réfrigérateur / pompe à chaleur

## Cycle de Carnot

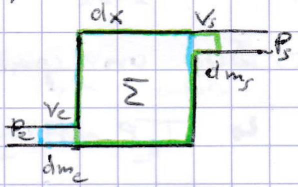



Fonctionnement réversible
- 2 isothermes
- 2 adiabatiques réversibles

▶ Moteur ⟺ ↻ dans le diagramme de Clapeyron

# Fluide en écoulement en régime stationnaire

## Conservation du débit massique $D_m = \frac{dm}{dt}$ , $\frac{dD_m}{dx} = 0$




↳ 1. On se ramène au système $S$ fermé tel que
- $S(t) = \{\Sigma ; dm_e\}$ avec $dm_e$ : masse entrant pdt $dt$
- $S(t+dt) = \{\Sigma ; dm_s\}$ avec $dm_s$ : masse sortant pdt $dt$

2. Par conservation de la matière, dans l'hypothèse d'un régime stationnaire : $m_{S(t)} = m_\Sigma(\cancel{t}) + dm_e = m_{S(t+dt)} = m_\Sigma(\cancel{t+dt}) + dm_s$

Donc $dm_e = dm_s$, d'où un débit massique constant.

## 1er principe généralisé aux fluides en écoulement $\Delta(h+e_m) = w_u + q$

↳ 3. En appliquant le 1er principe à $S$ entre $t$ et $t+dt$, toujours dans l'hypothèse d'un régime stationnaire

$$d(U+E_m) = \delta W_u + \delta W_{pe} + \delta W_{ps} + \delta Q$$

$$dU = \left[U_\Sigma(\cancel{t+dt}) + dm\, u_s\right] - \left[U_\Sigma(\cancel{t}) + dm\, u_e\right] = dm\,(u_s - u_e)$$

$$dE_m = \left[E_{m\Sigma}(\cancel{t+dt}) + dm\, e_s\right] - \left[E_{m\Sigma}(\cancel{t}) + dm\, e_e\right] = dm\,(e_s - e_e)$$

$$\delta W_{pe} = -\int_{v_e dm}^{0} P_e\, dV = P_e v_e\, dm \quad , \quad \delta W_{ps} = -\int_0^{v_s dm} P_s\, dV = -P_s v_s\, dm$$

Donc $(u_s + P_s v_s + e_s) - (u_e - P_e v_e + e_e) = \delta w_u + \delta q$.

Donc $\Delta(h+e) = w_u + q$

## 2nd principe généralisé aux fluides en écoulement $\Delta s = s_e + s_c$

↳ 4. En appliquant le 2nd principe à $S$ entre $t$ et $t+dt$, toujours dans l'hypothèse d'un régime stationnaire :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \left[S_\Sigma(\cancel{t+dt}) + dm\, s_s\right] - \left[S_\Sigma(\cancel{t}) + dm\, s_e\right] = dm\,(s_s - s_e)$$

Donc $\Delta s = s_e + s_c$