
Thermodynamique

C. Lacpatia

Aug 03, 2023

CONTENTS

1	Description d'un système thermodynamique	1
1.1	Comprendre le contexte	1
1.2	S'entraîner	21
2	Premier principe	33
2.1	Comprendre le contexte	34
2.2	S'entraîner	40
3	Second principe	51
3.1	Connaître le contexte	51
3.2	S'entraîner	58
4	Machines thermiques	65
4.1	Comprendre le contexte	65
4.2	S'entraîner	70

DESCRIPTION D'UN SYSTÈME THERMODYNAMIQUE

1.1: Compétences

- Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité.
- Connaître quelques ordres de grandeurs du libre parcours moyen.
- Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne
- Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.
- Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.
- Dédire une température d'une condition d'équilibre.
- Connaître quelques ordres de grandeurs de volumes molaires ou massiques dans des conditions usuelles de pression et de température.
- Connaître et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.
- Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température.
- Savoir que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.
- Savoir que l'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de la température.
- Comparer le comportement d'un gaz réel au comportement d'un gaz parfait.
- Analyser un diagramme (P,T)
- Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
- Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v)
- Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v)
- Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.

1.1 Comprendre le contexte

1.1.1 Système thermodynamique

Important 1.1

Système thermodynamique

Un système thermodynamique est une portion de l'univers que l'on isole par la pensée du reste de l'univers baptisé alors milieu extérieur. Il comporte en général un grand nombre de particules.

Important 1.2

Typologie des systèmes

On distingue trois types de systèmes suivant les échanges qu'il peut faire avec le milieu extérieur:

- Un système **ouvert** est un système qui peut échanger de la matière ET de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Un système **fermé** est un système qui peut échanger uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Un système **isolé** est un système qui n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.

1.1.2 Echelles d'étude

1.1.2.1 Echelles de description d'un système (en ligne)

1.1.3 Variables d'état et variables microscopiques

*Pour étudier un système physique, on doit définir des grandeurs permettant de le décrire. Comme on peut travailler à plusieurs échelles, on définira des grandeurs différentes suivant l'échelle d'analyse. A l'échelle microscopique, les grandeurs utilisées donneront lieu à des études **statistiques** tandis qu'aux échelles méso et macroscopique, on utilisera des grandeurs appelées **variables d'état**. Comme nous le verrons par la suite, on peut en général relier les grandeurs microscopiques aux grandeurs macroscopiques.*

1.1.3.1 Microétat

Important 1.3

Etat d'une particule

A un instant t , on peut définir l'état d'une particule par différentes caractéristiques (qui sont microscopiques !): sa vitesse (3 coordonnées), sa position (3 coordonnées) et possiblement sa forme (vibration, rotation...) si la particule n'est pas un simple atome (on ne s'intéresse pas ici à des phénomènes nucléaires).

On ne peut décrire de manière exhaustive un microétat (on rappelle qu'une mole de gaz contient... 10^{23} molécules/atomes...). On peut par contre décrire la **statistique** des différentes grandeurs associées à chaque particules. Par exemple $n(v_x)$ donne le nombre de particules par unité de volume dont la composante de vitesse suivant x vaut v_x .

Important 1.4

Vitesse quadratique moyenne

On définit la vitesse quadratique moyenne comme la racine carrée de la moyenne de la statistique des vitesses (en norme) au carré.

$$u = \sqrt{\overline{v^2}}$$
$$= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} v_i^2}$$

où v_i est la vitesse de la particule i .

1.1.3.2 Echelle macroscopique: Variables d'état

Important 1.5

Variables d'état

Les variables d'état sont des grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état du système à un instant donné à l'échelle macroscopique.

1.1.3.3 Typologie des grandeurs

Important 1.6

Grandeurs extensives et intensives

- Un grandeur est dite **extensive** si sa valeur considérée pour une portion de volume V d'un système homogène est proportionnelle à V .
- Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur considérée pour une portion de volume V d'un système homogène est indépendante de V .

Important 1.7

Grandeurs molaires et massiques

- Pour une grandeur C extensive, on définit une grandeur dite **molaire**, c'est-à-dire rapportée à une mole. On la note par convention C_m .
- Pour une grandeur C extensive, on définit une grandeur dite **massique**, c'est-à-dire rapportée à une masse de 1kg. On le note par convention c (minuscule).

1.1.3.4 Equilibre thermodynamique

1.1.3.4.1 Equilibre thermodynamique

Important 1.8

Equilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique s'il est à la fois à l'équilibre mécanique (macroscopique), thermique et chimique.

Dans un état d'équilibre, les variables d'état sont indépendantes du temps. Il n'y a alors pas de mouvement macroscopique interne (déformation mécanique du système) ni de mouvement macroscopique global accéléré.

1.1.3.4.2 Equation d'état

Important 1.9

Equation d'état

Dans un état d'équilibre, le nombre de variable d'état **indépendantes**, c'est-à-dire qu'on peut faire varier de manière séparées expérimentalement, est inférieure au nombre de variables d'état total.

A un modèle de système donnée, on associe une **équation d'état** qui relie les variables d'état du système.

1.1.3.5 Variables extensives

Le volume, la quantité de matière, la masse, l'entropie, l'énergie totale et l'énergie interne (on reviendra sur ces grandeurs par la suite) sont toutes des grandeurs extensives.

1.1.3.5.1 Energie

Energie interne (en ligne)

Important 1.10

Energie interne Le premier principe - que nous verrons par la suite - définit une grandeur appelée énergie interne U qui est une **grandeur d'état extensive**.

Autres grandeurs énergétiques

On définit plusieurs autres grandeurs énergétiques (qui ont la dimension d'une énergie) à partir de l'énergie interne. Leur intérêt sera précisé par la suite. On peut déjà expliquer que leur introduction permettra de simplifier l'écriture du théorème énergétique (le premier principe) comme le passage de l'énergie cinétique à l'énergie mécanique modifie et simplifie l'écriture du théorème énergétique en mécanique (passage du TEC au TEM).

Toutes les grandeurs proposées ici sont des **fonctions d'état extensives**.

Important 1.11

Enthalpie

On définit l'enthalpie H par $H = U + PV$.

Comme on le verra, l'enthalpie simplifie le premier principe pour des transformations à pression constante.

Dérivées partielles et capacités thermiques.

Important 1.12

Capacités thermiques

On définit aussi quelques caractéristiques particulières associées à l'énergie:

- la **capacité thermique à volume constant**: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$. Elle correspond à l'énergie qu'il faut apporter pour augmenter la température de 1K à volume constant. On lui associe la capacité thermique molaire/massique qui a l'avantage de ne pas dépendre de la taille du système.
- la **capacité thermique à pression constant**: $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$. Elle correspond à l'énergie qu'il faut apporter pour augmenter la température de 1K à pression constante. On lui associe la capacité thermique molaire/massique qui a l'avantage de ne pas dépendre de la taille du système.

1.1.3.5.2 Entropie

Important 1.13

Propriétés

L'entropie S d'un système est **une fonction d'état**. Elle est **extensive**.

En tant que fonction d'état, cela signifie que sa variation dans une transformation ne dépend pas du chemin mais des états initiaux et finaux ET que l'on peut l'exprimer comme une fonction d'autres variables d'état.

1.1.3.6 Grandeurs intensives

1.1.3.6.1 Température

Définition

Important 1.14

Température (thermodynamique)

Soit un système dont l'entropie est notée S , l'énergie interne U et le volume V . On définit la température du système par la grandeur:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

Température cinétique

Important 1.15

Température (cinétique) - Admis

L'énergie cinétique moyenne de translation des particules d'un gaz s'écrit en fonction de la température sous la forme:

$$\overline{E_c} = \frac{3}{2} k_B T$$

On parle pour interpréter cette température de "température cinétique".

k_B est la constante de Boltzmann.

Propriétés et mesures (en ligne)

Température absolue (en ligne)

Important 1.16

Température absolue

On définit la température absolue à partir d'un point de référence $T_R = 273,16\text{K}$ au point triple de l'eau et telle que $T = 0$ quand pour un gaz, $PV_{P=0} = 0$. La température T "absolue" est alors définie comme la limite du produit $\frac{PV}{nR}$ lorsque P tend vers 0 pour un gaz.

1.1.3.6.2 Pression

Définition

- *Rappel : Définition empirique : On rappelle qu'on peut définir la pression de manière empirique comme la force surfacique exercée par le fluide normalement à la surface de contact. $d\vec{F} = P d\vec{S}$*
- *Rappel : Origine microscopique : On rappelle que la pression peut-être vue comme un transfert de quantité de mouvement par unité de surface et de temps normalement à la surface de contact (on parlera de flux).*

Comme on l'a déjà précisé, cette interprétation sera surtout utilisée pour exprimer la pression d'un fluide sur une paroi. On parle de **pression cinétique**. On peut calculer la force moyenne exercée par une particule sur la paroi puis sommer les forces exercées par l'ensemble des particules qui heurtent la paroi par unité de temps. Un tel calcul sera réalisé dans le cadre de l'étude de la pression cinétique d'un gaz parfait.

Important 1.17

Pression thermodynamique

Soit un système dont l'entropie est notée S , l'énergie interne U et le volume V . On définit la pression du système par la grandeur:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

1.1.4 Systèmes thermodynamiques usuels

Nous allons étudier deux types de systèmes :

- les gaz, et notamment la modèle du gaz parfait
- les phases condensées peu compressibles et peu dilatables qui permettront de décrire la plupart des liquides et des solides.

1.1.4.1 Etude des gaz

1.1.4.1.1 Etude empirique des gaz

En général l'étude empirique des gaz se fait par le contrôle de deux paramètres (température et volume par exemple) et par la mesure du troisième. On cherche alors à modéliser la relation (P, V, T) par une équation d'état et à l'interpréter physique (notamment à l'échelle microscopique).

Gaz parfait

1.2: Note:

Approche empirique

Un gaz parfait n'a aujourd'hui de définition rigoureuse que si l'on considère ses aspects cinétiques et donc microscopiques. A l'échelle macroscopique, on ne peut définir un gaz parfait que par son comportement: il suit la loi de Boyle-Mariotte qu'on peut réécrire, la définition de la température absolue aidant: $PV = nRT$

Important 1.18

Mélange de gaz parfaits - Pression partielle

Quand plusieurs gaz parfaits sont mélangés et à l'équilibre, on définit la pression partielle des gaz comme la pression qu'il auraient s'ils étaient seuls dans l'enceinte.

- Dans un mélange de gaz parfaits, la pression partielle P_r du gaz est reliée à la température et au volume du système par l'équation d'état des gaz parfait $P_r V = n_r R T$.
- La pression totale est la somme des pressions partielles de chaque gaz.

1.1.4.1.2 Etude des gaz: Approche microscopique

Théorie cinétique des gaz

Nous allons étudier les gaz par leur comportement à l'échelle microscopique. Cela permettra d'expliquer par des phénomènes microscopiques l'équation d'état des gaz parfait. Pour faire cette étude, nous devons distinguer deux types d'hypothèses: les premières sont générales à la théorie cinétique des gaz et les secondes sont propres à l'étude d'un gaz parfait.

Important 1.19

Hypothèse de la théorie cinétique des gaz.

- Le gaz est à l'équilibre thermodynamique: la répartition des grandeurs macroscopiques extensives est donc homogène et constante dans tout le gaz.
- Il y a à l'échelle microscopique un chaos moléculaire c'est-à-dire que les molécules ont un mouvement incessant et désordonné: il est sans cesse modifié par des chocs avec d'autres molécules. Les vitesses et positions sont alors distribuées aléatoirement.

Modèle du gaz parfait monoatomique

A l'échelle microscopique, le modèle du gaz parfait monoatomique est décrit par trois hypothèses.

Important 1.20

Modèle du gaz parfait monoatomique

- Dans un gaz parfait, **les seuls interactions qui existent sont des forces de contact au moment des chocs**, soit entre particules, soit entre une particule et la paroi. Les interactions à longues distances, notamment entre particules sont négligées.
- On suppose de plus que **les chocs sont tous élastiques**, c'est-à-dire que l'énergie cinétique des deux particules qui s'entrechoquent ou du système {particule+paroi} est conservée au cours du mouvement.
- Dans le cadre d'un gaz parfait monoatomique, les particules peuvent être assimilées à des **particules ponctuelles**.

Calcul de la pression cinétique

Ce calcul est à savoir faire par coeur.

1.3: Exercice

On s'intéresse à un élément de surface orienté vers l'extérieur de l'enceinte. Pour plus de simplicité, nous définissons un repère cartésien où l'axe Ox est suivant la normale à la paroi orienté vers l'extérieur ($d\vec{S} = dS\vec{e}_x = dydz\vec{e}_x$).

On va travailler sous le modèle du choc simplifié (modèle de Krönig, 1856). Dans ce cadre, on suppose que:

- toutes les particules (identiques) ont en module la même vitesse v .
- chaque particule ne peut se déplacer que suivant une seule des trois directions Ox, Oy, Oz (dans les deux sens).

On peut obtenir l'expression de la pression cinétique sans ces hypothèses mais une telle démonstration n'est plus dans le cadre du programme.

1. Que vaut la vitesse quadratique?
2. Dédurre des hypothèses précédentes le nombre de particules par unité de volume qui possèdent la vitesse $+v\vec{e}_x$.
3. On considère une particule heurtant la paroi entre t et $t+dt$. Relier la variation $d\vec{p}_1$ de quantité de mouvement de la particule entre t et $t+dt$ à la force moyenne exercée par la particule sur la paroi entre t et $t+dt$. En déduire l'expression de la pression cinétique en fonction de $d\vec{p}_1$, du nombre dN_{choc} de particules qui heurtent la paroi dS entre t et $t+dt$ et de la surface dS .
4. Exprimer $d\vec{p}_1$ en fonction de la masse de la particule et de sa vitesse v .
5. Déterminer le volume dans lequel doivent se trouver les particules à l'instant t pour qu'elles heurtent la paroi dS entre t et $t+dt$. En déduire dN_{choc} .
6. En déduire que la pression cinétique s'exprime comme $P = \frac{N}{3V}mu^2$

1.4: Méthode

Pression et force moyenne Le principe fondamentale de la dynamique appliqué à la particule dans le référentiel de la paroi supposé galiléen s'écrit: $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}_{paroi \rightarrow particule} = -\vec{F}_{particule \rightarrow paroi}$. Il

vient le calcul de la force moyenne:

$$\begin{aligned}
 \langle F_{particule \rightarrow paroi} \rangle &= \frac{1}{dt} \int_t^{t+dt} F_{particule \rightarrow paroi}(t) dt \\
 &= -\frac{1}{dt} \int_t^{t+dt} \frac{d\vec{p}}{dt} dt \\
 &= -\frac{1}{dt} \int_{\vec{p}(t)}^{\vec{p}(t+dt)} d\vec{p} \\
 &= -\frac{1}{dt} d\vec{p}_1
 \end{aligned}$$

La force exercée par l'ensemble du gaz s'écrit évidemment $\langle d\vec{F}_{gaz \rightarrow paroi} \rangle = dN_{choc} \langle \vec{F}_{gaz \rightarrow particule} \rangle$ soit une pression cinétique:

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{\langle d\vec{F}_{gaz \rightarrow paroi} \rangle \cdot \vec{e}_x}{dS} \\
 &= -\frac{dN_{choc}}{dt dS} d\vec{p}_1 \cdot \vec{e}_x
 \end{aligned}$$

Variation de quantité de mouvement Remarquons que pour heurter la paroi, la particule doit nécessairement se diriger suivant $+\vec{e}_x$. Avec les hypothèses simplifiées, elle aura donc une vitesse $+v\vec{e}_x$ avant le choc et une vitesse $-v\vec{e}_x$ après le choc.

$$\begin{aligned}
 d\vec{p}_1 &= \vec{p}(t+dt) - \vec{p}(t) \\
 &= -2mv\vec{e}_x
 \end{aligned}$$

Dénombrement des particules On veut déterminer dN_{choc} . Pour venir taper la surface dS entre t et $t+dt$, les particules, sous l'hypothèse du choc simplifié doivent satisfaire les conditions suivantes:

- avoir à l'instant t la vitesse $\vec{v} = +v\vec{e}_x$
- se trouver dans le cylindre de base dS (sinon elle taperait à côté)
- être à une distance de la paroi inférieure à vdt (sinon, elle n'atteindrait pas la paroi avant $t+dt$)

Les deux dernières conditions impliquent toutes les particules qui se situent dans le cylindre de hauteur vdt appuyé sur la base dS et seulement ces particules viendront heurter la paroi entre t et $t+dt$. A l'équilibre, les grandeurs sont homogènes, et le nombre total de particules contenues dans ce volume s'obtient par une règle de trois (on note N_V le nombre de particules par unités de volume du gaz): $dN_{cylindre} = N_V d\tau_{cylindre} = \frac{N}{V} vdt dS$

La première condition, associée à l'isotropie implique que seules 1/6 de ces particules vont venir heurter la paroi: $dN_{choc} = \frac{N}{6V} vdt dS = \frac{N}{6V} udt dS$

Calcul de la pression cinétique: Il vient: $P = \frac{N}{6V} udt dS \frac{2mu}{dt dS} = \frac{N}{3V} mu^2$

Equation d'état des gaz parfait

Important 1.21

Pression cinétique

Sous les hypothèses de la théorie cinétique et du gaz parfait, la pression cinétique est reliée à la vitesse quadratique moyenne:

$$P = \frac{N}{3V} m u^2$$

Rappel : Température cinétique : On rappelle que la vitesse quadratique moyenne est reliée à la température par $\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m u^2$.

Important 1.22

Equation d'état des gaz parfait.

L'équation d'état d'un gaz parfait monoatomique est: $PV = N k_B T = n R T$. Elle se démontre à partir de l'expression de la pression cinétique et de la température cinétique.

1.1.4.1.3 Equation énergétique

Energie interne des gaz parfaits: Première loi de Joule

Important 1.23

Première loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait **ne dépend que de la température**: $U(T, V) = U(T)$. Sa différentielle s'écrit: $dU = C_V(T) dT$.

Dans la majorité des cas étudiés, on peut considérer que la capacité thermique à volume constant ne dépend pas de T sur de grandes gammes de températures, de sorte que la variation d'énergie interne sur une transformation finie s'écrit $\Delta U = C_V \Delta T$.

Enthalpie des gaz parfaits: Deuxième loi de Joule

Important 1.24

Deuxième loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait **ne dépend que de la température**: $H(T, P) = H(T)$. Sa différentielle s'écrit: $dH = C_P(T) dT$.

Dans la majorité des cas étudiés, on peut considérer que la capacité thermique à pression constante ne dépend pas de T sur de grandes gammes de températures, de sorte que la variation d'énergie interne sur une transformation finie s'écrit $\Delta H = C_P \Delta T$.

Relation de Mayer et coefficient gamma

Important 1.25

Relation de Mayer

Pour un gaz parfait: $C_P - C_V = nR$

1.5: Démonstration

La première loi de Joule donne l'expression de $\Delta U = C_V \Delta T$. La variation d'enthalpie s'écrit donc:
 $\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = (C_V + nR)\Delta T$ donc $C_P = C_V + nR$

Important 1.26

Coefficient gamma.

On définit le coefficient gamma γ d'un gaz parfait par le rapport $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$. Il dépend du type de gaz mais pas de la quantité de gaz. Il est nécessairement supérieur à 1.

