

I – Thermodynamique

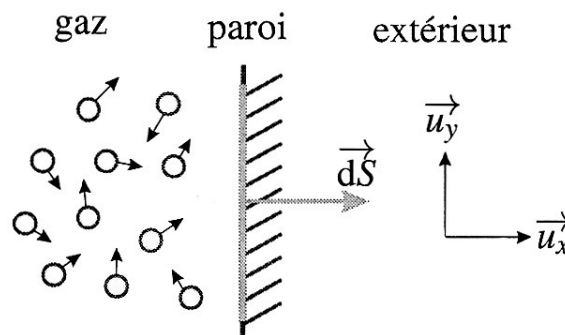
I - Système thermodynamique à l'équilibre

I-1) Le gaz parfait

a) Démonstration de la pression cinétique

On appelle m^* la masse d'une molécule du gaz et $n^* = N/V$ la densité moléculaire, nombre de molécules par unité de volume.

Pour le calcul on prend une base cartésienne :



« Zoom » sur
l'élément de surface et choix du
repère.

On fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Les molécules ont toutes une vitesse de norme égale à u ;
- Les molécules se déplacent uniquement dans la direction et le sens de l'un des six vecteurs de la base...
- En raison de l'isotropie de la distribution, il y a $1/6$ des molécules qui se déplacent dans la direction et le sens de chacun des six vecteurs précédents.

On note \overrightarrow{dF} la force exercée par les molécules du gaz sur l'élément de surface \overrightarrow{dS} . Si l'on applique la relation fondamentale de la dynamique à cet élément de paroi, cette force est reliée à la

variation de la quantité de mouvement de \overrightarrow{dS} due aux chocs des particules pendant l'intervalle de temps dt par :

$$\overrightarrow{dp_{dS}} = \overrightarrow{dF} dt$$

Or, d'après le principe des actions réciproques, la force exercée par les molécules sur la paroi est l'opposé de la force exercée par la paroi sur les molécules, donc la variation de la quantité de mouvement de l'élément de paroi dS due au choc des molécules est l'opposé de la variation de quantité de mouvement des molécules venant frapper dS , soit :

$$\overrightarrow{dp_{dS}} = -\overrightarrow{dp_{molécules}}$$

Pour déterminer \overrightarrow{dF} on va exprimer cette variation de quantité de mouvement $\overrightarrow{dp_{molécules}}$.

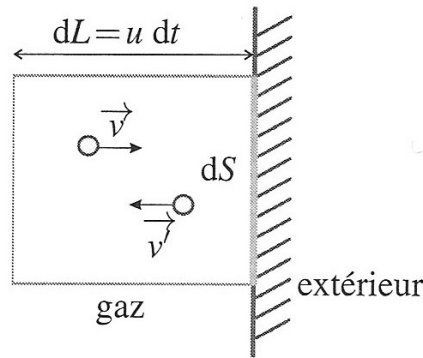
On calcule tout d'abord la variation de quantité de mouvement d'une molécule rebondissant sur la paroi. Cette molécule a, avant le choc, la vitesse $\vec{v} = u \vec{u}_x$ (seule possibilité pour qu'il y ait choc) et après le choc elle repart avec une vitesse finale $\vec{v}' = -u \vec{u}_x$.

La variation de la quantité de mouvement de cette molécule est donc :

$$\overrightarrow{dp_1} = m^* (\vec{v}' - \vec{v}) = -2m^* u \vec{u}_x$$

Il faut maintenant déterminer combien de molécules viennent heurter la paroi pendant un intervalle de temps dt . Pendant dt les molécules auront parcouru la distance $dL = udt$, si elles ne rencontrent aucun obstacle. Ainsi, les molécules venant heurter la paroi pendant dt doivent se situer à une distance inférieure ou égale à dL . Ce sont donc les molécules occupant le volume cylindrique $d\tau$, de hauteur

dL et de section dS, situé devant la surface.



Cylindre de volume
 $d\tau = dS u dt$ contenant les
 molécules venant frapper dS
 pendant dt.