Important 1.27

Coefficient gamma et capacités thermiques

En général, la seule donnée du coefficient gamma suffit à caractériser un gaz parfait (en plus de préciser qu'il s'agit d'un gaz parfait) d'un point de vue énergétique. En effet, avec la relation de Mayer, on a deux relations, faisant intervenir les capacités thermiques, on peut donc les exprimer en fonction du coefficient gamma et du nombre de mole.

On s'entraînera à montrer les expressions suivantes (utilisables directement):

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

Cas du gaz parfait monoatomique

Important 1.28

Energie interne d'un gaz parfait monoatomique

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est $U = \frac{3}{2}nRT$. Sa capacité thermique à volume constant est donc $C_V = \frac{3}{2}nR$ et sa capacité thermique à pression constante est $\frac{5}{2}nR$.

Le coefficient gamma d'un gaz parfait monoatomique est donc $\gamma = \frac{5}{3}$.

1.6: Justification

On rappelle que l'énergie interne est la somme de toutes les composantes "microscopiques" de l'énergie. On distingue l'énergie associée à la translation des molécules, à leur vibration, à leur rotation et enfin l'énergie potentielle d'interaction.

Dans le cas d'un gaz parfait, l'énergie potentielle d'interaction est nulle puisqu'on néglige les interactions à longues distances.

De plus, il n'y a ni vibration, ni rotation pour des atomes (assimilables à des points matériels). La

seule compose restante est donc l'énergie cinétique de translation.
 On a vu que cette dernière valait en moyenne $\overline{E_C} = \frac{3}{2}k_B T$ soit une énergie cinétique totale pour N particule: $E_C = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$.

1.1.4.2 Phases condensées

Les phases condensées sont les phases non liquides et solides. Elles sont en général très peu compressibles, de sorte qu'on puisse considérer que leur volume (système fermé) et leur masse volumique ne varie pas.

1.1.4.2.1 Cas des fluides incompressibles indilatable

- Un liquide est dit incompressible si son volume ne varie pas, quelque soit les changements de pression qu'il subit.
- Un liquide est dit indilatable si son volume ne varie pas, quelque soit les changements de température qu'il subit.

Important 1.29

Energie interne et enthalpie d'un fluide incompressible et indilatable.

L'énergie interne et l'enthalpie d'un fluide incompressible ne varient qu'avec la température (puisque le volume ne varie pas et que la pression n'a pas d'effets important sur le volume).

$$\Delta U \approx C_V \Delta T$$

$$\Delta H \approx C_P \Delta T$$

On considérera que la variation du produit PV étant négligeable, la variation d'enthalpie et d'énergie interne est alors identique, soit $C_V \approx C_P$ (qu'on notera souvent C et qu'on appellera capacité thermique sans précision).

Important 1.30

Capacité thermique massique de l'eau

La capacité thermique de l'eau liquide est $4.18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 1 \text{ kcal.kg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1.1.4.2.2 Solides

Important 1.31

Energie et enthalpie des solides

Comme pour les liquides incompressibles, on peut négliger les variations de volumes et du produit PV de sorte que la variation d'énergie interne et d'enthalpie seront à peu près égale et ne dépendront que de la variation de température.

$$\Delta U \approx C_V \Delta T$$

$$\Delta H \approx C_P \Delta T$$

A nouveau $C_V \approx C_P \approx C$.

1.1.5 Equilibres diphasés

Jusqu'à présent, nous avons toujours supposé que les différents corps étudiés restaient sous la même phase au cours de la transformation. Ceci n'est pas toujours vérifié et on peut même chercher à vaporiser un gaz (climatisation des terrasses) ou à le liquéfier pour diverses utilisations (transport, refroidissement...). Nous nous proposons ici d'étudier le comportement d'un corps pur lors d'un changement de phase. En première année, nous nous intéressons simplement aux changements de phase d'un **corps pur** ou à la coexistence de plusieurs phases d'un même corps (corps pur).

1.1.5.1 Différentes phases et transitions

1.1.5.1.1 Phases: Définitions

Important 1.32

Phase

Une phase est un système (ou un sous-système) dans lequel les paramètres intensifs sont continus. À l'équilibre ces paramètres sont uniformes.

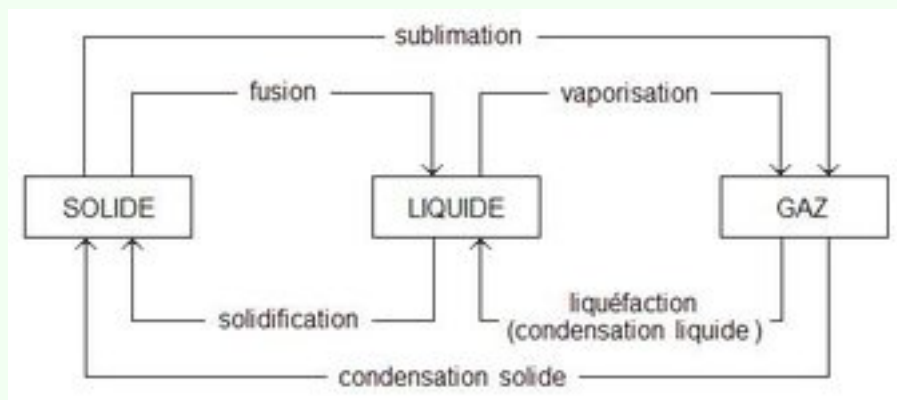
Un système composé d'une phase est appelé système monophasé.

1.1.5.1.2 Transitions de phases

Important 1.33

Transitions des phases

Les différents noms des changements d'état sont à connaître.



1.1.5.2 Equilibres monophasés et diphasés

On peut représenter sur un diagramme (T,P) les zones où peuvent exister de manière stable les différentes phases d'un même corps pur. En réalisant l'étude expérimentale complète des états possibles, on peut déjà faire quelques observations qui vont se retrouver sur le diagramme. Ces observations expérimentales sont à connaître.

1.1.5.3 Fractions molaires et massiques

Dans toute cette partie, nous n'étudierons que la transition liquide-vapeur. La plupart des résultats donnés peuvent néanmoins se transposer facilement aux autres transitions.

Notation: Dans la suite, on notera avec un indice l les grandeurs liées au liquide et avec un indice g les grandeurs liées au gaz.

Important 1.34

Définition : Fraction massique et molaire

Dans un système où deux phases liquide et gaz coexistent, on définit la fraction molaire X_{ml} de la phase liquide par la grandeur: $X_{ml} = \frac{n_l}{n_T}$ où n_l est la quantité de matière de la phase liquide et n_T la quantité de matière totale.

Dans un système où deux phases liquide et gaz coexistent, on définit la fraction massique x_l de la phase liquide par la grandeur: $x_l = \frac{m_l}{m_T}$ où m_l est la masse de la phase liquide et m_T la masse totale.

On définira bien entendu les mêmes grandeurs pour la phase gazeuse.

1.7: Utilisation des grandeurs massiques et molaires

Soit une grandeur extensive Y du système diphasé. On a les relations suivantes:

$$y = x_l y_l + x_g y_g$$

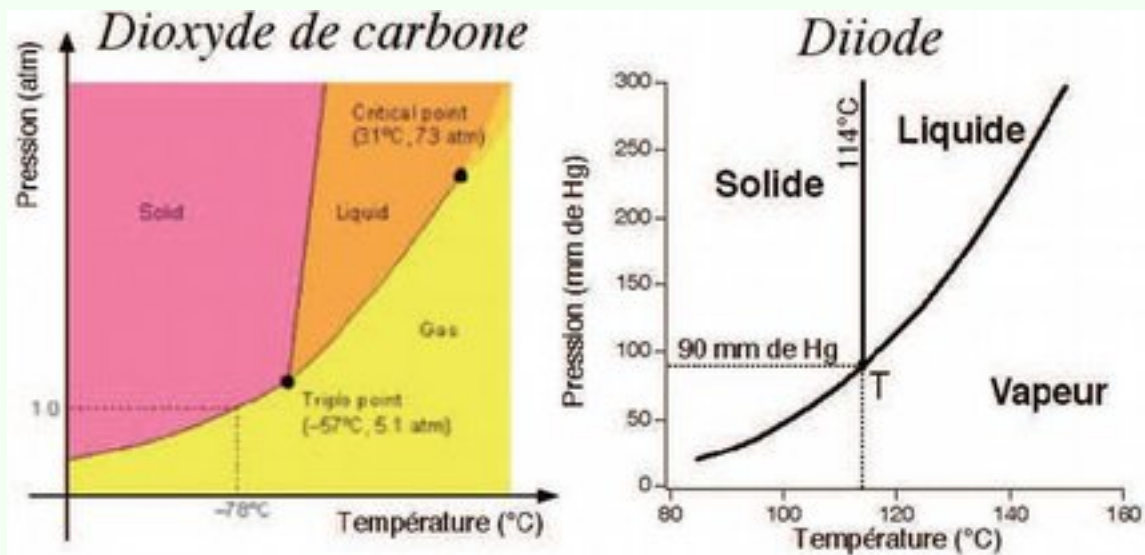
$$Y_m = X_{ml} Y_{ml} + X_{mg} Y_{mg}$$

où y_l et y_g sont respectivement les grandeurs massiques de la phase liquide et gazeuse seule aux mêmes conditions de pression et température et Y_{ml} et Y_{mg} les grandeurs molaires de la phase liquide et gazeuse seule aux mêmes conditions de pression et température.

1.1.5.3.1 Diagramme (T,P)

Important 1.35

Diagramme (T,P)



- Observations générales
 - Observation 1: L'existence stable des différentes phases dépend des données de température et de pression du système. Pour un couple (T,P), il n'existe qu'une seule configuration (1, 2 ou 3 phases données) pouvant exister de manière stable.
 - Observation 2: L'existence stable d'un système monophasé n'impose aucune relation entre température et pression: les zones d'existence seront donc des surfaces sur le diagramme.
 - Observation 3: La coexistence de deux phases à l'équilibre **impose une relation entre la température et la pression**. Autrement dit, si on impose la température (réciproquement la pression) d'un mélange de 2 phases données, on impose alors la pression (réciproquement la température): les zones de coexistence de 2 phases seront donc des courbes sur le diagramme. Ces courbes sont appelées courbe de changement d'état.
 - * Conséquence : une transformation où coexistent deux phases d'un même corps *pur*, si elle est isobare sera aussi isotherme.
 - * Conséquence : une transformation où coexistent deux phases d'un même corps *pur*, si elle est isotherme sera aussi isobare.
 - Observation 4: La coexistence des trois phases d'un même corps pur ne peut exister que pour un couple de température et pression. Le point ainsi défini sur le diagramme est appelé **point triple**. Ses coordonnées varient suivant le corps considérés. (Ce point peut ne pas exister: c'est le cas de l'Hélium)
 - Observation 5: Pour des températures et pressions suffisamment élevées, le passage de l'état liquide à l'état gazeux et inversement s'effectue de manière continue, c'est-à-dire qu'on observera pas deux phases distinctes séparées par un ménisque lors de la transformation. Le point dont les coordonnées terminent la courbe de changement d'état liquide-vapeur est appelé **point critique**. On parle généralement de fluide hypercritique pour désigner l'état au-delà du point critique car liquide et gaz sont alors indiscernables.

1.8: Tracé un diagramme (T,P)

- Place des phases: Le placement des phases s'obtient par un raisonnement simple: à pression constante, l'augmentation de température entraîne le passage vers des phases présentant moins de cohésion.
- Nom des courbes: En général, on parle de courbe de sublimation, de saturation (ou de vaporisation) et de solidification (ou de liquéfaction).
- Frontière liquide-vapeur: Elle est toujours croissante car le gaz est moins dense que le liquide, on l'appelle **courbe de saturation**. On appelle la pression $P_{sat}(T)$ où coexistent gaz et liquide à une température

donnée **pression de vapeur saturante**. Il existe certaines expressions de la fonction $P_{sat}(T)$ pour certains corps et certaines gammes de température (ex: formule de Duperray pour l'eau). Aucune n'est à connaître. La frontière liquide-vapeur est bornée en bas par le point triple et en haut, elle est bornée par le point critique.

- Frontière solide-liquide: Elle est beaucoup plus pentue. Pour la plupart des corps, elle est croissante: cela veut dire qu'en comprimant le corps (en diminuant son volume), il se solidifie: **le solide est ainsi en général plus dense que le liquide**. Deux corps en particulier font **exception: l'eau** et le bismuth. Pour *ces deux corps* (page ??), la frontière est décroissante et on fait fondre le solide quand on compresse: **le solide est donc moins dense que le liquide pour l'eau**. Les liaisons hydrogène expliquent en grande partie ce phénomène pour l'eau. La frontière n'a pas de limite supérieure connue mais possède une limite inférieure: le point triple.
- Frontière solide-gaz: Elle est aussi croissante (le gaz est moins dense que le solide). Elle possède une limite supérieure: le point triple. Cette frontière peut être en réalité un ensemble de frontière successive quand le corps possède plusieurs variétés allotropiques solides. Sauf indication, on pourra tracer une courbe simple.

1.1.5.3.2 Diagramme de Clapeyron

Important 1.36

Diagramme de Clapeyron

- Un **diagramme de Clapeyron** est un diagramme où l'on représente la pression du système en fonction du volume massique total du système.
- Une **isotherme d'Andrews** correspond au tracé d'une transformation isotherme d'un corps pur donné sur un diagramme de Clapeyron.

Important 1.37

Observations Sur une isotherme d'Andrews :

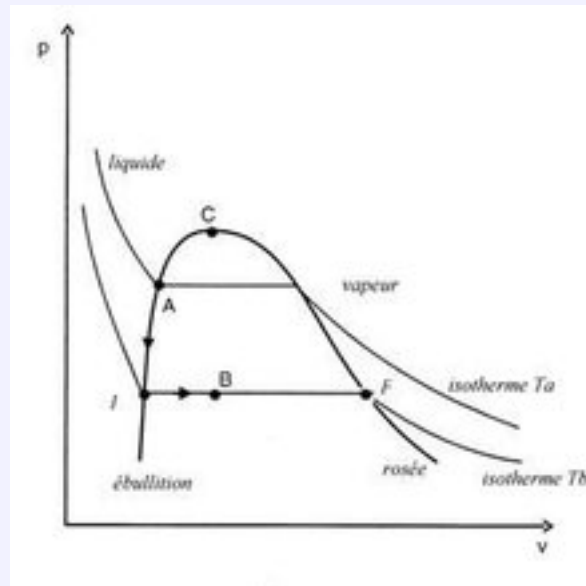
- Quand 2 phases coexistent à température constante, la pression est fixée.
- Mais le volume massique total du système peut encore varier (et donc le volume aussi).
On parle donc de **palier** de changement de phase.

Cas de l'équilibre liquide-vapeur (partie à savoir tracer)

On retiendra qu'on a déjà vu:

- l'existence du point critique
- l'influence du caractère incompressible des liquide sur les isothermes.

1.9: Description du tracé



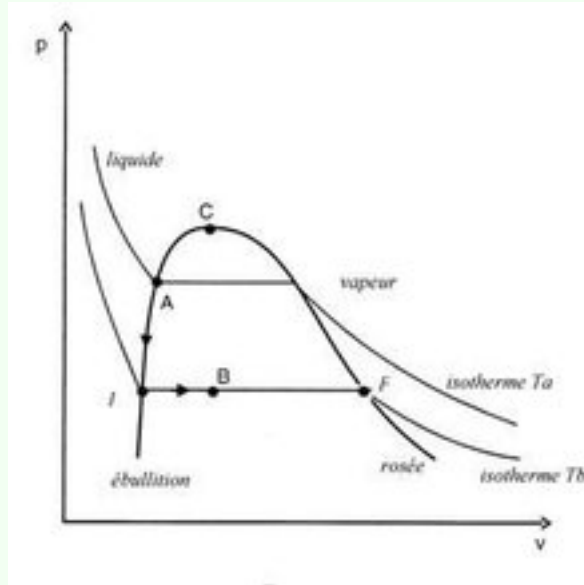
- **Courbes frontières et existence des phases** Aux faibles volumes, on trouve la zone de phase liquide. Aux forts volumes la zone de phase gazeuse. Entre les deux se trouve la zone de coexistence liquide-vapeur. Aux fortes pressions/fortes températures, une zone correspond à un état super-critique.
 - **Courbe d'ébullition:** C'est la courbe qui sépare l'état {liquide seul} de l'état {liquide+gaz}. Elle correspond à l'apparition de la première bulle de gaz dans le liquide. La masse volumique d'un point de la courbe d'ébullition à la température T (point I) correspond à **la masse volumique du liquide** à cette température qu'il soit seul ou en équilibre avec le gaz.
 - **Courbe de rosée:** C'est la courbe qui sépare l'état {gaz seul} de l'état {liquide+gaz}. Elle correspond à l'apparition de la première goutte de liquide dans le gaz. La masse volumique d'un point de la courbe de rosée à la température T (point F) correspond à **la masse volumique du gaz** à cette température qu'il soit seul en équilibre avec le gaz.
 - Les deux courbes se rejoignent au **point critique**. Pour une température supérieure, il n'y a plus de séparation liquide/gaz.
- **Types d'isothermes**
- Isotherme supercritique $T > T_C$: Elles sont toujours décroissantes, sans point où la pente est nulle. On rappelle qu'on ne distingue alors pas de phase gazeuse ou liquide et qu'on parle de phase supercritique.
- Isotherme critique $T = T_C$: Elle passe par le point critique. La courbe a en ce point un point d'inflexion et la pente est nulle.
- Isotherme sous-critique à $T < T_C$: Au dessous de la température critique, l'isotherme d'Andrews passe par un palier à une pression donnée lors de l'équilibre liquide-gaz. Cette pression est appelée pression de vapeur saturante.

Théorème des moments

Important 1.38

Théorème des moments

Soit, sur un diagramme de Clapeyron, un point B du palier à une température T et les points I et F du même palier placés respectivement sur la courbe d'ébullition et la courbe de rosée. On peut alors écrire: $x_l BF = x_g BI$ où BF et BI correspondent aux longueurs des deux segments.



Important 1.39

Démonstration

On a $n_T = n_l + n_g \Rightarrow 1 = x_l + x_g$. De plus: $v = x_l v_l + x_g v_g$ par extensivité du volume. Soit:

$$v = x_l(v_l - v_g) + v_g \Rightarrow x_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} = \frac{MB}{EB}$$

$$v = x_g(v_g - v_l) + v_l \Rightarrow x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} = \frac{ME}{EB}$$

En divisant les deux expressions, on retrouve le théorème des moments.

1.1.5.3.3 Retard au changement d'état: Etat métastable

1.1.5.4 Enthalpie de fusion

1.1.5.4.1 Enthalpie de changement d'état

1.10: Interprétation

- Pour un corps pur pouvant changer d'état, un apport/retrait d'énergie **ne se traduit pas forcément pas un changement de température** : cette énergie peut servir à changer l'état du corps.
- Réciproquement, lors d'un changement d'état, le système peut subir une variation d'énergie uniquement causée par ce changement.

D'une manière générale, quand il se produit un changement d'état du système, l'enthalpie de ce dernier varie (positivement ou négativement).

Important 1.40

Enthalpie massique de changement d'état

On appelle enthalpie massique de changement d'état à la pression P , la variation d'enthalpie Δh du corps pur au cours du changement d'état complet d'un kilogramme du corps pur considéré à la pression donnée.

Elle correspond à la différence d'enthalpie massique entre la phase finale pure et la phase initiale pure dans les mêmes conditions de pression:

$$\Delta h_{ph1 \rightarrow ph2}(T_{sat}) = h_{ph2}(T_{sat}) - h_{ph1}(T_{sat}) \quad (1.1)$$

Attention

Même si on l'appelle "enthalpie", il s'agit bien d'une **variation d'enthalpie**. Sa valeur dépend du corps pur **et de la température**.

Il est important de savoir que l'enthalpie de changement d'état dépend de la température. Il existe certaines lois pour certains corps purs sur certaines gammes de températures mais aucune n'est à connaître.

Note : L'enthalpie de changement d'état tend vers 0 quand on se rapproche du point critique.

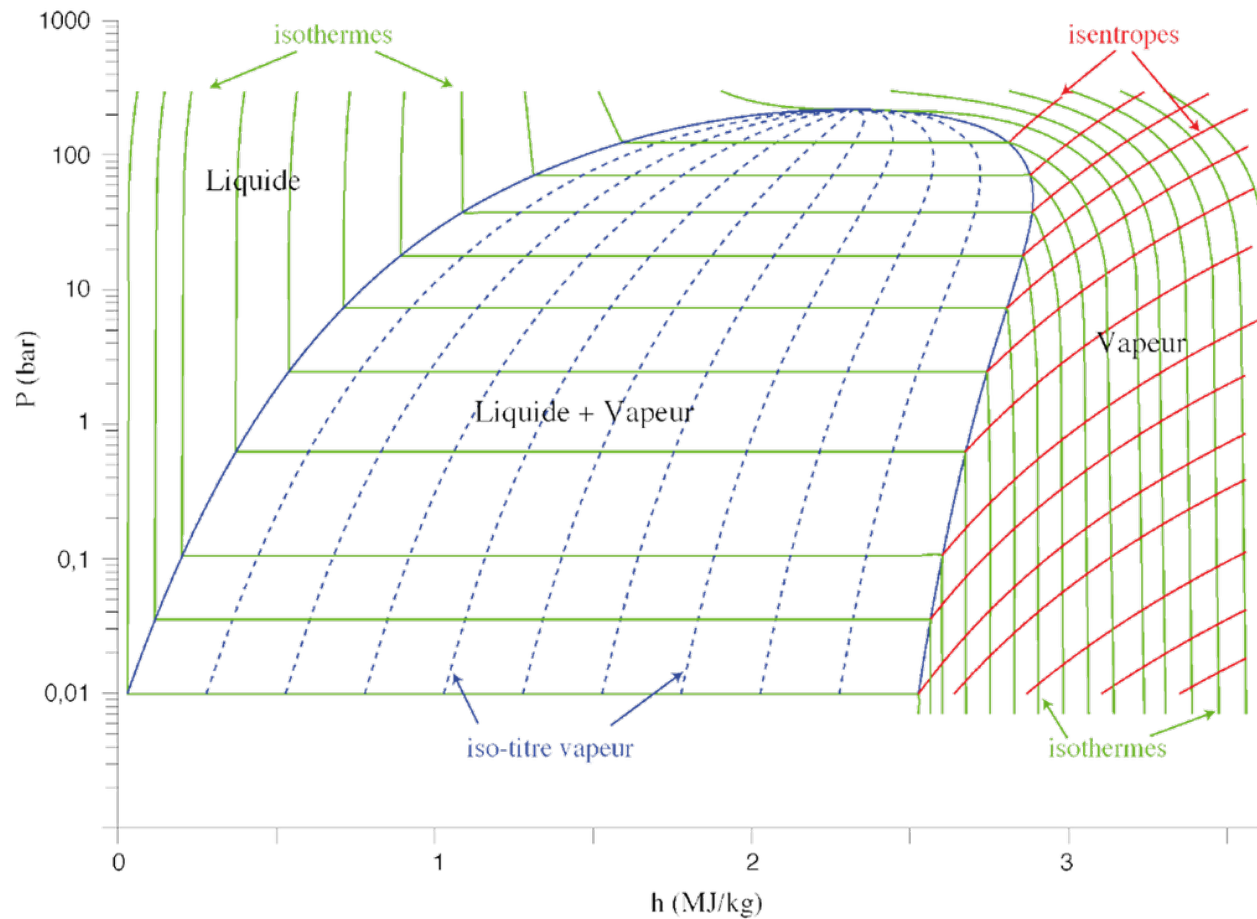
Important 1.41

Signe des enthalpies de changement d'état

Observation: Expérimentalement on observe que, pour tous les corps, il faut fournir de l'énergie au système pour passer du solide au liquide, du solide au gaz et du liquide au gaz. Il vient donc que:

$$\begin{aligned} \Delta h_{\text{vap}} > 0; \Delta h_{\text{fus}} > 0; \Delta h_{\text{sub}} > 0; \Delta h_{\text{liq}} < 0; \Delta h_{\text{sol}} < 0; \Delta h_{\text{cond}} < 0 \end{aligned}$$

1.1.5.4.2 Diagramme p-H



Important 1.42

Diagramme p-H

Comme son nom l'indique, un diagramme p-H est un diagramme où l'on représente la pression en fonction de l'enthalpie. Plusieurs propriétés sont observées.

- Isotherme et isobare: On retrouve que les isothermes sont aussi les isobares **quand le système est diphasé..**
- Isotherme de la phase liquide: En phase liquide (phase condensée), l'enthalpie ne dépend presque que de la température, donc les isothermes sont quasi-verticales.
- Isotherme de la phase gazeuse: En phase gazeuse suffisamment loin de la courbe de rosée, les isothermes sont quasiverticales, ce qui signifie qu'en première approximation, le gaz suit la deuxième loi de Joule.

1.1.5.5 Synthèse dans un diagramme (P,V,T) (en ligne)

1.2 S'entraîner

- exercices-types (Méthodes)
- des activités (Activités) : l'une sur la vitesse quadratique moyenne et l'autre sur l'entropie
- des exercices d'application (Application)
- des exercices d'entraînement (Entrainement)
- des approfondissement (Aller plus loin) : pas pour ce chapitre

1.2.1 Méthodes

1.2.1.1 Variables d'état

1.11: Utilisation des grandeurs intensives

1. On considère un gaz parfait dont l'équation d'état est $PV = nRT$. Réexprimer cette équation avec uniquement des grandeurs intensives en introduisant le volume massique et la masse molaire puis en introduisant le volume molaire.
2. On considère maintenant l'équation d'état d'un gaz de Van der Waals donnée comme $(P - \frac{a^2}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ où V_m est le volume molaire. Etablir l'équation de Van der Waals pour un volume V et un nombre de mole n .

1.12: Energie interne

On considère un gaz non modélisable par le modèle du gaz parfait car les interactions à longue distance entre les particules du gaz ne sont pas négligeable. L'énergie totale se décompose en la partie macroscopique définie comme en mécanique et l'énergie interne. Une modélisation possible dite de Van der Waals consiste à écrire l'énergie interne du gaz à partir de celle du gaz parfait sous la forme $U = U_{GP} - \frac{n^2 a}{V} + U_0$ où U_0 est l'énergie interne aux conditions (T_0, V_0) et U_{GP} l'énergie interne d'un gaz s'il suivait le modèle du gaz parfait dans les mêmes conditions.

Préciser physiquement quel signe attend-on pour a .

1.13: Entropie: Analyse qualitative

On se propose ici de retrouver la monotonie de l'entropie d'un gaz parfait par un raisonnement qualitatif. On considère n moles d'un gaz parfait. *On rappelle que l'entropie est une mesure du désordre.*

- Justifier que l'entropie du gaz va augmenter si l'on augmente la température à volume constant.
- Justifier que l'entropie du gaz va augmenter si l'on augmente le volume à température constante.
- Peut-on prévoir qualitativement l'évolution de l'entropie si l'on augmente le volume et qu'on diminue la température?

On considère un corps pur à une pression P et une température T de changement d'état (ici vaporisation). Il peut alors exister sous sa forme gazeuse ou liquide (P,T) .

- Dans quelle phase l'entropie sera la plus grande?
- Reprendre la question précédente pour les phases solides et liquides d'un corps pur à un couple (P,T) de solidification.

1.14: Calculer une pression

On considère un gaz contenu dans une enceinte fermée sur un côté par un piston de section S et de masse M glissant sans frottement sur les parois de l'enceinte. De l'autre côté du piston se trouve une atmosphère à pression P_0 .

1. Déterminer la pression du gaz à l'équilibre en fonction de M, g, S et P_0 suivant que le piston se trouve sur une face latérale ou sur la face supérieure de l'enceinte.
2. Déterminer le volume de l'enceinte à l'équilibre en supposant que la température du gaz est maintenue à T_0 et que le gaz suit le modèle du gaz parfait.

1.15: Etude d'un gaz

Considérons une mole d'argon ($M = 39,9 \text{ g.mol}^{-1}$) considérée comme un gaz parfait contenu dans un récipient de volume $V = 22.4 \text{ L}$ et à une température $T = 273,15 \text{ K}$.

1. Déterminer la pression du gaz.
2. Déterminer le nombre de particules et la distance moyenne entre deux particules proches.
3. Déterminer l'énergie cinétique moyenne et la vitesse quadratique moyenne des particules.
4. En déduire une estimation du temps entre deux chocs sur une paroi. Commenter le principe de calculer une force "moyenne" pour étudier une force de pression.
5. On définit le **libre parcours moyen** d'une particule comme la distance moyenne que parcourt la particule entre deux chocs. On peut montrer qu'il vaut $l = \frac{1}{\sqrt{2}n^*\pi d^2}$ où d est le diamètre des particules et n^* la concentration en particule.
 1. Reexprimer le libre parcours moyen en fonction de la pression, de la température et de d .
 2. A température ambiante et pression ambiante, le libre parcours moyen est d'environ 100 nm . Représenter qualitativement la trajectoire d'une particule. Commenter.
 3. Estimer le diamètre des particules. Commenter.

1.2.2 Activités

1.2.2.1 Vitesse quadratique moyenne

1.16: Exercice

Un système est isotrope si **aucune direction dans l'espace n'est privilégiée**.

1. La statistique des grandeurs microscopiques est globale au système. Si le système est à l'équilibre, que peut-on dire de la statistique d'une grandeur?
2. Si le système est de plus isotrope, que peut-on dire des statistiques des composantes de vitesse dans les trois directions v_x, v_y et v_z ? Que peut-on aussi dire de leur moyenne?
3. Même question concernant la statistique des carrés des composantes v_x^2, v_y^2 et v_z^2 ? En déduire une relation entre $\overline{v_x^2}$ et u la vitesse quadratique moyenne.
4. Exprimer l'énergie cinétique moyenne par particule liée à la translation des particules. En déduire une utilité de la vitesse quadratique moyenne. On supposera que toutes les particules sont identiques.

Important 1.43

A retenir

- A l'**équilibre**, la distribution statique ne varie pas.
- Sous l'hypothèse d'**isotropie** les vitesses moyennes (et au carré) sont les mêmes dans toutes les directions de l'espace.
- Sous l'hypothèse d'**isotropie**, il vient:

$$\overline{v_z^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}u^2$$

où u est la vitesse quadratique moyenne.

- La vitesse quadratique moyenne est reliée à l'énergie cinétique moyenne des particules:

$$E_c = \frac{1}{2}m_{\text{particule}}u^2$$

1.2.3 Activités : Approche statistique de l'entropie

L'entropie définie par le second principe permet de prévoir le sens des transformations, elle peut se calculer au moyen de diverses expressions. Néanmoins, sa définition, quoique très utile, semble très abstraite et ad hoc. Comment l'interpréter ? Et surtout a-t-elle une signification microscopique ou est-elle une construction mathématique purement abstraite qui cache un aspect plus fondamental de la matière ?

Jusqu'à présent, nous avons dit que nous ne pouvions étudier le comportement de chaque particule du système tant elles sont nombreuses. Néanmoins, les progrès mathématiques permettent une étude globale à l'échelle microscopique: on va faire des statistiques. Les concepts de valeurs moyennes, écart-type, variance... vont intervenir en physique. Boltzmann va ajouter le concept de probabilité et de variabilité pour remonter à la vision macroscopique du système et surtout de l'entropie. C'est pourquoi, on parlera d'**entropie statistique de Boltzmann**.

1.2.3.1 Macroétat et microétat

- *Rappel : Macroétat* - On appelle macro-état d'un système thermodynamique, l'état du système défini par les seules variables macroscopiques du système (par exemple E, V, n).
- *Rappel : Microétat* - On appelle micro-état d'un système thermodynamique, un état du système décrit par les données de toutes les grandeurs microscopiques (vitesses et positions) des particules du système.

Important 1.44

Microétat compatible

- Pour un macro-état observé, les micro-états dont les données sont cohérentes avec le macro-état observé sont dits micro-état compatibles ou accessibles.
- Pour un macro-état \mathcal{E} donné, on notera le nombre de micro-état compatibles $\Omega(\mathcal{E})$.

1.2.3.2 Décompte des microétats

1.17: Exercice

Prenons pour simplifier un gaz composé de 5 particules dans une enceinte rigide et calorifugée. On suppose que l'état de chaque particule du gaz n'est donné que par son énergie (pas sa position ou sa vitesse) qui ne peut prendre que deux valeurs 0 ou E_1 . Nous supposons de plus que l'état macroscopique du système est donné par la donnée de son énergie E totale.

1. Donner l'écriture d'un macro état puis d'un micro-état compatible.
2. On suppose que le système est dans l'état $E = 4E_1$. Recenser tous les micro-état accessibles.
3. Donner l'expression de la fonction $\Omega(E)$ pour chaque valeur possibles de E .

1.2.3.3 Hypothèse microcanonique

Les différents macro-états possibles n'ont pas tous le même nombre de micro-états compatibles. Si l'on attend suffisamment longtemps, on peut supposer qu'on va atteindre un état d'équilibre donc une valeur d'énergie particulière. Quelle valeur sera atteinte ? $E = 3E_1$ ou $E = 2E_1$? On pourrait le penser puisque ces états comptent le plus de micro-états. Cela dit, il faut encore être sûr que chaque micro-état possède la même probabilité d'exister.

C'est pourquoi on doit faire une hypothèse fondamentale pour la physique statistique.

Important 1.45

Système microcanonique

Un système pour lequel l'énergie du macroétat est imposée (système isolé) est appelé distribution microcanonique. Les variables privilégiées seront donc l'énergie E , le volume V et le nombre de mole n (ou le nombre de particules N).

Important 1.46

Hypothèse microcanonique

Dans un système isolé, tous les états microscopiques, ou micro-états, possibles, c'est-à-dire correspondant à un macro-état donné sont équiprobables.

1.2.3.4 Les billes

1.18: Exercice

On suppose un ensemble de N billes situées dans une enceinte rigide et calorifugée. On a séparé l'enceinte en 2 parties de volumes égaux $V/2$. On note le compartiment de gauche 1 et celui de droite 2. On suppose que le macroétat est défini par le nombre de particules N_1 contenues dans le compartiment 1 (on peut imaginer que ce sont des billes suffisamment grandes pour qu'on puisse les compter par chronophotographie). La fonction de partition sera donc exprimée en fonction de N et N_1 .

1. Déterminer la fonction $\Omega(N, N_1)$. La représenter.
2. Quel est le macroétat le plus probable ? En déduire l'état du système à l'équilibre ?
3. Dans l'hypothèse des grands ensembles de particules (N grand) la fonction peut se réécrire: $\Omega(N, N_1) \approx 2^N \exp\left(-2 \frac{(N_1 - 0.5N)^2}{N}\right)$. Déterminer la largeur à mi-hauteur du pic autour du maximum. Commenter sa largeur.
4. Déterminer le temps moyen passé par jour dans l'état {toutes les particules dans le compartiment de gauche}.

On retiendra que si les grandeurs non imposées fluctuent (ici la concentration à gauche, mais ce pourrait être la température, la pression...), la largeur de fluctuation est tellement faible qu'il est légitime de les considérer comme constantes à l'équilibre.

1.2.3.5 Entropie statistique

Important 1.47

Entropie statistique - Cas microcanonique (A connaître)

Dans le cas d'un système isolé, l'entropie se réécrit en fonction de la seule fonction de répartition Ω :

$$S = k_B \ln \Omega$$

1.2.3.6 Entropie d'un système isolé: Exemple des billes

1.19: Exercice

On reprend le système composé de N billes. A l'instant initial, toutes les billes sont dans la partie gauche.

1. Le système est-il à l'équilibre? Déterminer la valeur de l'entropie en supposant comme précédemment que la fonction Ω ne dépend que de N et N_1 .
2. Lorsque l'équilibre est atteint, déterminer la valeur de l'entropie. Montrer que l'entropie a atteint à l'équilibre un maximum.

Le second principe va permettre de généraliser cette propriété: à l'équilibre, un système **isolé aura une entropie maximale**.

Cette propriété explique l'intérêt du second principe car il va permettre, à l'échelle macroscopique (sans passer par le dénombrement des microétats compatibles) et déterminer **le sens d'évolution possible d'une transformation**. On pourra ainsi expliquer pourquoi le transfert thermique s'effectue toujours du corps chaud vers le corps froid, pourquoi certaines réactions chimiques ont lieu dans un sens privilégié. Ces explications feront directement intervenir l'entropie et son expression en fonction des variables d'état (vision macroscopique donc) et non un dénombrement à l'échelle microscopique.

1.2.4 Applications

1.20: Etude d'un gaz parfait

Un récipient cubique contient sous la pression $P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ et à la température $T_0 = 273.15 \text{ K}$, 1 mol d'argon de masse molaire $M = 39.9 \text{ g.mol}^{-1}$. En considérant ce gaz comme parfait, on demande de calculer:

1. le nombre d'atome du gaz
2. la masse m d'un atome
3. le volume V du récipient et son arête a
4. le nombre moyen n_V d'atome par mètre cube.
5. l'ordre de grandeur de l'espacement moyen entre deux atomes voisins
6. l'énergie cinétique moyenne $\langle E_c \rangle$ d'un atome
7. la vitesse quadratique moyenne u

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Gaz parfait.
- \Rightarrow Température cinétique.
- \Rightarrow Vitesse quadratique moyenne.

1.21: Compressibilité du mercure

Le coefficient de compressibilité isotherme du mercure ne varie pas dans le domaine considéré et vaut: $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -36 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$.

1. Etablir l'expression de la différentielle de la pression dP à température constante en fonction de χ_T , de la masse volumique ρ et de $d\rho$ (Indice: on pourra considérer un système fermé).
2. A la surface du mercure, $\rho = \rho_0$ et $P = P_0$. En déduire l'équation donnant $\frac{\rho}{\rho_0}$ en fonction de χ_T , P et P_0 . Calculer la variation relative de masse volumique lorsque la pression varie de 50bar.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Coefficient de compressibilité.
- \Rightarrow Calcul différentiel.

1.22: Capacités thermiques d'un gaz parfait

Démontrer les expressions des capacités thermiques **molaires** d'un gaz parfait en fonction de R et γ .