Ce volume contient $n^* d\tau$ molécules dont seulement $1/6$ se dirigent vers la paroi. Le nombre de molécules entrant en collision avec dS pendant dt est donc :

$$dN = \frac{1}{6} n^* d\tau = \frac{1}{6} n^* dS u dt$$

La variation de quantité de mouvement des molécules rencontrant la surface dS pendant dt est donc :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{dp_{molécules}} &= dN \overrightarrow{dp_1} = \frac{1}{6} n^* dS u dt (-2m^* u \overrightarrow{u_x}) \\ \Leftrightarrow \overrightarrow{dp_{molécules}} &= -\frac{1}{3} n^* m^* dS u^2 dt (\overrightarrow{u_x}) \end{aligned}$$

La variation de quantité de mouvement de dS pendant dt est donc :

$$\overrightarrow{dp_{ds}} = -\overrightarrow{dp_{molécules}} = \frac{1}{3} n^* m^* dS u^2 dt (\overrightarrow{u_x})$$

Sachant que la force dF exercée sur dS vérifie : $\overrightarrow{dp_{ds}} = \overrightarrow{dF} dt$, on en déduit :

$$\overrightarrow{dF} = \frac{1}{3} n^* m^* u^2 dS \overrightarrow{u_x}$$

et puisque : $\overrightarrow{dF} = p d\vec{S}$, alors la pression est donnée par :

$$p = \frac{1}{3} n^* m^* u^2$$

La pression est proportionnelle à la masse des molécules m^* , à la densité moléculaire n^* et à la vitesse quadratique moyenne u au carré.

I-2) Relations sur le gaz parfait

a) Définition cinétique de la température

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m^* \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m^* u^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

On admettra que cette relation est valable aussi dans le cas d'un gaz de molécules polyatomiques :

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

b) Équation d'état d'un gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle théorique de gaz dans lequel les molécules n'ont aucune interaction entre elles.

Dans le cas du gaz parfait on peut utiliser l'expression de la pression :

$$p = \frac{1}{3} n^* m^* u^2 = \frac{1}{3} n^* m^* \frac{3k_B T}{m} = n^* k_B T = \frac{N}{V} k_B T$$

Donc :

$$pV = Nk_B T \Rightarrow pV = n \cdot N_a k_B T$$

où $R = N_a k_B = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Rightarrow pV = nRT$$

I-3) Energie interne du GP

a) Définition

L'énergie interne U du système thermodynamique Σ est la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques de Σ . Elle comprend :

- L'énergie cinétique des particules microscopiques,
- L'énergie potentielle d'interaction de ces particules.

L'énergie interne se mesure en joules, de symbole J.

b) La capacité thermique à volume constant C_v

On appelle capacité thermique à volume constant d'un système fermé Σ la grandeur C_v telle que :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

C_v se mesure en joules par kelvin : JK^{-1}

c) Cas du gaz parfait monoatomique

Dans un gaz parfait les particules n'interagissent pas donc leur énergie potentielle d'interaction est nulle. Ainsi l'énergie interne se réduit à l'énergie cinétique des particules.

$$U = N \langle E_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{3}{2} n R \Rightarrow C_{vm} = 12,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

d) Cas d'un gaz parfait diatomique

Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles, elle vaut :

$$C_v = \frac{5}{2} n R \Rightarrow C_{vm} = 20,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

e) Première loi de Joule

Les gaz parfaits vérifient la première loi de Joule : leur énergie interne molaire ne dépend que de la température, ce que l'on peut écrire :

$$U_m = U_m(T)$$

f) Cas d'une phase condensée incompressible

L'énergie interne d'une phase condensée (solide ou liquide) incompressible ne dépend que de la température :

$$U_m = U_m(T).$$

La capacité thermique à volume constant n'a pas la même valeur que pour un gaz parfait, elle peut être beaucoup plus grande. Par exemple, pour l'eau :

$$c_{v,eau} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \Rightarrow C_{vm,eau} = 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

II - Système diphasé à l'équilibre

II-1) Diagramme (P,T)

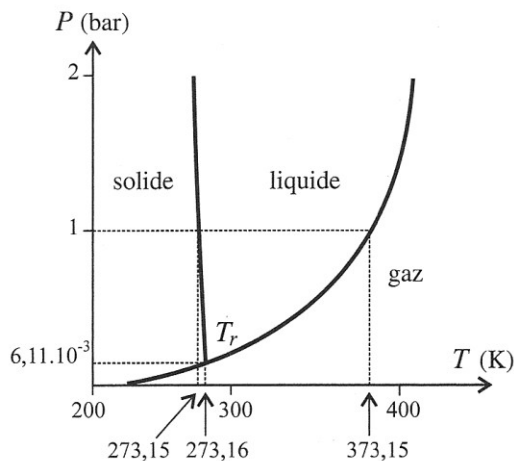


Diagramme de phases de l'eau.