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Gaz parfait.
- \Rightarrow Capacités thermiques

1.23: Etude d'un diagramme de Clapeyron

On considère le diagramme de Clapeyron de l'eau (partie liquide-vapeur) donné ci-après. Certaines isothermes ont été représentées. **Attention au type d'échelle.**

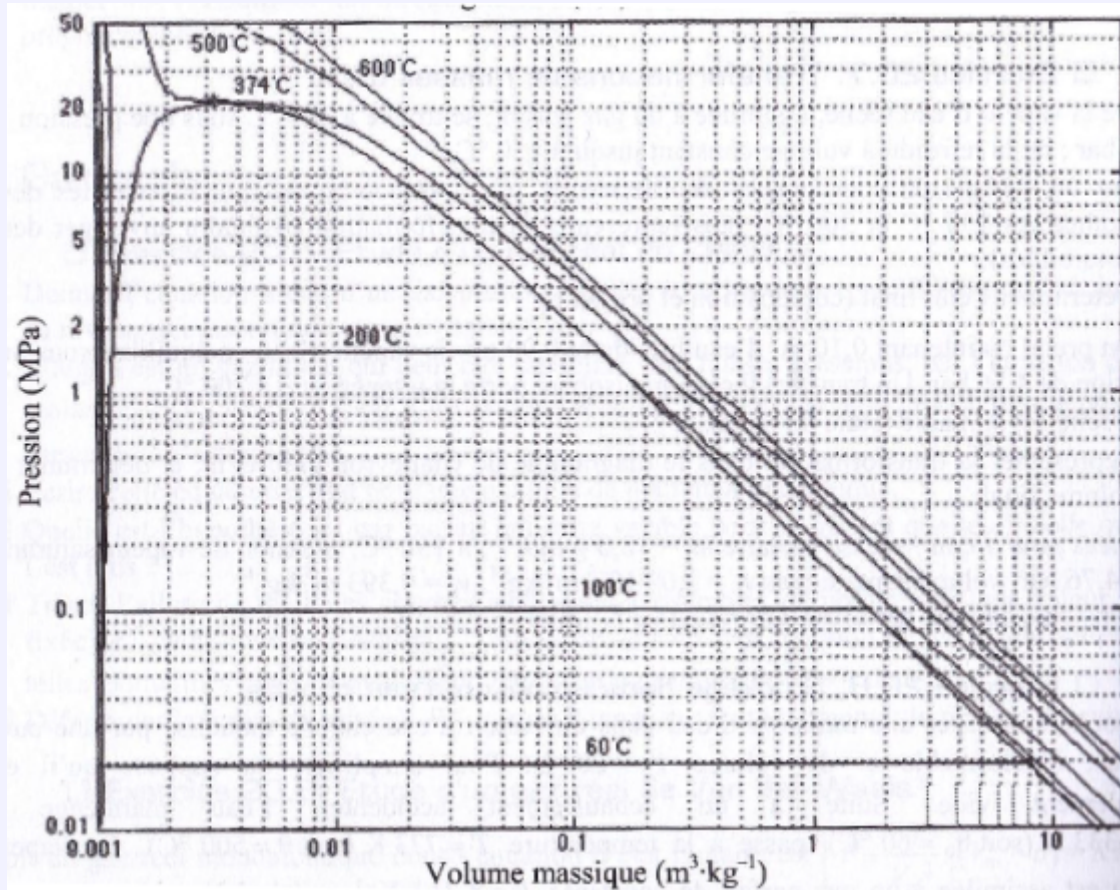


Fig. 1.1: Diagramme de Clapeyron de l'eau

1. Expliquer pourquoi on observe des paliers de températures dans certaines zones et préciser les zones correspondant à l'état liquide, vapeur et équilibre liquide-vapeur. Déterminer les pressions de vapeur saturante pour 60°C, 100°C et 200°C.
2. Déterminer la température et la pression du point critique ainsi que de le volume critique massique de l'eau.
3. On se place à 100°C dans un équilibre liquide-vapeur.
 1. Estimer graphiquement le volume massique de la partie gazeuse. Quelle hypothèse peut-on faire sur le rapport volume massique du liquide sur volume massique du gaz ?
 2. On a mesurée une fraction massique de gaz $x_g = 0.6$. Situer l'état correspondant sur le diagramme de Clapeyron

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Corps pur diphasés.
- \Rightarrow Diagramme de Clapeyron.
- \Rightarrow Théorème des moments

1.2.5 Entrainement

1.2.5.1 Effusion gazeuse

1.24: Exercice

On considère deux compartiments de volume V_1 et V_2 , l'ensemble est maintenu à la température T . Entre les deux compartiments, un petit trou de section s a été pratiqué. Initialement on a N_a particules d'un gaz parfait dans V_1 . On note N_1 et N_2 les nombres de particules dans les volumes V_1 et V_2 et on adopte le modèle suivant pour lequel les particules ont toutes le même module de vitesse v et que leur vitesse est suivant l'une des directions $\vec{e}_x, -\vec{e}_x, \vec{e}_y, -\vec{e}_y, \vec{e}_z, -\vec{e}_z$.

1. Quelle hypothèse peut-on faire en supposant que la section s est petite devant les autres grandeurs caractéristiques du système.
2. On se place dans l'hypothèse du chaos moléculaire. Quelle conséquence peut-on en déduire sur la distribution des vitesses des particules?
3. Quel est le nombre $dN_{1 \rightarrow 2}$ de particules passant de V_1 à V_2 entre t et $t + dt$?
4. En déduire les équations différentielles vérifiées par N_1 et N_2 en fonction de N_1, N_2, s, v et $V = V_1 = V_2$.
5. Etablir les expressions de N_1 et N_2 au cours du temps. Définir un temps caractéristiques τ .
6. Comment varie-t-il en fonction de la masse du gaz si on admet que $v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$.
7. Quelle peut-être l'application pratique de ce phénomène d'effusion gazeuse?

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Théorie cinétique des gaz.
- \Rightarrow Pression cinétique.
- \Rightarrow Gaz parfait

1.2.5.2 Etude de diagramme de changement d'état

1.25: Diagramme (P-h)

On considère le diagramme enthalpique (ou diagramme des frigoristes) de l'eau ci-après. **Attention à l'échelle en ordonnée.**

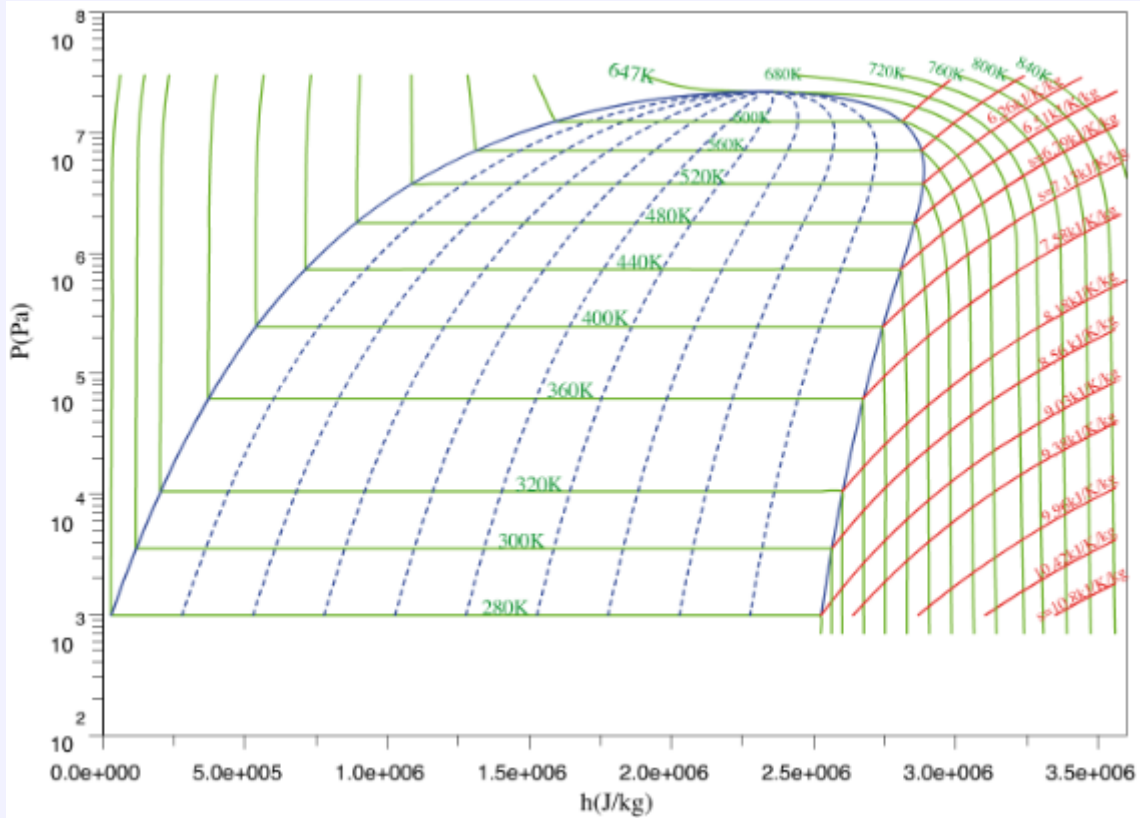


Fig. 1.2: Diagramme des frigorigènes de l'eau

1. Déterminer la pression et la température au point critique ainsi que l'enthalpie massique critique de l'eau.
2. Déterminer l'enthalpie de vaporisation à 360 K et à 520 K.
3. On considère que le système est dans un état d'eau liquide saturée à 400 K. Préciser la pression du système ainsi que son enthalpie massique.
4. On réalise depuis cet état une détente *isenthalpique* jusqu'à une température de 320 K. Tracer sur le diagramme des frigorigènes cette transformation et en déduire
 - le caractère diphasé du système dans l'état final
 - la pression du système
 - l'enthalpie massique de la partie liquide et de la partie gazeuse
 - la fraction massique de gaz formé en utilisant le théorème des moments.
5. L'allure des isothermes pour la phase liquide est-elle celle attendue ?

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Corps pur diphasés.
- \Rightarrow Diagramme de Clapeyron.
- \Rightarrow Théorème des moments
- \Rightarrow Enthalpie de changement d'état

1.26: Diagramme (T-s)

On considère le diagramme entropique de l'eau ci-après (partie liquide-vapeur) représentant la température du système en fonction de son entropie massique.

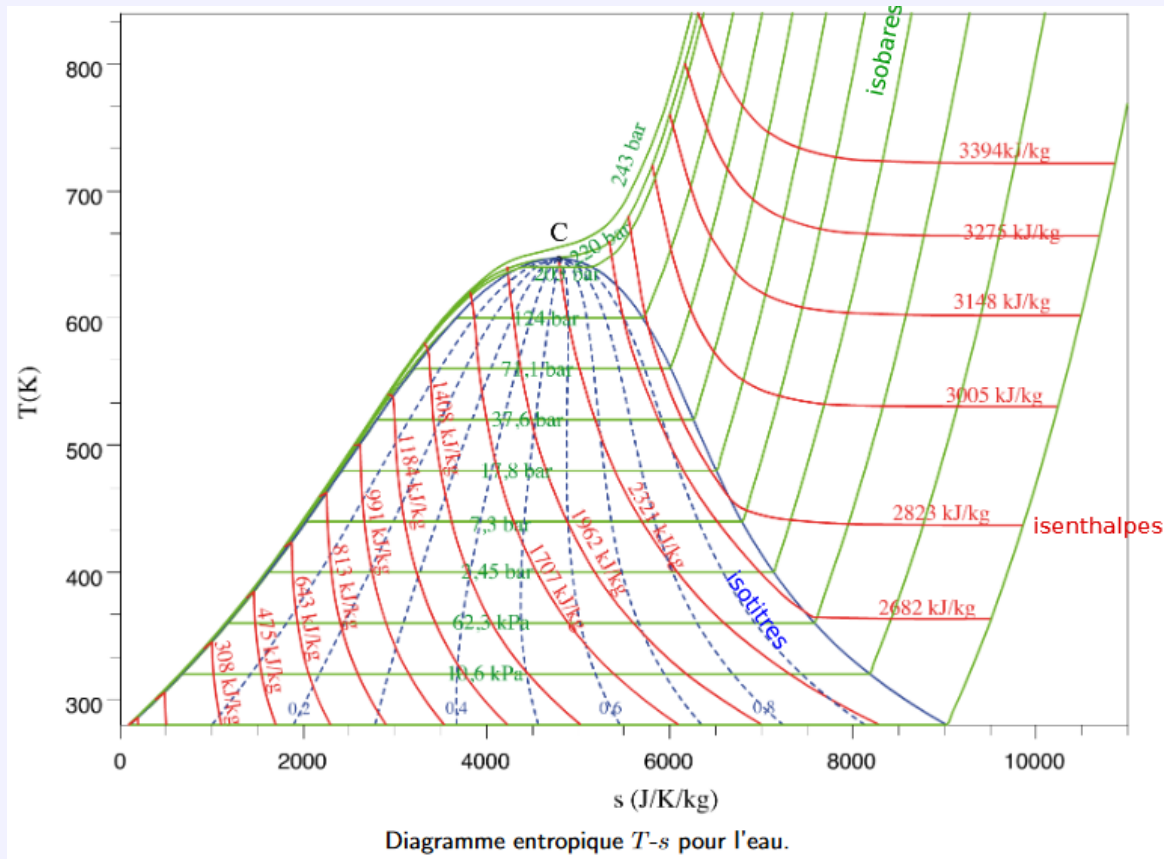


Fig. 1.3: Diagramme entropique de l'eau

1. En vous aidant des différentes informations du diagramme, placer les zones correspondant à l'état liquide, vapeur et diphasé. Déterminer aussi la température critique et la pression critique de l'eau ainsi que l'entropie massique critique de l'eau.
2. Durant un changement d'état, l'entropie massique varie aussi. On peut ainsi définir l'entropie massique de changement d'état. Déterminer numériquement l'entropie massique de changement d'état pour des pressions de 62,3 kPa et de 37,6 bar ainsi que les températures de changement d'état correspondantes.
3. Commenter l'allure des isenthalpiques pour la phase gazeuse.
4. On considère que le système est dans un état de vapeur saturée à 19,8 bar. Préciser la température du système ainsi que son entropie massique et son enthalpie massique.
5. On réalise depuis cet état une détente *isentropique* jusqu'à une pression de 2,45 bar. Tracer sur le diagramme entropique cette transformation et en déduire
 - le caractère diphasé du système dans l'état final
 - la température du système
 - l'entropie massique de la partie liquide et de la partie gazeuse
 - la fraction massique de liquide formé en utilisant le théorème des moments.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Corps pur diphasés.

- \Rightarrow *Diagramme de Clapeyron.*
- \Rightarrow *Théorème des moments*
- \Rightarrow *Entropie de changement d'état*

Important 1.48**A retenir**

On retiendra qu'on peut définir une entropie massique de changement d'état comme on a défini l'enthalpie massique de changement d'état et que le signe des ces entropies de changement d'état est le même que pour les enthalpies.

PREMIER PRINCIPE

2.1: Compétences

- Définir le système
- Exploiter les conditions imposées par le milieu pour déterminer l'état d'équilibre final
- Utiliser le vocabulaire usuel: évolutions isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme.
- Calcul le travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable.
- Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron/de Watt.
- Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques: conduction, convection et rayonnement.
- Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat.
- Proposer de manière argumentée le modèle limite le mieux adapté à une situation réelle entre une transformation adiabatique et une transformation isotherme.
- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail W et transfert thermique Q .
- Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.
- Distinguer l'état de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange d'énergie.
- Calculer le transfert thermique Q sur un chemin donné connaissant le travail W et la variation de l'énergie interne.
- Exprimer l'enthalpie du gaz parfait à partir de l'énergie interne.
- Comprendre pourquoi l'enthalpie d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique température.
- Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final.
- Connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique de l'eau liquide.
- Utiliser le premier principe pour mettre en place des expériences de calorimétrie.
- Utiliser le premier principe dans un écoulement stationnaire.

2.1 Comprendre le contexte

2.1.1 Introduction (en ligne)

2.1.1.1 Grandeur conservative

2.1.1.2 Contact entre deux solides.

2.1.2 Premier principe: Enoncé

2.1.2.1 Premier principe: Enoncé

Important 2.1

Premier principe: Enoncé

Pour tout système fermé, on peut définir une fonction U des variables d'état, extensive, appelée énergie interne, telle que l'énergie totale E soit conservative, c'est-à-dire qu'elle est constante si le système est isolé:

$$E_{TOT} = E_{c,macro} + E_{p,macro} + U$$

Important 2.2

Enoncé opératoire

Puisque l'énergie totale est conservative, elle ne peut varier que s'il y a des échanges d'énergie. Nous décomposerons les échanges d'énergie en deux types:

- le **travail W** : c'est le travail défini en mécanique auquel peuvent venir s'ajouter d'autres types de travail: électrique ou électromagnétique. Ils ont tous la qualité de dépendre de grandeur macroscopique extérieures.
- le **transfert thermique Q** : c'est un terme supplémentaire associée à des échanges désordonnés.

Le premier principe s'exprime donc:

$$\Delta E_{TOT} = W + Q$$

2.1.2.2 Importance de la définition du système

Attention

IL EST IMPERATIF DE TOUJOURS DEFINIR LE SYSTEME D'ETUDE AVANT DE CHERCHER A APPLIQUER UN THEOREME OU UNE EQUATION (Théorèmes mécaniques, premier principe, équation d'état).

2.1.2.3 Typologie des transformations

Important 2.3

Typologie

On distingue plusieurs types de transformations. Cette liste n'est pas exhaustive mais ces types de transformations sont à connaître:

- **transformation isotherme**: la température est constante
- **transformation isobare**: la pression est constante
- **transformation monotherme**: le système est en contact thermique avec un thermostat, c'est-à-dire un système à température constante. Une conséquence est qu'à l'équilibre, la température du système est imposée par le thermostat. Par contre, la température du système n'est pas nécessairement celle du thermostat **pendant** la transformation (elle n'est peut-être même pas définie).
- **transformation monobare**: le système est en contact mécanique avec un système à pression constante. Une conséquence est qu'à l'équilibre, la pression du système est imposée par le système extérieur. Par contre, la pression du système n'est pas nécessairement celle du système extérieur **pendant** la transformation (elle n'est peut-être même pas définie).
- **transformation isochore**: le volume est constant
- **transformation adiabatique**: pas de transfert thermique: $Q = 0$.
- **transformation quasi-statique**: transformation qui passe par une succession continue d'états d'équilibre. Cela implique une transformation relativement lente.
- **transformation réversible**: une transformation est réversible si on peut "inverser le cours du temps" et revenir en arrière en repassant exactement par les mêmes états d'équilibre sans violer aucune loi/principe physique.

2.1.3 Transfert thermique

2.1.3.1 Méthode de calcul du transfert thermique

La seule relation faisant intervenir le transfert thermique en première année est donnée par le second principe: $Q = \Delta U - W$.

Pour déterminer le transfert thermique lors qu'une transformation, on ne possède que deux manières en première année:

- si la transformation est adiabatique: $Q = 0$: en général, il s'agit d'une **transformation suffisamment rapide pour que les échanges thermiques n'aient pas lieu**. A l'inverse, une transformation lente permettra la mise à l'équilibre thermique régulière et conduira à une transformation isotherme (dans laquelle $Q \neq 0$ probablement).
- sinon, on utilise le premier principe $Q = \Delta U - W$

Important 2.4

Mode de transfert thermique

Si nous ne pouvons donner une expression générale du transfert thermique. On peut au moins voir comment il se

produit. Comme on le verra en deuxième année, on peut distinguer plusieurs types de transferts:

- le transfert par conduction (pas de mouvement de matière)
- par convection (mouvement de matière)
- rayonnement (échange d'énergie avec les ondes électromagnétiques, ex: le rayonnement solaire chauffe)

2.1.3.2 Transfert thermique et température (en ligne)

2.1.4 Travail mécanique

2.1.4.1 Travail: Généralités

Rappel : Calcul du travail mécanique. Le calcul du travail mécanique s'effectue au moyen des définitions classiques présentées dans le cours de mécanique.

- Dans le cas (rare au programme) où il s'agit d'une action globale, on pensera bien à calcul le travail de chaque action ponctuelle puis de réaliser la sommation (en général une intégrale- cf. suite).
- Dans le cas de force conservative, on peut utiliser l'énergie potentielle mais attention, elle fait partie de l'énergie totale et non de W .

2.1.4.2 Dipôle électrique

Rappel : Puissance électrique reçue. Soit un dipôle électrique D parcouru par une intensité i et dont la tension à ses bornes est u en convention récepteur. Alors la puissance qu'il reçoit du reste du circuit est $P = ui$.

Le "travail électrique" reçu par le dipôle durant un temps fini sera donc:

$$W = \int_{t_1}^{t_2} u(t)i(t)dt$$

2.1.4.3 Cas des contraintes normales extérieures

Comme on l'a vu en introduction, le cas des forces globales peut nécessiter un traitement différents à cause de la déformation du système. Il est un cas d'action que l'on va rencontrer très fréquemment en thermodynamique, c'est le cas du travail des forces de contraintes normales qui s'exercent à la surface extérieure du système de sorte qu'il est important de connaître les méthodes de calcul de ce travail et son interprétation.

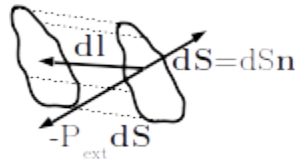
2.1.4.3.1 Travail des contraintes normales extérieures: Généralités

Dans toute la suite, on considèrera les actions de contact comme normale à la surface, c'est-à-dire qu'on ne tient pas compte des frottements.

Notation On considère un système Σ soumis en chaque point M de sa surface à une force $\overrightarrow{d^2F}(M)$.

On peut associer à cette force une contrainte normale surfacique $\sigma_{ext}(M)$ telle que $\overrightarrow{d^2F}(M) = -\sigma_{ext}(M)\overrightarrow{d^2S}(M)$ avec $\overrightarrow{d^2S}(M)$ le vecteur surface associé à la surface de contact autour du point M . Il est orienté vers l'extérieur du système par convention (d'où le signe moins car l'action extérieure viennent d'un fluide ou d'un solide, elle ne peut que pousser le système).

Comme dans l'exemple général, on note $\overrightarrow{dl}(M)$ le déplacement de la surface de contact infinitésimal sous l'effet de la déformation du système. On peut reprendre le schéma proposé pour une force surfacique. Ici la force est normale à la surface (s'il y avait une contrainte tangentielle, il faudrait la traiter à part).



2.2: Note:

Travail des contraintes normales: Expression générale

Considérons l'évolution du système durant un temps dt , le travail élémentaire des forces de contraintes normales extérieures s'écrit:

$$\begin{aligned}\delta W &= - \iint_{M \in \text{surface}(\Sigma)} \sigma_{ext} \vec{dl}(M) \cdot \vec{dS}(M) \\ &= - \iint_{M \in \text{surface}(\Sigma)} \sigma_{ext} dV_{balayé}(M)\end{aligned}$$

où $dV_{balayé}$ est le volume balayé par la petite surface infinitésimale durant la durée dt . Il est compté positivement s'il correspond à un gain de volume pour le système et négativement s'il correspond à une perte de volume pour le système.

Note : Cette expression générale servira à démontrer les suivantes et à interpréter le caractère moteur/résistant de l'action mais elle ne sera pas utilisée dans les exercices. Il n'est donc pas nécessaire de l'apprendre.

Important 2.5

Caractère moteur et résistant

Le volume balayé est **albégrique** (à cause du produit scalaire).

- Si le système perd ce volume, cela correspond au cas $\vec{dl} \cdot \vec{n} < 0$ (cas de la figure). Le travail est alors positif. On pourra le comprendre en observant que le **travail est nécessairement moteur** (la contrainte normale extérieure est dans le même sens que le déplacement du point de contact).
- Si le système gagne ce volume, cela correspond au cas $\vec{dl} \cdot \vec{n} > 0$ (cas non représentée). Le travail est alors négatif. On pourra le comprendre en observer que le **travail est nécessairement résistant** (la contrainte normale extérieure est dans le sens inverse au déplacement du point de contact).

Ce point est fondamental dans certains calculs (cf. suite) et permet d'associer au travail des contraintes normales extérieures une interprétation en terme de variation de volume. Dans le cas d'une contrainte uniforme (σ_{ext} ne dépend pas de M) sur les parois en mouvement, le lien entre la perte/gain de volume et le caractère résistante/moteur du travail global reste le même.

On rappelle que le δW correspond à une variation infinitésimale dans le temps alors que l'intégration se fait dans l'espace à un instant t donné.

Attention

Cette expression n'est pas à connaître et peut même être source d'erreur. Dans de nombreux cas, le calcul du travail par les expressions vues en mécanique est à privilégier, notamment __quand on a un système en translation et une contrainte uniforme. Les cas où la présente présentation s'avère utile sont les eux cas présentés ci-après:

- variation de volume (sans plus d'information) sous l'effet d'une pression extérieure uniforme
- variation de volume (sans plus d'information) dans le cas d'une transformation quasi-statique d'un gaz, c'est-à-dire en équilibre mécanique à chaque instant.

2.1.4.3.2 Cas à connaître.

Important 2.6

Contrainte uniforme sur l'ensemble du système.

Si la contrainte normale σ_{ext} est uniforme l'ensemble du système (plus précisément sur l'ensemble des parois mobiles), alors le travail de la contrainte normale devient $\delta W = -\sigma_{ext}dV$ où dV est la variation de volume du système total.

Important 2.7

Cas d'une transformation quasi-statique

Dans le cas d'une transformation quasi-statique, le travail des contraintes normales extérieures se réécrit:

$$\delta W = -PdV$$

où P est la pression (interne) du système.

2.1.4.3.3 Diagramme de Watt

Attention

Dans toute la suite, on considère le cas du travail des contraintes extérieures **dans le cas quasi-statique**. Dans ce cas, la contrainte extérieure est uniforme et égale à la pression P du système, on rappelle que dans ces conditions, le travail se réécrit $\delta W = -PdV$.

Important 2.8

Diagramme de Watt

Un diagramme de Watt est la représentation de la pression du système en fonction du volume du système.

Important 2.9

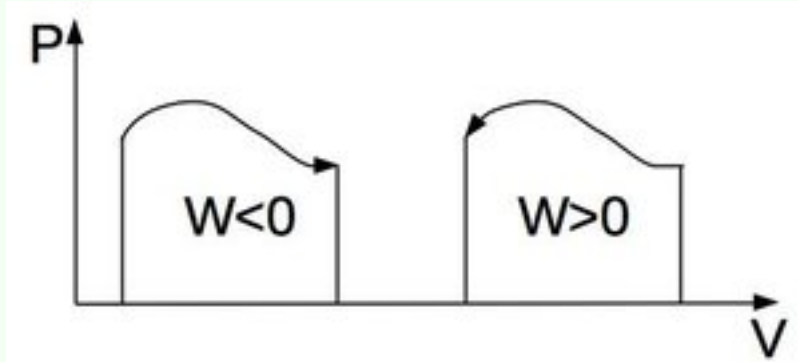
Interprétation géométrique du travail des contraintes normales extérieures

Dans le cas d'une transformation quasi-statique, on peut représenter la transformation entre un état A et un état B pour un chemin dans un diagramme de Watt. Le travail des contraintes normales extérieures y est alors représenté par l'opposé de l'aire sous la courbe ainsi dessinée.

La justification vient de l'expression du travail: $W = \int -PdV$.

L'orientation du chemin permet alors de savoir si le travail reçu par le système est moteur ou résistant:

- une augmentation de volume conduit à une aire positive et donc à un travail négatif donc résistant.
- une diminution de volume conduit à une aire négative et donc à un travail positif donc moteur.

**Important 2.10****Cycle**

Un cycle est une transformation ou une série de transformations ramenant le système dans son état initial.

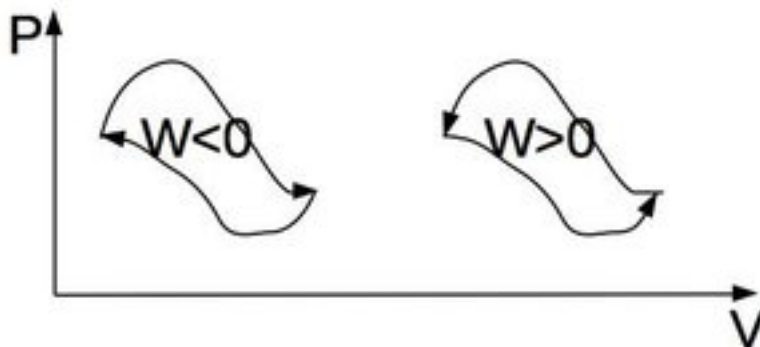
Important 2.11**Grandeurs d'état et cycle**

La variation d'une variable d'état sur un cycle est trivialement nulle.

Important 2.12**Cas des cycles: Travail des contraintes normales**

Dans une transformation quasi-statique cyclique, le travail fourni passe par des phases motrices puis résistantes. Le signe du travail globale définit si le système a reçu ou fourni de l'énergie. On relie ce signe au sens de parcours du cycle:

- Si le cycle est parcouru dans le sens horaire, $W < 0$: le système est un moteur car il fournit un travail mécanique.
- Si le cycle est parcouru dans le sens anti-horaire, $W > 0$: le système est un récepteur car il reçoit un travail mécanique.

Justification

Si le cycle est parcouru dans le sens horaire, on observe que le temps où le système est récepteur correspond à un travail mécanique $|W_{\text{récepteur}}|$ plus faible que le travail mécanique $|W_{\text{moteur}}|$ du temps moteur (aire sous la courbe plus faible): le travail total reçu sera donc négatif: le système fournit de du travail mécanique, c'est un moteur.

Si le cycle est parcouru dans le sens anti-horaire, on observe que le temps où le système est récepteur correspond à un travail mécanique $|W_{\text{récepteur}}|$ plus grand que le travail mécanique $|W_{\text{moteur}}|$ du temps moteur (aire sous la courbe plus grande) : le travail total reçu sera donc positif: le système reçoit de du travail mécanique, c'est un récepteur.

2.2 S'entraîner

2.2.1 Activités - Etude de transformations

On va étudier l'écriture du premier principe dans diverses transformations. On s'intéressera en particulier au cas des transformations monobares qui expliquent l'intérêt de l'enthalpie.

2.2.1.1 Transformations diverses

2.3: Exercice

Ecrire le premier principe dans le cas:

1. d'une transformation adiabatique.
2. d'une transformation isochore.
3. d'une transformation isotherme pour une phase peu compressible ou un solide.
4. d'une transformation isotherme pour gaz parfait.

On distinguera, pour le travail W , le travail associé aux contraintes normales W_P du reste du travail W_{autre} .

2.2.1.2 Cas des transformations monobares. Enthalpie.

Rappel : Transformation monobare On rappelle qu'une transformation monobare est une transformation pour laquelle la pression extérieure (ou plus généralement la contrainte normale extérieure) est constante.

Si la transformation est de plus quasi-statique, elle devient isobare.

Important 2.13

Réécriture du premier principe pour une transformation monobare

Soit un système fermé dont la pression extérieure agissante sur le système est maintenue constante P_0 passant d'un état d'équilibre à un autre. La variation d'enthalpie ΔH s'écrit:

$$\Delta E_{M,macro} + \Delta H = Q + W_{\text{autre}}$$

où W_{autre} est le travail autre que les forces de pression.

Important 2.14

Démonstration

Le premier principe appliqué au système s'écrit: $\Delta U = W_{\text{pression}} + W_{\text{autre}} + Q$. Remarquons de plus qu'à l'état initial et à l'état final, la pression du système est P_0 puisque le système est en équilibre

avec l'extérieur. On a :

$$\begin{aligned}
 W_{\text{pression}} &= - \int P_{\text{ext}} dV = -P_0 \int dV = -(P_0 V_{\text{final}} - P_0 V_{\text{initial}}) \\
 &= -\Delta PV \\
 \Delta U &= -\Delta PV + W_{\text{autre}} + Q \\
 \Delta H &= \Delta(U + PV) = W_{\text{autre}} + Q
 \end{aligned}$$

2.2.2 Activités - Cas du gaz parfait

Nous allons étudier la mise en équation du premier principe et le calcul de diverses grandeurs thermodynamiques dans le cas du gaz parfait. On insistera notamment sur le cas des transformations adiabatiques quasi-statique et les lois de Laplace.

2.2.2.1 Transformations d'un gaz parfait

2.4: Exercice

On considère un gaz parfait de coefficient γ . Exprimer la variation d'énergie interne, d'enthalpie ainsi que le travail mécanique des contraintes extérieures W et le transfert thermique Q pour :

1. Une transformation isochore quasi-statique
2. Une transformation isotherme quasi-statique
3. Une transformation isobare quasi-statique

2.2.2.1.1 Cas d'une transformation quasi-statique adiabatique d'un gaz parfait

Important 2.15

Lois de Laplace

Soit un système assimilable à un gaz parfait subissant une transformation quasistatique et adiabatique. Alors les produits suivants sont constants lors de la transformation :

$$\begin{aligned}
 TV^{\gamma-1} &= \text{cste} \\
 PV^{\gamma} &= \text{cste} \\
 T^{\gamma} P^{1-\gamma} &= \text{cste}
 \end{aligned}$$

Important 2.16

Démonstration

La transformation étant quasi-statique, on peut travailler sur une transformation infinitésimale durant laquelle température et pression sont bien définies. Le premier principe s'écrit donc :

$$dU = \delta W + \underbrace{\delta Q}_{=0}$$

$$\frac{nR}{\gamma - 1} dT = -P dV$$

$$\frac{nR}{\gamma - 1} dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

soit en intégrant :

$$\ln \frac{T_i}{T_f} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_i}{V_f}$$

soit :

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

On peut trouver les deux autres formes des lois de Laplace en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits.

2.2.2.1.2 Diagramme de Watt

2.5: Exercice

On considère un gaz parfait subissant des transformations quasistatiques avec pour état initial (P_0, V_0) . Représenter la transformation du système dans un diagramme de Watt pour :

1. une détente isochore puis une compression isochore
2. un échauffement isobare puis un refroidissement isobare
3. une détente isotherme puis une compression isotherme
4. une détente adiabatique puis une compression adiabatique

Comparer la température et la pression de la détente (puis de la compression) adiabatique et isotherme en supposant le volume final identique. Commenter.

Comparer la température et le volume de la détente (puis de la compression) adiabatique et isotherme en supposant la pression finale identique. Commenter.

On pourra aussi étudier le cas d'un refroidissement/échauffement isochore et d'une détente/compression isobare et commenter la redondance.

Important 2.17

A retenir

Comme $\gamma > 1$, la pente d'une transformation adiabatique réversible est toujours plus importante que la pente d'une transformation isotherme réversible.

2.6: Application au cycle

On considère un gaz parfait subissant un cycle composé d'un ensemble de transformations quasi-statiques. Il subit dans l'ordre

- une compression isotherme $A \rightarrow B$
 - une détente adiabatique $B \rightarrow C$
 - une évolution isobare $C \rightarrow A$
1. Représenter le cycle dans un diagramme de Watt et déduire si l'évolution isobare est un échauffement ou un refroidissement. Déduire aussi si le système est un moteur ou un récepteur.
 2. Reprendre la question précédente en supposant que la première transformation est une compression adiabatique et la seconde une détente isotherme.

2.2.2.2 Application à la calorimétrie

2.2.2.2.1 Position du problème

Important 2.18

Calorimètre

Un calorimètre est un récipient en général composé d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure. Le tout est fermé par un couvercle permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre et une résistance chauffante. La cuve étant séparée de la paroi extérieure par de l'air, le système est relativement bien isolé et on peut négliger le temps d'une expérience les échanges thermiques avec l'extérieur.

En général, l'intérieur de la cuve ne maintient pas un volume contraint sur son contenu de sorte qu'on considère que l'évolution du système s'effectue en contact avec un atmosphère, donc à **pression extérieure constante** (Il existe aussi des calorimètres isochores mais ce n'est pas l'objet de cette approche).

Important 2.19

Equation générale

Ecrire de manière générale le premier principe appliqué au système {calorimètre+contenu}.

Important 2.20

A retenir la méthode

Même s'il faut systématiquement le justifier. La transformation est monobare entre deux états d'équilibre, on a donc (adiabatique):

$$\Delta H_{total} = W_{autre}$$

avec W_{autre} le travail autre que les forces de pression.

2.2.2.2.2 Exercices

2.7: Méthode électrique

La méthode électrique consiste à plonger dans une masse m de liquide (l'eau par exemple) une résistance chauffante R . L'ensemble est à l'instant initial à l'équilibre à une température T_i . La résistance chauffante est parcourue par un courant I constant pendant un intervalle de temps τ . On mesure alors la nouvelle température T_f . Montrer qu'on peut obtenir à partir de ces grandeurs la valeur de la capacité thermique de l'ensemble {calorimètre +matériel} si on connaît la capacité thermique de l'eau.

2.2.2.2.3 Méthode des mélanges

2.8: Exercice

Dans un calorimètre, on introduit de l'eau liquide à température T_0 (on suppose que le calorimètre est à la même température). On plonge un corps de capacité massique c_S inconnue, de masse m_S connue et de température T_S connue. On attend le retour à l'équilibre et on mesure la température T_f finale. Montrer qu'on peut ainsi déterminer c_S (on supposera la capacité du calorimètre et de ses accessoires connue).

2.2.2.3 Application aux changements d'état

2.9: Exercice

On s'intéresse au passage de la phase 1 à la température T à la limite de changement d'état seule à la phase 2 seule à la température T à la limite de changement d'état et on veut exprimer d'une manière général. Soit $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ l'enthalpie massique de changement d'état. On suppose l'évolution monotherme à température T .

1. Justifier que l'évolution est aussi monobare.
2. Déterminer la variation massique d'énergie interne ainsi que le transfert thermique massique q et le travail mécanique massique reçu w .

Démonstration

Palier

Durant toute la transformation, deux phases coexistent à la même température T . La pression est alors imposée (pression de changement d'état à la température T) donc l'isotherme est aussi une isobare (donc $\Delta(Pv) = P_{ch} \Delta v$):

Fonctions d'état

$$\Delta u = \Delta h - P_{ch} \Delta v$$

$$\Delta f = -P_{ch} \Delta v$$

$$\Delta g = 0$$

En supposant que le seul travail mécanique mis en jeu est celui des forces de pression extérieure:

Transferts

$$q = \Delta h \text{ car isobare}$$

$$w = -P_{ch} \Delta v$$

Important 2.21

A retenir

On retiendra que lors d'un changements d'état, le caractère monotherme impose le caractère monobare et on utilisera donc le premier principe avec l'enthalpie.

2.2.3 Méthodes

2.2.3.1 Compression isotherme d'un gaz parfait

Nous allons voir comment déterminer un état final et comment calculer un travail et un transfert thermique._

2.10: Exercice

On considère un cylindre de section horizontale S fermé en haut par un piston de masse M_0 glissant sans frottements le long des parois du cylindre. L'enceinte ainsi formée est remplie d'un gaz suivant le modèle des gaz parfait avec un coefficient γ .

Au dessus du piston se trouve une atmosphère à pression P_0 . L'enceinte est de plus en contact thermique avec un thermostat à température T_0 .

Dans l'état initial le système est à l'équilibre et la hauteur entre le fond de l'enceinte et le piston est h_0 .

On pose sur le piston une masse M . On peut réaliser cette opération de deux manières:

- on pose brutalement la masse M sur le piston
- on rajoute progressivement des très petites masses sur le piston en attendant à chaque fois l'équilibre jusqu'à atteindre une masse M .