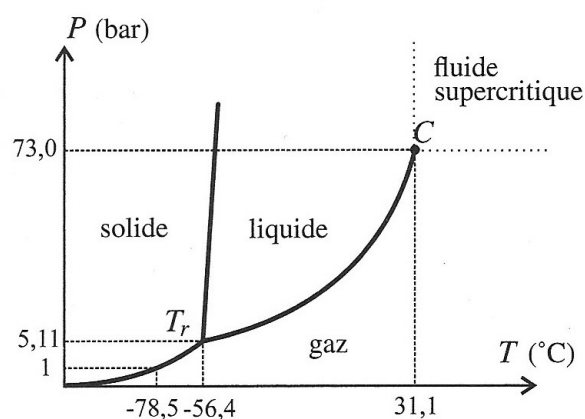


Diagramme de phases du dioxyde de carbone.

II-2) Variables d'état d'un système diphasé

a) Titre massique et molaires

On utilise souvent les titres massiques w_I et w_{II} respectifs des phases I et II dans le système définis par :

$$w_I = \frac{m_I}{m_I + m_{II}} \text{ et } w_{II} = \frac{m_{II}}{m_I + m_{II}}$$

ou les titres molaires :

$$x_I = \frac{n_I}{n_I + n_{II}} \text{ et } x_{II} = \frac{n_{II}}{n_I + n_{II}}$$

Ces titres vérifient les relations :

$$w_I + w_{II} = 1 \text{ et } x_I + x_{II} = 1$$

De plus, M étant la masse molaire du corps pur considéré, on a :

$$m_I = n_I M \text{ et } m_{II} = n_{II} M \Rightarrow w_I = x_I \text{ et } w_{II} = x_{II}$$

II-3) Diagramme de Clapeyron

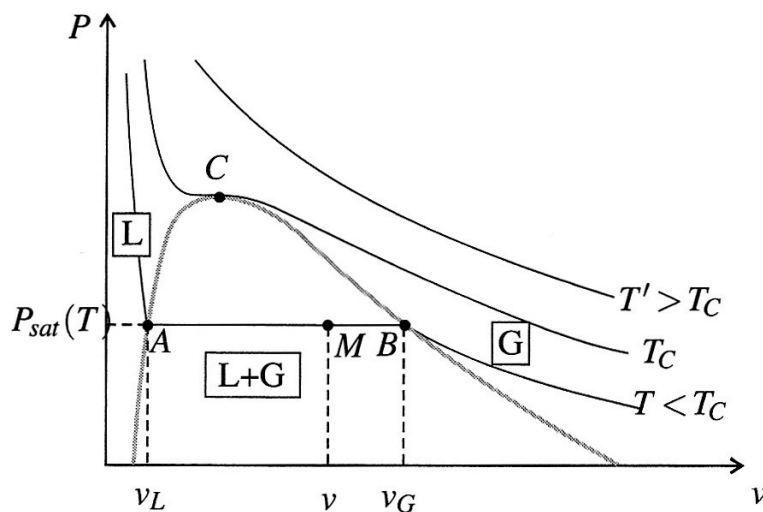


Diagramme de Clapeyron ($P > P_{Tr}$ et $T > T_{Tr}$).

II-4) Théorème des moments chimiques

Le liquide contenu dans le système, a pour volume massique v_L et le gaz a pour volume massique v_G . Ainsi, le volume total du système est :

$$\begin{aligned} V &= m_L v_L + m_G v_G \Rightarrow v = x_L v_L + x_G v_G \\ \Rightarrow v &= (1 - x_G) v_L + x_G v_G = v_L + x_G (v_G - v_L) \end{aligned}$$

Donc :

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = \frac{AM}{AB} \Rightarrow x_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} = \frac{MB}{AB}$$

Ainsi, plus le point M est près de B (respectivement de A) plus il y a de gaz (respectivement de liquide) dans le système.

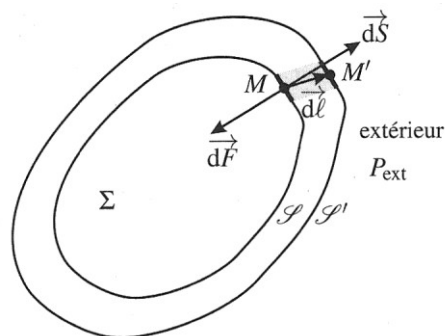
III - Energie échangée par un système

III-1) Travail des forces de pression

a) Démonstration

On considère un système Σ soumis à une pression extérieure P_{ext} uniforme (c'est-à-dire identique en tous les points de la surface du système). On suppose que la frontière du système se déforme de manière infinitésimale, passant de S à S' : tout point M de S se déplace en un point M' de S' et on note :

$\vec{dl} = \vec{MM'}$ le petit déplacement de ce point.



Calcul du travail de la force de pression, dans le cas général. Le volume en gris est égal à $\vec{dl} \cdot \vec{dS}$.

La force exercée par l'extérieur sur l'élément de surface \vec{dS} est $\vec{dF} = -P_{\text{ext}} \vec{dS}$ et son travail élémentaire dans ce déplacement est :

$$\delta^2 W = \vec{dF} \cdot \vec{dl} = -P_{\text{ext}} \vec{dS} \cdot \vec{dl} = -P_{\text{ext}} d^2 V$$

Ainsi le travail des forces de pression s'exerçant sur toute la surface du système est :

$$\delta W = \int_{M \in S} -P_{ext} d^2V$$

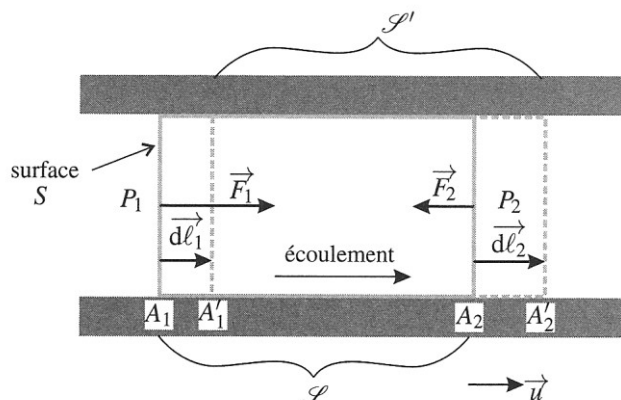
$$\delta W = -P_{ext} dV$$

où dV est le volume compris entre S et S' .

Lors d'une transformation d'un système entre un état initial i et un état final f , le travail des forces de la pression extérieure sur le système est :

$$W = \int_{EI}^{EF} \delta W = - \int_{EI}^{EF} P_{ext} dV$$

b) Cas particulier d'un fluide en écoulement



Calcul du travail des forces de pression, dans le cas d'un écoulement dans un conduit.

La force de pression \vec{F}_1 fournit dans le déplacement considéré le travail : $\delta W_1 = \vec{F}_1 \cdot \vec{dl}_1 = P_1 S \vec{u} \cdot \vec{dl}_1 = P_1 dV_1$ où dV_1 est le volume compris entre les section A_1 et A'_1 .

La force de pression exercée appliquée à Σ sur la section A_2 s'écrit : $\vec{F}_2 = -P_2 S \vec{u}$ d'où :

$$\delta W_2 = -P_2 dV_2$$

Au total, le travail des forces de pressions est dans ce cas :

$$\delta W = P_1 dV_1 - P_2 dV_2$$

c) Transformation mécaniquement réversible

Une transformation mécaniquement réversible est une transformation au cours de laquelle la pression P du système est définie à chaque instant et toujours égale à la pression extérieure, soit : $P = P_{\text{ext}}$.

Dans le cas d'une transformation mécaniquement réversible le travail des forces de pression s'exerçant sur le système s'écrit :

$$W = - \int_i^f P dV \text{ où } P \text{ est la pression dans le système.}$$

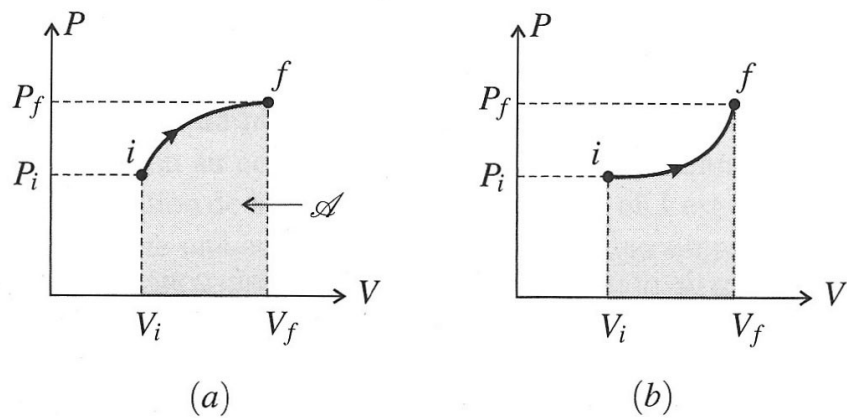
d) Interprétation géométrique

La valeur absolue du travail des forces de pression est égale à l'aire A comprise entre la courbe représentant la transformation du système dans le diagramme de Clapeyron et l'axe des abscisses.