1. Déterminer dans chaque cas l'état final. Commenter la différence.
2. Déterminer dans chaque cas le travail reçu par le système {gaz}. Commenter la différence et le signe.
3. Déterminer le transfert thermique reçu par le gaz. Commenter le signe.

2.2.3.2 Changements d'état

2.11: Transformation de la glace en eau

On considère $m = 1g$ de glace pris à la température de $T_1 = 250K$ sous pression extérieure constante P_{atm} à 1 bar. On supposera que la température de fusion de la glace est alors de $T_{fus} = 273K$. On chauffe la glace pour la transformer en eau liquide à $T_2 = 300K$. Calculer les variations d'enthalpie.

Données: $c_{glace} = 2,1 kJ.K^{-1}.kg^{-1}$, $c_{liquide} = 4,2 kJ.K^{-1}.kg^{-1}$, $\Delta h_f(T = 273K) = 335 kJ.kg^{-1}$

2.12: Etat final d'un système

Dans une enceinte dont les parois sont parfaitement adiabatiques on introduit à la pression atmosphérique constante une masse $m_1 = 0.01kg$ de glace à $T_1 = -8^\circ C$ et une masse $m_2 = 0.1kg$ d'eau liquide à $T_2 = 15^\circ C$.

Données numériques: Chaleur latente de fusion la glace à $T_{fus} = 0^\circ C$: $L_f = 334.4 J.g^{-1}$, capacités thermiques massiques de la glace: $c_1 = 2.1 kJ.K^{-1}.kg^{-1}$, de l'eau liquide $c_2 = 4.2 kJ.K^{-1}.kg^{-1}$.

1. Décrire l'état final

2.2.4 Exercices d'application

2.2.4.1 Calcul de travail

2.13: Exercice

Soit une mole de gaz subissant une compression isotherme réversible de (P_0, T_0, V_0) à $(2P_0, T_0, V_1)$. Donner l'expression du travail reçu par le gaz selon qu'il s'agit:

1. d'un gaz parfait
2. d'un gaz de Van der Waals: $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$

3. d'un gaz obéissant à l'équation d'état: $PV = RT(1 - a_1 P)$
 On supposera que seule les contraintes normales (pression extérieure) agissent sur le gaz.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Gaz parfait
- \Rightarrow Travail des forces de pression.

2.2.4.2 Calorimétrie

2.14: Exercice

Première expérience: On se propose de mesurer la capacité thermique de l'argent à l'aide d'un calorimètre contenant 200g d'eau à la température $T_i = 18,9^\circ\text{C}$. Dans une phase préliminaire, on a déterminé la capacité thermique C_0 du calorimètre en plongeant un conducteur ohmique de résistante 100Ω , parcouru par un courant d'intensité $I = 0,8\text{A}$. Au bout de $\tau = 100\text{s}$, on a constaté une élévation de température de 7K .

Deuxième expérience: On introduit dans le calorimètre vide contenant 200g d'eau à la température $18,9^\circ\text{C}$ (aussi la température du calorimètre), un bloc d'argent de masse 82g qui sort d'une étuve à la température 90°C . Une fois l'ensemble en équilibre thermique, on note sa température qui vaut $20,3^\circ\text{C}$.

1. Calculer C_0 .
2. Déterminer la capacité thermique massique de l'argent. Quel est l'écart à la loi de Dulong-Petit ($C_{Vm} = 3R$)?

Données numériques:

- Masse molaire de l'argent: $M = 107,9\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- capacité thermique massique de l'eau: $c_e = 4,187\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Calorimétrie
- \Rightarrow Capacité thermique des phases condensées.
- \Rightarrow Travail reçu électriquement.

2.2.5 Travaux dirigés

2.2.5.1 Compression et détente successives

2.15: Exercice

On étudie les compressions et détentes successives d'un gaz parfait ($\gamma = 1,4$). On suppose que les transformations sont quasistatiques.

Le gaz subit une compression isotherme (température $T_0 = 273\text{K}$) de $P_0 = 1\text{bar}$ à $P_1 = 20\text{bar}$ puis une détente adiabatique jusqu'à P_0 .

1. Représenter sur un diagramme de Watt les deux transformations. Justifier sans calcul que le gaz se refroidit.
2. Calculer la température T_1 après les deux transformations.
3. Calculer la variation d'énergie interne en fonction de T_0 et P_0, P_1 . Calculer le travail W et le transfert thermique Q reçus par le gaz. Effectuer les applications numériques pour une mole de gaz.
4. On recommence l'opération. Calculer T_2 puis T_n après n séries de transformations.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Gaz parfait

- \Rightarrow Travail des forces de pression.
- \Rightarrow Type de transformation.
- \Rightarrow Lois de Laplace.
- \Rightarrow Diagramme de Watt.
- \Rightarrow Energie interne.
- \Rightarrow Premier principe.

2.2.5.2 Etude d'un cycle

2.16: Exercice

On impose à une mole de gaz parfait les transformations réversibles suivantes ($V_2 > V_1$ et $T_2 > T_1$).

1. isochore (1) de l'état $A(V_1, T_1)$ à l'état $B(V_1, T_2)$
2. isotherme (2) de l'état $B(V_1, T_2)$ à l'état $C(V_2, T_2)$
3. isochore (3) de l'état $C(V_2, T_2)$ à l'état $D(V_2, T_1)$
4. isotherme (4) de l'état $D(V_2, T_1)$ à l'état $A(V_1, T_1)$
5. Tracer le cycle des transformations dans un diagramme (P,V). Repérer les états A,B,C et D. En déduire le caractère moteur ou récepteur du système.
6. Calculer: la pression P_1 dans l'état A, la variation d'énergie interne au cours du cycle, le travail pour les transformations (1) et (3) puis pour les transformations (2) et (4), le travail total W et le transfert thermique pour le cycle.
7. Calculer le rendement du cycle $\rho = \frac{W_2}{Q_1+Q_2}$

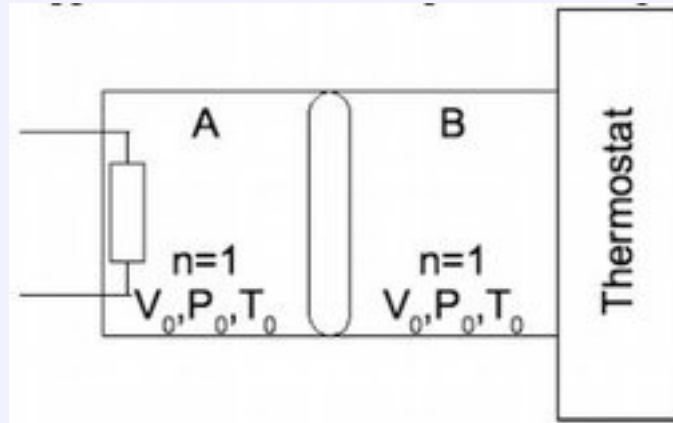
Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Gaz parfait
- \Rightarrow Travail des forces de pression.
- \Rightarrow Type de transformation.
- \Rightarrow Diagramme de Watt.
- \Rightarrow Energie interne.
- \Rightarrow Premier principe.
- \Rightarrow Cycle.

2.2.5.3 Chauffage d'une double enceinte

2.17: Exercice

On étudie le système représenté ci-après supposé dans un état d'équilibre au départ. On suppose que les enceintes contiennent des gaz parfaits, que la paroi entre les deux enceintes est mobile et que l'enceinte A est parfaitement calorifugée. Le thermostat impose à B sa température à l'équilibre. On note $\gamma = C_P/C_V$. On chauffe l'enceinte A jusqu'à la température T_1 par la résistance chauffante. Les transformations seront considérées quasistatiques.



1. Déterminer le volume et pressions finales des deux enceintes.
2. Calculer la variation d'énergie interne de chacune des deux enceintes ainsi que celle de l'ensemble de deux enceintes.
3. Quelle est la nature de la transformation de l'enceinte B? En déduire le calcul du travail échangé entre les deux enceintes et le transfert thermique Q_1 entre l'enceinte B et le thermostat.
4. Déterminer le transfert thermique Q_2 fourni par la résistance.

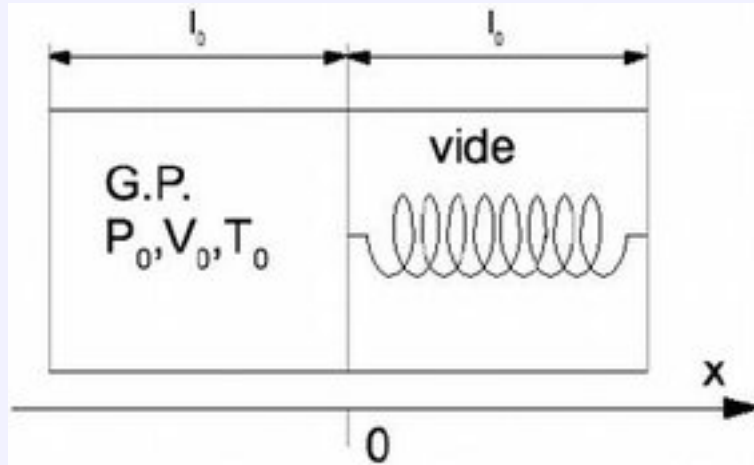
Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Gaz parfait
- \Rightarrow Travail des forces de pression.
- \Rightarrow Type de transformation.
- \Rightarrow Diagramme de Watt.
- \Rightarrow Energie interne.
- \Rightarrow Premier principe.
- \Rightarrow Cycle.
- \Rightarrow Thermostat.

2.2.5.4 Enceinte et ressort

2.18: Exercice

On considère le dispositif de la figure ci-parès: un piston calorifugé est mobile dans un cylindre calorifugé horizontal (section $S = 500\text{cm}^2$). Le compartiment de gauche contient $0,01\text{mol}$ de gaz parfait ($\gamma = 1,4$) dans le compartiment de droite règne un vide poussé. Le piston est relié au point fixe O par un ressort de raideur $k = 10^5\text{N.m}^{-1}$.



1. Le piston est coincé par une butée et le ressort n'est pas tendu, la pression $P_0 = 0,214 \text{ bar}$ et la température $T_0 = 290 \text{ K}$. Calculer V_0 .
2. On supprime la butée. Le système évolue vers un nouvel état d'équilibre. Déterminer l'allongement x_F du ressort, le volume V_F occupé par le gaz, sa température T_F et sa pression finale P_F .

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Gaz parfait
- \Rightarrow Type de transformation.
- \Rightarrow Diagramme de Watt.
- \Rightarrow Energie interne.
- \Rightarrow Premier principe.

2.2.5.5 Surfusion

2.19: Exercice

Soit un composé dont la température de solidification est $\theta_0 = 44^\circ \text{C}$. On place le liquide à la température $\theta < \theta_0$, sans solidification. On produit alors une petite perturbation et le liquide en surfusion se solidifie.

Donner la température finale du solide pour $\theta = 25^\circ \text{C}$ et $\theta = -20^\circ \text{C}$.

On donne $L_{\text{fusion}} = 63 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; $C_S = 1.03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; $C_L = 1.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Corps pur diphasé
- \Rightarrow Enthalpie de changement d'état.
- \Rightarrow Adiabatique.
- \Rightarrow Hypothèse sur l'état final.

2.2.5.6 Fonte de glace

2.20: Exercice

Un cylindre de 1dm^2 de section est fermé par un piston situé à 50cm du fond. Il contient de l'air sous une pression de 75cm de mercure. Il est immergé dans un calorimètre isobare contenant de l'eau et de la glace. On enfonce le piston de 20cm d'une façon réversible. Calculer la masse de glace qui a fondu.
Données: chaleur latente de fusion de la glace à 1bar: $L_f = 334.4\text{J.g}^{-1}$; 76cm de mercure = 101325 Pa.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Corps pur diphasé
- \Rightarrow Enthalpie de changement d'état.

2.2.5.7 Mélange eau-gaz

2.21: Exercice

On étudie les transformations thermodynamiques d'un gaz parfait auquel on a ajouté 1g d'eau. Dans l'état initial A, le volume du mélange gaz et eau est $V_A = 0.1\text{m}^3$, la température a pour valeur 27°C et la pression $p_A = 10^5\text{Pa}$. On admet que, lorsqu'il existe de l'eau liquide, son volume peut être négligé. On suppose de plus que la vapeur d'eau sèche se comporte comme un gaz parfait.

1. Montrer que, dans l'état A, toute l'eau est vaporisée. On rappelle que l'eau est sous forme de gaz si sa pression partielle est inférieure à la pression de vapeur saturante.
2. On effectue une compression isotherme réversible AB telle que le volume final, dans l'état B soit $V_B = 0.01\text{m}^3$. Montrer que dans l'état B, une partie de l'eau est sous forme liquide et calculer la fraction x_l de l'eau dans l'état liquide.
3. Calculer le travail et la chaleur reçus par le système dans cette transformation ainsi que la variation d'énergie interne et d'entropie.

Données: $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g.mol}^{-1}$; $p_{\text{sat,A}} = 3.70 \times 10^3\text{Pa}$; $L_{\text{vap}} = 2.45 \times 10^6\text{J.kg}^{-1}$; $C_{\text{Vm,gaz}} = C_{\text{Vm,H}_2\text{O,gaz}} = 5/2R$

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Corps pur diphasé
- \Rightarrow Enthalpie de changement d'état.
- \Rightarrow Pression de vapeur saturante.
- \Rightarrow Gaz parfait.

SECOND PRINCIPLE

3.1: Compétences

- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.
- Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques d'irréversibilité.
- Utiliser l'expression de la fonction d'état entropie.
- Exploiter l'extensivité de l'entropie
- Connaître la loi de Laplace et ses conditions d'application
- Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.

3.1 Connaître le contexte

3.1.1 Introduction

On dit que le second principe est historiquement antérieur au premier. L'idée sur laquelle il repose est en effet plus ancienne. En effet, le second principe permet de déterminer si une transformation peut se réaliser dans les deux sens (elle sera donc réversible) ou au contraire si elle ne peut se dérouler que dans un sens (elle sera donc irréversible). Par exemple, la détente de Joule Gay-Lussac est irréversible. Au contraire, l'affaissement d'un piston par ajout successif de toutes petites masses est réversible si on néglige les frottements.

3.1.1.1 Insuffisance du premier principe (en ligne)

3.1.1.2 Causes d'irréversibilité

Causes d'irréversibilité On sera amené à montrer qu'une transformation est irréversible. Il est important de pouvoir déterminer une cause d'irréversibilité. Les principales causes sont:

- la présence de forces de frottement (visqueux ou solide).
- la non uniformité des grandeurs intensives: elles entraînent en général des phénomènes de diffusion (thermiques ou de particules) qui sont irréversibles.
- les réactions chimiques (qui correspondent en réalité à la non uniformité d'une grandeur intensive particulière, le potentiel chimique)

On pourra noter qu'il peut y avoir plusieurs causes simultanées. En général, en trouver une suffit.

3.1.2 Enoncé

Important 3.1

Second principe de la thermodynamique

Pour tout système thermodynamique, on définit une fonction d'état S , extensive, appelée entropie telle que la variation d'entropie ΔS pour un système isolé ne peut qu'être positive.

$$\Delta S_{\text{isolé}} \geq 0$$

Important 3.2

Réécriture du second principe

Pour tout système thermodynamique fermé, la variation d'entropie ΔS du système se décompose (par extensivité) en deux termes:

- l'entropie S_e appelé entropie échangée correspond à l'entropie échangée avec le milieu extérieur dont on peut donner une expression en fonction des échanges de chaleur.
- l'autre, S_c appelé entropie créée n'a pas d'expression générale mais a la propriété d'être toujours positive ou nulle.

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{ech} + S_c \\ dS &= \delta S_{ech} + \delta S_c\end{aligned}$$

avec $S_c \leq 0$ et $\delta S_c \leq 0$.

3.1.2.1 Entropie créée et transformations réversibles

Important 3.3

Entropie créée et transformation réversible

- Pour une transformation réversible, l'entropie créée est nulle.
- Si la transformation est irréversible, l'entropie créée est strictement positive.

Important 3.4

Démonstration

- Supposons la transformation réversible, alors elle peut être parcourue dans les deux sens. Or pour une transformation de A vers B, $S_{c,A \rightarrow B} = -S_{c,B \rightarrow A}$. Donc Si $S_{c,A \rightarrow B} \geq 0$ alors $S_{c,B \rightarrow A} \leq 0$. Or le second principe implique que $S_{c,B \rightarrow A} \geq 0$, il vient: $S_{c,A \rightarrow B} = -S_{c,B \rightarrow A} = 0$.
- Si $S_{c,A \rightarrow B} = 0$ alors $S_{c,B \rightarrow A} = 0$. Cette transformation ne s'oppose pas au second principe, elle peut donc aussi être physiquement possible: la transformation de A vers B est donc réversible.

3.1.3 Expression des grandeurs

3.1.3.1 Entropie échangée

3.1.3.1.1 Expression générale (en ligne)

3.1.3.1.2 Cas d'une transformation adiabatique

Important 3.5

Entropie échangée et transformation adiabatique L'entropie échangée lors d'une transformation adiabatique est nulle.

3.1.3.1.3 Transformation réversible

Important 3.6

Entropie échangée - Cas d'une transformation réversible

Dans une transformation réversible, $S_{ech} = \Delta S$ puisque $S_c = 0$.

Important 3.7

Adiabatique réversible et isentropique

Il vient (second principe):

- Qu'une transformation adiabatique ET réversible est nécessairement isentropique.
- Qu'une transformation isentropique ET réversible est nécessairement adiabatique.
- ... Qu'une transformation isentropique ET adiabatique est nécessairement réversible.

3.1.3.1.4 Contact avec un thermostat

Important 3.8

Thermostat

Un thermostat (ou source de chaleur) est un système de capacité thermique infinie, n'échangeant pas de travail mais uniquement du transfert thermique avec l'extérieur. Il est caractérisé par sa température qui ne varie pas. Son évolution est considérée réversible.

Important 3.9

Entropie échangée avec un thermostat

Si un système fermé ne peut échanger de chaleur qu'avec un thermostat à température $T_{\text{thermostat}}$, l'entropie échangée est: $S_{ech} = \frac{Q}{T_{\text{thermostat}}}$ où Q la chaleur totale reçue du thermostat.

3.1.3.2 Entropie

3.1.3.2.1 Généralités

Important 3.10

Identité thermodynamique

En considérant l'énergie interne comme une fonction de S et V ($U(S, V)$) et sa différentielle s'écrit:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

Cette relation amène la définition thermodynamique de la température et de la pression vues précédemment. On obtient alors **l'identité thermodynamique**:

$$dU = TdS - PdV$$

3.1.3.2.2 Entropie des gaz parfaits

Important 3.11

Entropie des gaz parfaits

Pour un gaz parfait, l'entropie s'écrit:

$$\begin{aligned} S &= S_0 + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{TV^{\gamma-1}}{T_0V_0^{\gamma-1}} \right) \\ &= S_0 + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T^\gamma P^{1-\gamma}}{T_0^\gamma P_0^{1-\gamma}} \right) \\ &= S_0 + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{PV^\gamma}{P_0V_0^\gamma} \right) \end{aligned}$$

où S_0 est l'entropie du gaz à (T_0, P_0, V_0)

Important 3.12

Démonstration - Méthode 1

On utilise l'identité thermodynamique:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dS &= C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \\ \int_i^f dS &= \frac{nR}{\gamma - 1} \int_i^f \frac{dT}{T} + nR \int_i^f \frac{dV}{V} \\ \Delta S &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \\ \Delta S &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \end{aligned}$$

Important 3.13**Démonstration - Méthode 2**

Considérons la variation d'entropie sur une transformation infinitésimale réversible. **L'entropie étant une fonction d'état, la variation calculée se généralisera à toute transformation ce qui nous donnera une expression générale de la variation d'entropie.** Le second principe s'écrit:

$$\begin{aligned}
 dS &= \delta S_e + \delta S_c \\
 &= \frac{\delta Q}{T} + 0 \\
 &= \frac{dU - \delta W}{T} \\
 &= \frac{dU + PdV}{T} \\
 &= C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \\
 &= \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}
 \end{aligned}$$

soit en intégrant l'expression donnée $S(T, V)$. En utilisant la loi des gaz parfaits, on trouve les deux autres.

Important 3.14**Lois de Laplace**

- Lors d'une transformation isentropique, un gaz parfait suit les lois de Laplace (trivial à partir de l'expression de S).
- Lorsqu'un gaz parfait suit les lois de Laplace, sa transformation est isentropique (idem).

3.1.3.2.3 Phases condensées**Important 3.15****Entropie des phases condensées**

Pour des solides et des fluides peu dilatables et peu compressibles, on peut écrire:

$$dS \approx \frac{dU}{T} \approx \frac{dH}{T} \approx C \frac{dT}{T}$$

Cette expression s'obtient directement de l'identité thermodynamique sous l'hypothèse $dP = 0$ (peu dilatables) et $dV = 0$ (peu compressibles).

3.1.3.2.4 Changement d'état

Important 3.16

Entropie massique de changement d'état On appelle entropie massique de changement d'état à la pression P , la variation d'entropie Δs du corps pur au cours du changement d'état complet d'un kilogramme du corps pur considéré à la pression donnée.

Elle correspond à la différence d'entropie massique entre la phase finale pure et la phase initiale pure dans les mêmes conditions de pression:

$$\Delta s_{ph1 \rightarrow ph2}(T_{sat}) = s_{ph2}(T_{sat}) - s_{ph1}(T_{sat}) \quad (3.1)$$

Important 3.17

Relation entropie-enthalpie de changement d'état

$$\Delta s_{ph1 \rightarrow ph2}(T_{sat}) = \frac{\Delta h_{ph1 \rightarrow ph2}(T_{sat})}{T_{sat}} \quad (3.2)$$

Important 3.18

Démonstration On peut réécrire l'identité thermodynamique avec l'enthalpie:

$$\begin{aligned} dh &= du + dPv \\ &= du + Pdv + vdP \\ &= Tds - Pdv + Pdv + vdP \\ &= Tds + vdP \end{aligned}$$

Lors d'un changement d'état seul, si la température initiale et finale sont les mêmes, alors les pressions initiale et finale sont aussi les mêmes. On peut donc imaginer un chemin (S est une fonction d'état) où la transformation est isobare avec les mêmes états final et initial. Il vient $dh = Tds$ soit en intégrant ($T = T_{sat} = cste$):

$$\Delta s_{ph1 \rightarrow ph2}(T_{sat}) = \frac{\Delta h_{ph1 \rightarrow ph2}(T_{sat})}{T_{sat}} \quad (3.3)$$

3.1.3.3 Entropie créée

Il n'existe pas d'expression permettant de calculer l'entropie créée sinon le second principe. A l'image du transfert thermique, on calculera l'entropie créée en utilisant la relation $\Delta S = S_{ech} + S_c$.

L'autre cas est le cas d'une transformation réversible où l'on sait que l'entropie créée est nulle.

3.1.4 Interprétations

3.1.4.1 Enoncé de Clausius

Il s'agit de l'énoncé historique qui a conduit Clausius à élaborer le concept d'entropie.

Important 3.19

Enoncé historique de Clausius

Considérons deux solides en contact thermique. Le premier est à température T_f et le second à température $T_c > T_f$. Le transfert thermique ne s'effectue spontanément (sans intervention du milieu extérieur) que du corps chaud vers le corps froid.

3.2: Note:

Démonstration

Les caractéristiques du corps chaud (système Σ_c) seront notés avec un indice c et celles du corps froid (système Σ_f) avec un indice f . Les grandeurs sans indices concernent le système total $\{\Sigma_f + \Sigma_c\}$

Considérons le système $\{\Sigma_f + \Sigma_c\}$. Les deux principes s'écrivent appliqué à une transformation infinitésimale:

$$\begin{aligned} dU &= dU_c + dU_f = \delta W + \delta Q = 0 \\ dS &= dS_c + dS_f = \delta S_e + \delta S_c = \delta S_c \geq 0 \end{aligned}$$

Supposons la transformation réversible (**on calcule une fonction d'état donc on peut choisir un chemin**). Alors le second principe appliqué à chaque système pris séparément s'écrit:

$$\begin{aligned} dS_c &= \delta S_{ech,c} + \delta S_{c,c} = \frac{\delta Q_c}{T_c} \\ dS_f &= \delta S_{ech,f} + \delta S_{c,f} = \frac{\delta Q_f}{T_f} \end{aligned}$$

soit avec $\delta Q_c = dU_c + P_c dV_c$ et $\delta Q_f = dU_f + P_f dV_f$ (premier principe appliqué à chaque système pris séparément):

$$\begin{aligned} dS_c &= \frac{dU_c + P_c dV_c}{T_c} \\ dS_f &= \frac{dU_f + P_f dV_f}{T_f} \end{aligned}$$

Ces relations ne font intervenir que des variables d'état, elles peuvent donc être généraliser à toute transformation, même non réversible. Il¹ vient donc dans l'équation du second principe du système total:

$$dS = \frac{dU_c}{T_c} + \frac{P_c}{T_c} dV_c + \frac{dU_f}{T_f} + \frac{P_f}{T_f} dV_f \geq 0$$

On a utilisé ici l'extensivité de l'entropie.

On a montré que $dU_c = -dU_f$ et on travaille à volume constant (sinon il y aurait des travaux des forces de pression et le système ne serait pas isolé) $dV_c = -dV_f$ soit:

$$dS = \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c}\right) dU_f + \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_c}{T_c}\right) dV_f \geq 0$$

Pour des solides, $dV_f = 0$ soit $\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c}\right) dU_f \geq 0$ avec $\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c}\right) > 0$ si $T_f < T_c$. Il vient donc que $dU_f \geq 0$ soit $\delta Q_f = dU_f - \delta W_f = dU_f \geq 0$ et $\delta Q_c = -\delta Q_f \leq 0$. La chaleur ne peut donc bien passer que du corps chaud au corps froid.

Cette démonstration contient de nombreux points de méthodes extrêmement importants quand on étudie un système thermodynamique.

- Prise de recul: On est souvent amené à prendre l'intégrale des sous-systèmes dans un seul système pour ne pas avoir à étudier les échanges internes.
- Diviser pour mieux régner: A l'inverse, dans les systèmes composés de sous-ensemble on profitera de **l'extensivité** de l'énergie interne et de l'entropie pour les calculer comme des sommes de grandeurs exprimables en fonction des variables d'état de chaque sous système (impossible pour l'ensemble si T ou P n'est pas identique).
- Fonction d'état: l'utilisation de la propriété de l'entropie (ou de U) d'être une fonction d'état est fondamentale dans de nombreuses démonstration. Elle permet de calculer leur variation sur un chemin choisi (réversible) puis de **généraliser ces expressions puisqu'elles ne dépendent pas du chemin parcouru**.

¹ <http://r%C3%A9versible.fr>

3.1.4.2 Enoncé de Thomson

L'énoncé de Thomson est fondamental pour comprendre les limites des machines thermiques. Là où l'énoncé de Clausius s'intéresse à l'évolution interne d'un système et l'homogénéisation des grandeurs intensives, l'énoncé de Thomson traite de la dissymétrie entre le travail et le transfert thermique échangé.

Important 3.20

Enoncé de Thomson Un système en contact avec une seule source de chaleur (thermostat) ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail pour fournir de la chaleur.

3.3: Note:

Démonstration

Notons T_0 la température de la source de chaleur. Les deux principes appliqués au système sur un cycle s'écrivent (les variations des fonctions d'état sont nulles sur un cycle):

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

$$\Delta S = 0 = S_e + S_c = \frac{Q}{T_0} + S_c \geq \frac{Q}{T_0} \Rightarrow \frac{Q}{T_0} \leq 0$$

soit $Q < 0$ et $W > 0$.

3.2 S'entraîner

3.2.1 Exemples d'application

3.2.1.1 Transformations du gaz parfait.

3.4: Exercice

Déterminer la variation d'entropie pour une transformation:

1. isochore
2. isobare
3. isotherme

3.2.1.2 Compression isotherme

3.5: Exercice

Reprendre l'exercice de compression isotherme de cours du chapitre précédent sur la compression isotherme d'un gaz parfait et faire un bilan entropique pour le gaz dans les deux cas.

3.2.1.2.1 Changement d'état

3.6: Mélange eau-glace

Un récipient contenant un mélange de 0,5kg de glace à 273K avec 0,5kg d'eau liquide est placé dans l'air ambiant à la température $T_0 = 293\text{K}$ sous une pression extérieure de $p_0 = 1\text{bar}$. On constate qu'au bout d'une durée τ , on isole le récipient et on observe que 0,2kg de glace a fondu. Faire un bilan entropique du système. Les données numériques sont les mêmes que dans l'exercice précédent.

3.2.2 Second principe: Exercice d'application

3.2.2.1 Identité thermodynamique

3.7: Exercice

On définit les grandeurs énergétiques suivantes:

- Enthalpie : $H = U + PV$
- Energie libre : $F = U - TS$
- Enthalpie libre : $G = F + PV$

Exprimer les différentielles de ces trois grandeurs $dH(S, P)$, $dF(T, V)$, $dG(T, P)$ respectivement en fonction des différentielles (dS, dP) ; (dT, dV) ; (dT, dP)

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Identité thermodynamique.

3.2.2.2 Chauffage d'une masse d'eau

3.8: Exercice

1. Une masse de 1kg d'eau à 273K est mise en contact avec un thermostat à la température de 373K. Quelles sont, lorsque l'eau atteint 373K, les variations d'entropie:
 1. de l'eau
 2. du thermostat (on supposera qu'il n'y a pas de création d'entropie dans le thermostat)
 3. de l'univers (ou entropie créée)
2. Si la masse d'eau est mise en contact d'abord avec un thermostat à 323K puis avec celui à 373K, quelle est la variation d'entropie de l'Univers?
3. Comment l'eau pourrait-elle être chauffée de 273K à 373K en gardant l'entropie de l'Univers à peu près constant.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Entropie d'une phase condensée.

- \Rightarrow Entropie échangée.
- \Rightarrow Second principe.
- \Rightarrow Irréversibilité.

3.2.2.3 Bilan entropique du chauffage d'un morceau de cuivre

3.9: Exercice

1. On chauffe à l'aide d'un thermostat à la température $T_S = 600\text{K}$ une mole de cuivre solide pour faire passer sa température de 293K à 320K . On néglige la variation du volume et on admet que sa capacité thermique est $3R$. Effectuer un bilan entropique de ce chauffage. Conclure.
2. On fait passer un courant électrique de 5.0A dans un conducteur ohmique de 44Ω pendant 1h . La puissance fournie par effet Joule sert maintenir une enceinte à la température de 293K et fait passer la température de la résistance chauffante de 293K à 313K . On admet que la capacité thermique de la résistance chauffante est de $C = 5,0\text{J.K}^{-1}$. Effectuer le bilan entropique de l'opération. Conclure.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Entropie d'une phase condensée.
- \Rightarrow Entropie échangée.
- \Rightarrow Second principe.
- \Rightarrow Irréversibilité.

3.2.2.4 Transformations polytropiques d'un GP diatomique

3.10: Exercice

Soit n moles d'un gaz parfait diatomique dont le rapport des capacités calorifiques à pression constante et à volume constants est noté γ . On suppose qu'il subit des transformations polytropiques, c'est-à-dire que le produit PV^k est constant au cours des transformations ($k \in \mathbb{R}$ et constant).

1. Etablir l'expression différentielle de l'entropie dS et la mettre sous la forme $f(\gamma, n, R, k) \frac{dT}{T}$. (On ne supposera pas connu pour cette question l'expression de l'entropie d'un gaz parfait)
2. En déduire la variation d'entropie au cours de la transformation entre deux états A et B.
3. En supposant la transformation quasistatique, calculer le travail W et le transfert thermique Q .
4. A quelle situation correspondent les cas:
 - $k = 1$?
 - $k = 0$?
 - k infini?
 - $k = \gamma$?

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Entropie d'un gaz parfait.
- \Rightarrow Entropie échangée.
- \Rightarrow Second principe.
- \Rightarrow Irréversibilité.

3.2.2.5 Vaporisation réversible ou irréversible

3.11: Exercice

On vaporise une masse de $m=1\text{g}$ d'eau liquide des deux manières suivantes:

- la masse m est enfermée à 100°C sous la pression atmosphérique, dans un cylindre fermé par un piston. Par déplacement lent du piston, on augmente le volume à température constante et on s'arrête dès que toute l'eau est vaporisée. Le volume est alors égal à $V = 1,67\text{L}$.
- on introduit rapidement la masse m d'eau liquide initialement à 100°C dans un récipient fermé de même température, de volume $1,67\text{L}$ initialement vide. La température finale est à 100°C .

1. Calculer $Q_{\text{thermostat}}$ et les variations d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie de l'eau dans chaque cas.
2. Calculer l'entropie créée lors du processus irréversible.

Données numériques: Enthalpie massique de vaporisation de l'eau est $L_V = 2.25 \times 10^6 \text{J.kg}^{-1}$.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Corps pur diphasé.
- \Rightarrow Entropie de changement d'état.
- \Rightarrow Enthalpie de changement d'état.
- \Rightarrow Volume massique d'une phase condensée et d'un gaz.

3.2.3 Second principe: Travaux dirigés

3.2.3.1 Compression d'un gaz

3.12: Exercice

Un gaz parfait occupe un volume $V_1 = 10\text{L}$ à une température $T_1 = 273\text{K}$ et sous une pression $P_1 = 10\text{bar}$. La pression tombe **brusquement** de la valeur P_1 à la valeur $P_2 = 1\text{bar}$. La capacité thermique molaire à volume constant est $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$.

1. Déterminer l'état final du gaz. On précisera les hypothèses faites sur la transformation.
2. Calculer la variation d'entropie.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Entropie d'un gaz parfait.
- \Rightarrow Adiabatique.
- \Rightarrow Second principe.
- \Rightarrow Irréversibilité.

3.2.3.2 Sens d'un cycle monotherme

3.13: Exercice

Une mole de gaz parfait ($\gamma = 1,4$) subit la succession de transformations suivante:

- détente isotherme réversible de $P_A = 2\text{bar}$ et $T_A = 300\text{K}$ jusqu'à $P_B = 1\text{bar}$.
 - évolution isobare jusqu'à $V_C = 20,5\text{L}$ toujours en restant en contact avec le thermostat à T_A .
 - compression adiabatique réversible jusqu'à l'état A.
1. Représenter ce cycle en diagramme (P,V). S'agit-il d'un cycle moteur ou récepteur?
 2. Calculer la température en C, le travail W_{BC} et le transfert thermique Q_{BC} reçus par le gaz au cours de la transformation BC.
 3. En déduire l'entropie échangée avec le thermostat ainsi que l'entropie créée sur le cycle.
 4. Calculer la valeur numérique de l'entropie créée au cours d'un cycle. Le cycle proposé est-il réalisable? Pouvaient-on le prévoir? Le cycle inverse l'est-il?

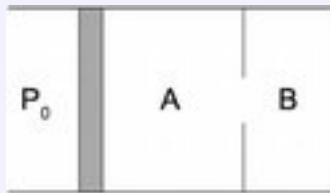
Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Entropie d'un gaz parfait.
- \Rightarrow Adiabatique.
- \Rightarrow Entropie créée.
- \Rightarrow Irréversibilité.
- \Rightarrow Cycle.
- \Rightarrow Lois de Laplace.

3.2.3.3 Détente irréversible d'un gaz parfait

3.14: Exercice

Soit le dispositif de la figure suivante. Les parois et le piston sont calorifugés. La paroi interne est fixe et laisse passer la chaleur. Elle est percée d'un trou fermé par une fenêtre amovible. La pression extérieure est $P_0 = 1\text{bar}$. Initialement le volume A est rempli d'un gaz parfait ($P_0 = 1\text{bar}$; $T_0 = 300\text{K}$; $n = 1\text{mol}$) et le volume B est vide. Le rapport des capacités thermiques du gaz γ vaut 1,4.



1. On ouvre la fenêtre. Décrire qualitativement ce qui se passe suivant la taille de l'enceinte B. En déduire l'existence d'un volume critique de B: V_C que l'on ne pas de calculer pour l'instant.
2. On suppose $V_B < V_C$.
 1. On appelle V_1 le volume final occupé par le gaz. Déterminer le travail reçu par le gaz en supposant le piston sans passe..
 2. Déterminer l'état final du gaz (P_1, V_1, T_1) en fonction de P_0, V_A et V_B .
 3. Calculer l'entropie créée. Conclure. Quelle est la cause de la création d'entropie?
 4. Déterminer V_C . Effectuer l'application numérique.
3. Reprendre les questions précédentes dans le cas $V_B > V_C$.
4. On suppose maintenant que seul le piston est adiabatique et que le dispositif est maintenu à T_0 par un

thermostat. On appelle V_{C1} le nouveau volume critique.

1. Déterminer le nouveau volume critique V_{C1} .
2. Calculer l'entropie créée quand $V_B < V_{C1}$.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Entropie d'un gaz parfait.
- \Rightarrow Adiabatique.
- \Rightarrow Thermostat.
- \Rightarrow Irréversibilité.

MACHINES THERMIQUES

4.1: Compétences

- Donner le sens des échanges énergétiques pour un moteur ou un récepteur thermique ditherme.
- Analyser un dispositif concret et le modéliser par une machine cyclique ditherme.
- Définir un rendement ou une efficacité et la relier aux énergies échangées au cours d'un cycle.
- Justifier et utiliser le théorème de Carnot
- Citer quelques ordres de grandeurs des rendements des machines thermiques réelles actuelles.
- Utiliser le premier principe dans un écoulement stationnaire.

4.1 Comprendre le contexte

Les machines thermiques sont la base de la révolution industrielle et d'une partie du fonctionnement industriel actuel. Leur but: effectuer une conversion d'énergie (ou de puissance) incluant un transfert thermique.

Leur fonctionnement général se base sur le principe simple d'équivalence entre travail et échange thermique (ou chaleur) — c'est-à-dire le premier principe tel que l'a énoncé Joule. On peut donc voir une machine thermique comme un système, en général un fluide passant par différentes transformations pour soit:

- prendre et donner de la chaleur à des corps pour fournir un travail mécanique: on parlera de **moteur**.
- à partir d'un travail mécanique reçu, effectuer un échange de chaleur qui ne peut se faire naturellement (refroidir en été, chauffer une pièce en hiver...). On distinguera deux types de machines suivant leur utilité:
- les réfrigérateurs, servant à refroidir une source froide
- les pompes à chaleur qui fonctionnent sur le même principe thermodynamique mais qui servent à maintenir une pièce à une température chaude.