Le travail algébrique est :

$W = +A$ si $V_f < V_i$ (le gaz reçoit du travail si son volume diminue),

$W = -A$ si $V_f > V_i$ (le gaz cède du travail si son volume augmente).



Interprétation géométrique du travail des forces de pression.

Le travail W des forces de pression reçu par un système au cours d'un cycle est négatif lorsque le cycle est décrit dans le sens horaire dans le diagramme de Clapeyron. Dans ce cas le système fournit du travail, Un tel cycle est appelé cycle moteur.

Le travail W des forces de pression reçu par un système au cours d'un cycle est positif lorsque le cycle est décrit dans le sens trigonométrique dans le diagramme de Clapeyron. Dans ce cas le système reçoit du travail. Un tel cycle est appelé cycle récepteur.

Dans les deux cas, la valeur absolue du travail échangé par le système est égale à l'aire de la surface délimitée par le cycle :

$$|W| = A_{cycle}$$

III - Transfert thermique

III-1) Définition

Un système thermodynamique peut recevoir de l'énergie sans l'intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle macroscopique. Ce transfert d'énergie complémentaire du travail mécanique s'appelle transfert thermique.

III-2) Transformation adiabatique

Une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'a aucun échange d'énergie par transfert thermique : $Q = 0$.

Une transformation rapide peut être considérée comme adiabatique.

IV - Premier principe

IV-1) Énoncé

Au cours d'une transformation thermodynamique quelconque d'un système fermé Σ , la variation de l'énergie ΔE de E est égale à l'énergie qu'il reçoit, somme du travail mécanique W et du transfert thermique Q , soit : $\Delta E = W + Q$.

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_{p,ext} = W + Q$$

IV-2) Transformation isochore

Dans une transformation isochore le travail des forces de pression est nul. S'il n'y a pas d'autre force que les forces de pression, on a alors : $W = 0$.

Si, de plus, l'énergie cinétique macroscopique du système dans le référentiel est soit nulle, soit constante, $\Delta E_c = 0$.

Le premier principe s'écrit alors :

$$Q_v = \Delta U$$

IV-3) L'enthalpie

a) Définitions

On appelle enthalpie d'un système thermodynamique la fonction d'état :

$$H = U + pV$$

- Capacité thermique à pression constante

On appelle capacité thermique à pression constante d'un système fermé Σ la grandeur C_p telle que :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

C_p se mesure en joules par kelvin : $J.K^{-1}$.

La variation d'enthalpie du système dans une transformation isobare où la température passe de la valeur T_i à la valeur T_f est donc donnée par :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

- b) Transformation monobare

Le premier principe s'écrit :

$$\Delta U + \Delta E_c = -\Delta(PV) + W_{\text{autre}} + Q$$

Or :

$$\Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

Finalement :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\text{autre}} + Q$$

Dans le cas où il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression ($W_{\text{autre}} = 0$) et pas d'énergie cinétique (ΔE_c) elle s'écrit :

$$\Delta H = Q_p$$

- c) Enthalpie d'un gaz parfait

Dans le cas d'un gaz parfait, l'enthalpie molaire s'écrit :

$$H_m = U_m + pV_m = U_m + nRT$$

D'où la deuxième loi de Joule :

L'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, ce que l'on peut écrire : $H_m = H_m(T)$

d) Relations de Mayer

$$C_{pm} - C_{vm} = R$$

$$\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} > 1 \Rightarrow C_{pm} = \frac{R}{\gamma-1} \text{ et } C_{vm} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$$

Pour un GPM : $\gamma = \frac{5}{3} \sim 1,67$ et pour un GPD : $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$

e) Enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, on peut faire l'approximation que l'enthalpie molaire est indépendante de la pression, soit :

$$H_m = H_m(T)$$

De plus les capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant sont pratiquement égales :

$$C_m = C_{pm} = C_{vm}$$

Donc :

$$\Delta H_m = \Delta U_m = C_m \Delta T$$

$$\text{et } \Delta u = \Delta h = c \Delta T$$

f) Enthalpie d'un système diphasé

On a :

$$H = m_I h_I + m_{II} h_{II}$$

$$\Leftrightarrow H = m h_1 + m x_{II} (h_{II} - h_I)$$

En introduisant les enthalpies de changement d'état :

$$\Rightarrow H = m(h_I + x_{II} \Delta_{I \rightarrow II} h) \text{ ou } H = n(H_{mI} + x_{II} \Delta_{I \rightarrow II} H_m)$$

IV-4) Variations d'enthalpie isobares

a) Chemin fictif

Pour le calcul de la variation d'une fonction d'état, on peut choisir le chemin menant de l'état initial à l'état final pour lequel le calcul est le plus simple, même si ce n'est pas le chemin réel suivi par le système.

b) Variation d'enthalpie due à un changement de température

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \sim C_p \Delta T$$

c) Variation d'enthalpie due à un changement d'état isotherme et isobare

La variation d'enthalpie est :

$$\Delta H = mh_I + mx_{II,f}\Delta_{I \rightarrow II} h - (mh_I + mx_{II,i}\Delta_{I \rightarrow II} h)$$

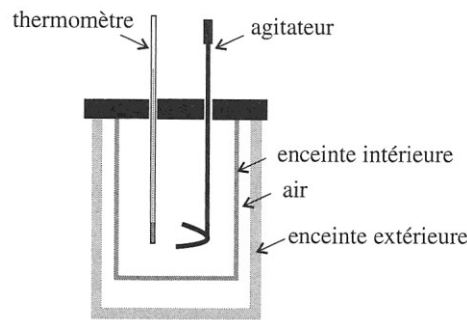
$$\Leftrightarrow \Delta H = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I \rightarrow II} h$$

ou $\Delta H = n(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I \rightarrow II} H_m$

IV-5) Calorimétrie

Le système thermodynamique Σ étudié sera le système {calorimètre + son contenu}. Pour appliquer le premier principe on devra tenir compte de la capacité thermique du calorimètre parce qu'elle n'est pas négligeable en général devant la capacité thermique de ce qu'il contient. Par habitude, au lieu de donner la capacité thermique du calorimètre, on donne la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que l'on appelle valeur en eau du calorimètre. Ainsi, un calorimètre ayant une valeur en eau $\mu = 20 \text{ g}$ a une capacité thermique :

$$C = \mu c_{eau} = 4,18 \cdot 10^3 * 20 \cdot 10^{-3} = 84 \text{ J K}^{-1}.$$



La valeur en eau du calorimètre tient compte de la capacité thermique de tous les instruments du calorimètre.

Quelle fonction d'état faut-il utiliser pour appliquer le premier principe au système Σ ? Les expériences dans un calorimètre se font à pression extérieure constante, le système étant en contact avec l'atmosphère par les petites ouvertures laissant passer le thermomètre et l'agitateur. Les transformations sont donc monobares. On utilisera donc l'enthalpie H , plutôt que l'énergie interne U . Dans ce qui suit les températures seront notées θ et exprimées en degré Celsius.

On souhaite déterminer l'enthalpie massique de fusion de l'eau. On dispose de glaçons sortant d'un congélateur à -18°C , d'eau, d'une balance, d'une bouilloire et d'un calorimètre.

L'évolution est monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final, il n'y a pas d'énergie cinétique, ni de travail autre que celui de la pression. On a donc, si le calorimètre est bien isolé : $\Delta H = 0$.

L'enthalpie H est une fonction additive donc :

$$\Delta H_{eau} + \Delta H_{calorimètre} + \Delta H_{glace} = 0$$

$$\Leftrightarrow m_{eau} c_{eau} (\theta_F - \theta_0) + C (\theta_F - \theta_0) + \Delta H_{glace} = 0$$

V- Second Principe

V-1) Le deuxième principe de la thermodynamique

a) Énoncé

Le deuxième principe s'énonce ainsi :

Lorsqu'un système Σ subit une transformation d'un état initial i à un état final f , la variation ΔS de son entropie est :

$$\Delta S = S_f - S_i = S_{éch} + S_{créée}$$

Dans cette formule

- $S_{éch}$ est un terme d'échange dont l'expression est :

$$S_{éch} = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{Q}{T_s} \text{ si } T_s = \text{constante}$$

où T_s est la température de la surface du système traversée par le transfert thermique.