4.1.1 Généralités

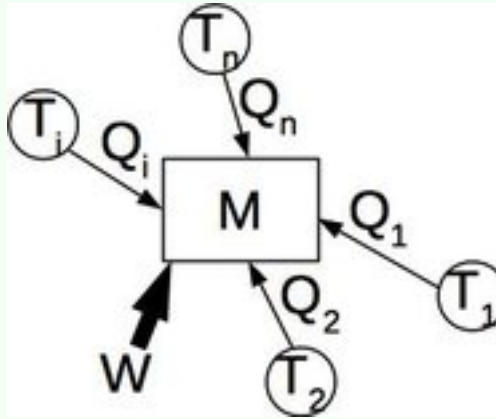
4.1.1.1 Définition

La suite de transformations permettant d'effectuer cette conversion ne dure en général pas plus de quelques secondes ou quelques minutes (quelques heures pour certaines machines très particulières). Or un réfrigérateur, un moteur de voiture... doivent pouvoir fonctionner plusieurs heures voire plusieurs mois sans qu'on doive relancer à chaque fois la machine. Il faut donc qu'à la fin de la transformation, on soit revenu au point de départ pour recommencer la série de transformations: les machines thermiques fonctionnent en général sur des cycles (ce qui ne veut pas dire qu'il n'y a pas des transformations non cycliques à l'allumage).

Important 4.1

Machines thermiques

Une machine thermique est constituée d'un système (M) qui, en général décrit des cycles fermés successifs. Au cours du cycle, il échange du transfert thermique Q_i avec des sources de chaleur Σ_i à température T_i et du travail mécanique W_i avec les systèmes mécaniques (notés Sm_i).



4.1.1.2 Relations générales

Relations générales

La base de l'étude des machines thermiques est l'utilisation des deux premiers principes de la thermodynamique. Rappelons que la transformation se fait sur un cycle, donc la variation des fonctions d'état est nulle pour le système:

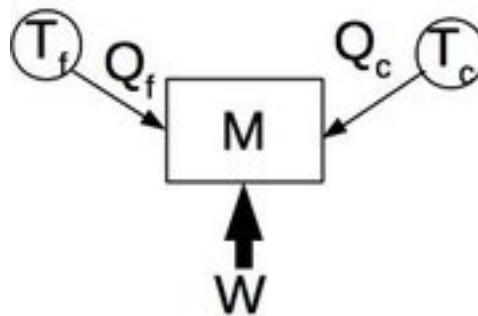
$$\Delta U = 0 = \sum_i Q_i + \sum_i W_i$$

$$\Delta S = 0 = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + S_c \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

4.1.1.3 Cas d'une machine ditherme

Notation: Nous allons noter avec des indices f , les données relatives au thermostat de plus basse température, ce sera donc une source froide. Nous noterons avec des indices c les données relatives au thermostat de plus haute température, ce sera donc une source chaude.

Modélisation et équation



$$W + Q_c + Q_f = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad (4.2)$$

4.2: Note:

Typologie des machines thermiques On distingue les machines thermiques en fonction des grandeurs utiles et à fournir. Remarquons d'abord que tous les échanges ne peuvent être positifs. On laissera aussi de côté les cas inutiles.

- Moteur: $W < 0$; $Q_f < 0$; $Q_c > 0$. La grandeur utile est le travail mécanique fourni $|W|$ et la grandeur à fournir est la chaleur fournie par la source chaude Q_c .
- Réfrigérateur: $W > 0$; $Q_f > 0$; $Q_c < 0$. La grandeur utile est l'énergie prélevée à la source froide Q_f et la grandeur à fournir est le travail mécanique W .
- Pompe à chaleur: $W > 0$; $Q_f > 0$; $Q_c < 0$. La grandeur utile est la chaleur fournie à la source chaude $|Q_c|$ et la grandeur à fournir est le travail mécanique W .

4.1.1.4 Cogénération

Principe général

On remarque que dans les machines dithermes, l'un des échanges thermiques est inutile. Par exemple, le moteur fournit de la chaleur à la source froide.

Dans un souci de récupération d'énergie, on essaie aujourd'hui de construire des machines thermiques permettant de récupérer cette énergie pour une utilisation:

- interne: par exemple dans le cas du moteur, une partie de l'énergie libérée est réutiliser au contact de la source chaude (cf le devoir sur le moteur de Stirling)
- externe: toujours dans le cas du moteur l'énergie thermique fournit à la source froide ou le surplus d'énergie thermique venu de la source chaude sert à un système de chauffage.

Lorsqu'une machine thermique est conçue pour que l'énergie mécanique ET l'énergie thermique soient toutes les deux utilisées, on parle de **cogénération**.

4.1.2 Moteurs thermiques

4.1.2.1 Généralités

Dans le cas d'un moteur, c'est le travail fourni $|W|$ qui est la grandeur utile et la machine thermique fonctionne car on lui apporte de l'énergie sous forme de chaleur: c'est la chaleur reçue de la source chaude Q_c qui est l'énergie fournie.

Le rendement d'un moteur ditherme s'écrit donc:

$$\rho = \frac{|W|}{Q_c}$$

Important 4.2

Rendement de Carnot du moteur ditherme

Le rendement maximal d'un moteur ditherme est obtenu pour un cycle réversible. Il ne dépend que des températures des sources chaudes et froides et pas de la façon dont les échanges d'énergie s'effectuent. Il a pour

expression:

$$\rho_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

On l'appelle rendement de Carnot d'un moteur ditherme.

Important 4.3

Démonstration

Le but est d'exprimer le rapport W/Q_c en valeur absolue. On doit donc en premier lieu éliminer Q_f . L'écritures des deux principes suggèrent d'utiliser plutôt le second (il n'y a pas W). On veut une inégalité permettant de chercher un maximum de ρ . On peut comprendre que c'est la positivité de l'entropie créée qui va nous le donner. Du second principe, il vient: $Q_f = -\frac{T_f}{T_c}Q_c - T_f S_c$. En divisant par Q_c le premier principe, il vient:

$$\begin{aligned}\rho &= -\frac{W}{Q_c} \\ &= 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \\ &= 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_c}{Q_c}\end{aligned}$$

Comme $S_c \geq 0$, ce rendement est maximal pour $S_c = 0$ c'est-à-dire pour une transformation réversible et $\rho_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$.

4.1.2.2 Exemples (en ligne)

4.1.3 Récepteurs

4.1.3.1 Réfrigérateur

4.1.3.1.1 Généralités

Dans un réfrigérateur, la grandeur utile est la quantité de chaleur prise à la source froide Q_f : l'intérieur du réfrigérateur. La source chaude est quant à elle l'atmosphère extérieure en général.

L'efficacité d'un réfrigérateur correspond donc au rapport entre la quantité de chaleur prise à la source froide et le travail fourni au système $e = \frac{Q_f}{W}$.

Important 4.4

Efficacité de Carnot

L'efficacité maximale d'un réfrigérateur ditherme ne dépend que des températures des sources chaudes et froides. Il s'obtient lors d'un cycle réversible et a pour expression:

$$e_C = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

On appelle cette efficacité, efficacité de Carnot pour un réfrigérateur.

Important 4.5**Démonstration**

Du second principe, il vient: $Q_c = -\frac{T_c}{T_f} Q_f - T_c S_c$. En divisant par Q_c le premier principe, il vient:

$$\begin{aligned}\frac{1}{e} &= \frac{W}{Q_f} \\ &= -1 - \frac{Q_c}{Q_f} \\ &= -1 + \frac{T_c}{T_f} + \frac{T_c S_c}{Q_f} \\ e &= \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1 + \frac{T_c S_c}{Q_f}}\end{aligned}$$

Comme $S_c \geq 0$, cette efficacité est maximale pour $S_c = 0$ c'est-à-dire pour une transformation réversible et $e_C = \frac{T_f}{T_c - T_f}$.

4.1.3.1.2 Exemple (en ligne)**4.1.3.2 Pompe à chaleur**

Dans une pompe à chaleur, la grandeur utile est la quantité de chaleur cédée à la source chaude Q_c . Celle-ci peut-être par exemple une pièce à maintenir à température constante, un moteur... La pompe à chaleur la plus utilisée est la pompe à air où grâce à un travail (initialement électrique mais qui est en général converti en un travail mécanique), la pompe prend de la chaleur à de l'air et en fourni à la pièce à chauffer. La chaleur prise à la source froide est donc d'une certaine manière "gratuite" et seul le travail apporté W correspond à l'énergie fournie.

L'efficacité d'une pompe à chaleur correspond donc au rapport entre la quantité de chaleur fournie à la source chaude et le travail fourni au système $e = \frac{|Q_c|}{W}$

Important 4.6**Efficacité de Carnot**

L'efficacité maximale d'une pompe à chaleur ditherme ne dépend que des températures des sources chaudes et froides. Il s'obtient lors d'un cycle réversible et a pour expression:

$$e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

On appelle cette efficacité, efficacité de Carnot pour une pompe à chaleur.

Important 4.7**Démonstration**

Du second principe, il vient: $Q_f = -\frac{T_f}{T_c} Q_c - T_f S_c$. En divisant par Q_c le premier principe, il vient:

$$\begin{aligned}\frac{1}{e} &= -\frac{W}{Q_c} \\ &= 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \\ &= 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_c}{Q_c} \\ e &= \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c} + \frac{T_f S_c}{|Q_c|}}\end{aligned}$$

Comme $S_c \geq 0$, cette efficacité est maximale pour $S_c = 0$ c'est-à-dire pour une transformation réversible et $e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$.

4.2 S'entraîner

4.2.1 Méthodes d'études

4.2.1.1 Méthodes d'étude d'une machine thermique

Il existe différentes méthodes d'étude d'une machine thermique suivant son fonctionnement et sa description.

La première, très générale consiste à décrire simplement les sources avec lesquelles la machine échange et le travail total W sur le cycle. On utilise en général les diagrammes proposés au début du chapitre. L'étude consiste à utiliser les deux principes sur le cycle complet. Les exemples sont ceux qui ont été donnés précédemment, notamment dans les calculs des efficacités/rendement de Carnot.

L'intérêt de cette méthode est sa simplicité mais elle permet la description de la réalisation technologique qui peut donner des informations supplémentaires. De plus, on perd la "temporalité" des transformations.

La seconde méthode consiste à décrire les étapes successives de la transformation du système contenu dans la machine thermique (carburant ou fluide caloporteur). Les descriptions précédentes du cycle de Beau de Rochas et du cycle de Rankine en sont des exemples. On distingue néanmoins l'étude de ces deux cycles.

- Dans le cas du moteur à explosion, le fluide est contenu dans un cylindre et ne se déplace pas durant les transformations. On applique donc les lois habituelles.
- Dans le cas du cycle de Rankine (et dans beaucoup de cas étudiés dans les machines thermiques), le fluide qui subit les transformations circule dans des conduites et passe par différents organes où il subit détente, compression ou échange thermique. On **doit donc l'étudier comme un fluide en écoulement**.

4.2.1.2 Moteur à explosion

4.3: Exercice

On se propose d'étudier la modélisation proposée du cycle de Beau de Rochas

Dans la suite, nous allons faire une étude thermodynamique du gaz et nous supposons que la capacité calorifiques du gaz avant et après la combustion est la même. Ceci n'est pas rigoureusement exact car la combustion de l'essence change la composition du mélange (par exemple apparition de CO_2 et disparition de du carburant). Néanmoins, cette supposition, bien qu'inexacte donne une très bonne approximation car en réalité, le rapport air/essence est nettement en faveur de l'air dans les voitures (environ 16g/18g d'air pour 1g d'essence, sinon, on noie le moteur). On peut donc en première approximation assimiler le mélange à celui du gaz: l'air. On suppose le gaz parfait de coefficient γ

1. Dessiner le diagramme de Watt théorique du moteur? Rechercher des tracés approximatifs du diagramme réels. Commenter en terme de travail fourni.
2. La compression isentropique de la phase 2 est-elle un temps moteur ou récepteur? Préciser comment, dans la pratique, la puissance est-elle fournie au cylindre durant cette phase?
3. Déterminer le rendement du cycle en fonction du rapport des volumes $\alpha_{1,2} = \frac{V_1}{V_2}$.
4. Pour $\gamma = 1,4$; $V_2 = 0,2L$; $V_1 = 1,8L$, déterminer le rendement ρ .

4.2.1.3 Cycle de Rankine

4.4: Exercice

Représenter sur un diagramme de Clapeyron le cycle de Rankine.

Un calcul de l'efficacité d'un congélateur utilisant un cycle de Rankine inversé et proposé en devoir libre.

4.2.2 Exercice d'application

4.2.2.1 Moteur ditherme

4.5: Exercice

Montrer qu'un moteur ditherme ne peut que fournir de la chaleur à la source froide et en prendre à la source chaude.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Machine thermique : Bilan global.

4.2.2.2 Cycle de Joule

On considère une machine thermique constituée d'une mole de gaz parfait (coefficient γ) subissant le cycle suivant:

1. Une compression isentropique de $P_A = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ à $P_B = kP_A$. La température initiale est $T_A = 300\text{K}$.
2. Une échauffement isobare jusqu'à une température $T_C = 1000\text{K}$
3. Une détente isentropique avec un retour à la pression P_A
4. Une refroidissement isobare jusqu'à l'état initial.

Toutes les transformations sont supposées réversibles et $k = 10$.

1. Représenter le cycle sur un diagramme de Watt et préciser son caractère moteur ou récepteur.
2. Exprimer $S(T)$ sur une transformation isobare et en déduire le tracer du cycle dans un diagramme entropique (T, S)
3. Exprimer les transferts thermiques reçus par le gaz sur chaque transformation. Commenter le signe des chaque transfert thermique.
4. En déduire le travail total W sur le cycle.
5. Déterminer le rendement (si c'est un moteur) ou l'efficacité de la pompe à chaleur (si c'est un récepteur).

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Gaz parfait.
- \Rightarrow Cycle.
- \Rightarrow Rendement et efficacité.
- \Rightarrow Diagramme de Watt.
- \Rightarrow Lois de Laplace.

4.2.3 Travaux dirigés

4.2.3.1 Etude d'un réfrigérateur

4.6: Exercice

Un réfrigérateur à absorption est une machine frigorifique tritherme sans échange de travail avec l'extérieur. L'énergie est fournie sous forme thermique et à haute température par un bouilleur à T_0 . Le condenseur est en contact thermique avec le milieu extérieur de température $T_1 < T_0$. L'évaporateur est en contact thermique avec la source de température $T_2 < T_1$. L'énergie est prélevée à la source froide au niveau de l'évaporateur. Définir et calculer l'efficacité frigorifique maximale, fonction des trois températures T_0, T_1 et T_2 .

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Machine thermique : Bilan global.
- \Rightarrow Rendement et efficacité.

4.2.3.2 Pompe à chaleur

4.7: Exercice

Un fluide décrit des cycles réversibles du type pompe à chaleur entre une source froide de température constante $T_0 = 12^\circ\text{C}$ et un réservoir d'une tonne d'eau, dont la température initiale est $T_0 = 12^\circ\text{C}$, ne pouvant échanger de la chaleur qu'avec ce fluide. La capacité thermique massique de l'eau est $c = 4.18\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

1. Déterminer le travail W fourni par le milieu extérieur quand l'eau du réservoir a atteint la température 47°C .
2. Quelle aurait été l'élévation de température si la même énergie avait été fournie directement par une résistante chauffante?

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Machine thermique : Bilan global.
- \Rightarrow Rendement et efficacité.

4.2.3.3 Optimisation du chauffage d'un local

4.8: Exercice

On souhaite maintenir la température d'un local à $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$ alors que la température extérieure est $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$. L'énergie thermique nécessaire est de $Q_c = 32\text{MJ}$ par heure. Par un système de chauffage central direct, on brûle a litres de fuel par jours (a est de l'ordre de 25 litres, sa valeur exacte n'intervient pas dans l'exercice).

1. On utilise une pompe à chaleur fonctionnant réversiblement entre le local et l'extérieur, le fuel servant à faire fonctionner le moteur de cette pompe, comme nous le décrit la question. Calculer l'efficacité de la pompe à chaleur. En déduire la puissance consommée par cette pompe.

Deux conseillers proposent chacun un dispositif qu'ils déclarent thermodynamiquement plus avantageux que le chauffage central:

- dispositif du conseiller 1: les a litres de fuel sont brûlés, l'énergie thermique Q récupérée permet d'assurer la vaporisation de l'eau d'une chaudière auxiliaire à la température $\theta_3 = 210^\circ\text{C}$ qui sert de source chaude à un moteur ditherme réversible dont la source froide est le local le travail fourni servant à faire fonctionner la pompe à chaleur étudiée à la question précédente.
- dispositif du conseiller 2: le principe est le même mais la chaudière auxiliaire est à la température $\theta_4 = 260^\circ\text{C}$ et le moteur fonctionne entre cette chaudière et l'air extérieur.

Dans les deux cas, on suppose que toute l'énergie thermique Q obtenue par combustion du fuel est fournie par la chaudière auxiliaire au fluide du moteur.

1. Dans les deux cas, calculer la durée Δt pendant lequel le chauffage sera assuré avec les a litres de fuel.
2. Lequel de ces deux systèmes est le plus économique? Le système le plus économique tire-t-il son avantage de la température à laquelle fonctionne la chaudière auxiliaire ou cet avantage se maintient-il pour $\theta_3 = \theta_4$? Expliquer.
3. La durée de chauffage, pour une quantité de fuel donnée, augmentant avec la température de la chaudière auxiliaire, un troisième conseiller prétend qu'il pourra, en utilisant le même dispositif, augmenter la durée du chauffage. A-t-il tort ou raison? Pourquoi?

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Machine thermique : Bilan global.
- \Rightarrow Rendement et efficacité.

4.2.3.4 Cycle de Rankine moteur

On considère le cycle suivant subi par du fréon (toutes les transformations sont réversibles).

1. Depuis un état de liquide non saturé à la température T_A et pression P_A , on réalise une échauffement isobare jusqu'à saturation (la température est alors T_S) puis une vaporisation complète isobare et isotherme.
2. Le fluide subit ensuite une détente adiabatique jusqu'à une température T_C où il est dans un état diphasé.
3. La vapeur restante est ensuite condensée totalement de manière isobare et isotherme.
4. Le fluide revient à son état initial par une compression adiabatique.

On connaît:

- La capacité thermique massique du liquide supposée indépendante de la température: c_l
- Les enthalpies massiques de vaporisation à T_S ($\Delta h(T_S)$) et T_C ($\Delta h(T_C)$).
- La capacité thermique massique du gaz supposée indépendante de la température: c_g . On supposera que le gaz suit la deuxième loi de Joule.

4.9: Exercice

1. Représenter le cycle dans un diagramme (T,s) en notant que $T_A - T_C \ll T_C$. On supposera par la suite $T_A \approx T_C$
2. Déterminer le transfert thermique massique reçu par le fluide caloporteur durant la première transformation en fonction de c_l, T_C, T_S et $\Delta h(T_S)$.
3. Déterminer la fraction massique de gaz x_g restant après la détente adiabatique en fonction de c_g, T_S, T_C et $\Delta h(T_C)$
4. Déterminer le transfert thermique massique reçu par le fluide caloporteur durant la troisième transformation en fonction de $\Delta h(T_C)$ et x_g
5. En déduire le travail total reçu par le fluide durant le cycle puis le rendement du moteur ainsi réalisé.

Point utile pour cet exercice

- \Rightarrow Corps pur diphasé.
- \Rightarrow Cycle.
- \Rightarrow Rendement et efficacité.
- \Rightarrow Diagramme de Clapeyron.
- \Rightarrow Enthalpie de changement d'état.