- Le terme de création $S_{créée}$ est tel que : $S_{créée} \geq 0$,

avec :

$S_{créée} > 0$, pour une transformation irréversible,

$S_{créée} = 0$, pour une transformation réversible.

L'état d'équilibre d'un système isolé est celui dans lequel son entropie est maximale.

b) Cas d'une transformation adiabatique

$\Delta S > 0$ si la transformation est irréversible

et $\Delta S = 0$ si la transformation est réversible.

L'entropie d'un système ne varie pas au cours d'une transformation adiabatique et réversible. **Une transformation adiabatique et réversible est une transformation isentropique.**

V-2) Entropie d'un échantillon de corps pur

a) Entropie du GP

$$\text{Soit : } S = n S_m(T, P) = m s(T, P)$$

Les entropies molaire et massique sont des grandeurs intensives qui se mesurent respectivement en $JK^{-1}mol^{-1}$ ou $JK^{-1}kg^{-1}$

- Leurs expressions en fonction des variables intensives (T, P) :

$$S_m = C_{pm} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + S_{m0}$$

Et :

$$s = c_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{R}{M} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + s_0$$

T_0 et P_0 sont une température et une pression de référence et S_{m0} l'entropie molaire dans l'état (T_0, P_0) .

- En fonction des variables d'état (T, V) :

$$\text{On a : } \frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} * \frac{V_0}{V}$$

$$\Rightarrow S = C_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$$

- En fonction des variables d'état (P, V) :

$$S = C_v \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + C_p \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0 \quad (1)$$

b) Lois de Laplace

La loi de Laplace est une relation vérifiée par des variables d'état d'un gaz parfait au cours d'une transformation adiabatique et réversible.

Dans le cas d'un gaz parfait, on en déduit, en utilisant la relation (1) que :

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0 \\
 &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V_i}{V_0}\right) + S_0 \\
 \Leftrightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) &= \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_i}{V_0}\right) \\
 \Leftrightarrow \ln(pV^\gamma) &= \ln(p_i V_i^\gamma) \Leftrightarrow pV^\gamma = cste
 \end{aligned}$$

De même avec les autres relations on obtient les trois lois de Laplace :

$$\begin{aligned}
 pV^\gamma &= cste \\
 TV^{\gamma-1} &= cste \\
 T^\gamma p^{1-\gamma} &= cste \\
 \text{GP et isentropique}
 \end{aligned}$$

c) Diagramme de Clapeyron

Dans un diagramme de Clapeyron, la pente de la courbe isentropique est γ fois plus importante que l'isotherme.

V-3) Entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible

L'entropie molaire et l'entropie massique d'une phase condensée et indilatable ne dépendent que de sa température (elles ne dépendent pas de la pression) et s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 S_m(T) &= C_m \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + S_{m,0} \text{ ou } s(T) = c \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s_0 \\
 \Rightarrow \Delta s &= c \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)
 \end{aligned}$$

V-4) Entropie d'un système diphasé

a) Relations sur l'entropie

$$S_m = x_I S_{mI} + x_{II} S_{mII} \text{ ou } S = x_I S_I + x_{II} S_{II}$$

$$\Rightarrow S = n(S_{mI} + x_{II}(S_{mII} - S_{mI}))$$

$$\text{ou } S = m(s_I + x_{II}(s_{II} - s_I))$$

$$\Rightarrow S = n(S_{mI} + x_{II} \Delta_{I \rightarrow II} S_m)$$

$$\text{ou } S = m(s_I + x_{II} \Delta_{I \rightarrow II} s)$$

b) Variation d'entropie au cours d'un changement d'état isotherme et isobare

La variation d'entropie est :

$$\Delta S = n(x_{II,F} - x_{II,I}) \Delta_{I \rightarrow II} S_m$$

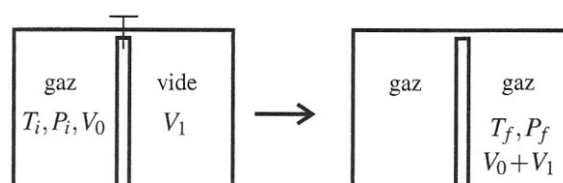
$$\text{ou } \Delta S = m(x_{II,F} - x_{II,I}) \Delta_{I \rightarrow II} s$$

c) Lien entre l'enthalpie et l'entropie de changement d'état

$$\Delta_{I \rightarrow II} s = \frac{\Delta_{I \rightarrow II} h}{T_0} \text{ ou } \Delta_{I \rightarrow II} S_m = \frac{\Delta_{I \rightarrow II} H_m}{T_0}$$

V-5) Détente de Joule-Gay Lussac

On prend pour système le gaz que l'on suppose **parfait**, et de rapport des capacités thermiques γ indépendant de la température. On note n la quantité de gaz.



On fait l'hypothèse que la transformation est adiabatique (elle est rapide et le récipient est calorifugé). Le premier principe donne donc un renseignement sur l'état final. Il s'écrit :

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

- On a $\Delta E_c = 0$ car le système est, à l'échelle macroscopique, au repos dans l'état initial et dans l'état final.
- De plus $W = 0$ parce que les parois sont indéformables, et $Q = 0$ par hypothèse. Ainsi : $\Delta U = 0$
- Or, d'après la première loi de Joule, U ne dépend que de T donc si U ne varie pas, T ne varie pas non plus. Ainsi :

$$T_f = T_i$$

Pour calculer ΔS on utilise l'expression :

$$S = n \left(\frac{R}{\gamma - 1} \right) \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0$$

$$\Rightarrow \Delta S = n \left(\frac{R}{\gamma - 1} \right) \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) = nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = nR \ln \left(1 + \frac{V_I}{V_0} \right)$$

Comme la transformation est adiabatique, l'entropie échangée est nulle et :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S = nR \ln \left(1 + \frac{V_I}{V_0} \right) > 0$$

Elle est strictement positive. Comme dit plus haut, la transformation est irréversible. L'irréversibilité est due au déséquilibre mécanique.

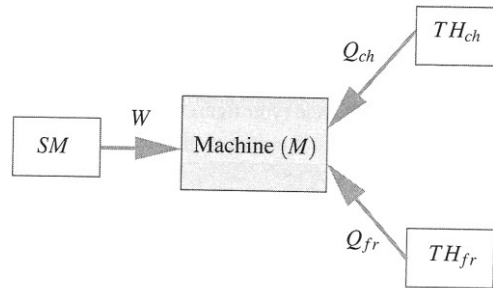
Numériquement, pour $n = 1$ mol et $V_1 = V_0$:

$$\Delta S = S_{\text{créée}} = nR \ln \left(1 + \frac{V_I}{V_0} \right) = 5,76 \text{ J K}^{-1}$$

VI - Machines Thermiques

VI-1) Machines thermiques dithermes

a) Inégalité de Clausius



On applique les deux principes de la thermodynamique à la machine (M). La transformation étant un cycle, les variations des fonctions d'état de (M) sont nulles. Il vient donc :

$$\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0 \text{ et } \Delta S = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{\text{créée}} = 0$$

Le deuxième principe précise que $S_{\text{créée}} > 0$, on a donc l'inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

b) Les deux types de machines dithermes

Un moteur thermique fournit du travail ($W < 0$) et l'échange thermique a lieu dans le sens naturel : la source chaude donne du transfert thermique au moteur ($Q_c > 0$) tandis que la source froide reçoit du transfert thermique du moteur ($Q_f < 0$).

Une machine thermique destinée à refroidir (machine frigorifique, climatiseur) ou bien à chauffer (pompe à chaleur) reçoit du travail ($W > 0$), cède du transfert thermique à la source chaude ($Q_c < 0$) et prend du transfert thermique à la source froide ($Q_f > 0$). Ce transfert thermique de sens contraire au sens naturel nécessite l'apport de travail à la machine.

VI-2) Moteur thermique

a) Rendement du moteur

La définition générale d'un rendement est :

$$r = \rho = \left| \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie couteuse}} \right|$$

Pour un moteur, c'est le travail qui est utile et c'est la source chaude qui est onéreuse. On définit donc le rendement du moteur de la manière suivante :

$$r = \rho = \left| \frac{W}{Q_c} \right| = -\frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

En multipliant l'équation du second principe par $\frac{T_f}{Q_c}$ on trouve :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{créée} = 0 \Rightarrow \frac{T_f}{T_c} + \frac{Q_f}{Q_c} + \frac{T_f S_{créée}}{Q_c} = 0$$

$$\Rightarrow \rho = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_{créée}}{Q_c}$$

b) Théorème de Carnot

D'après le deuxième principe $S_{créée} > 0$ et pour un moteur $Q_c > 0$

donc $\frac{T_f S_{créée}}{Q_c} > 0$

$$\Rightarrow \rho = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_{créée}}{Q_c} < 1 - \frac{T_f}{T_c} = \rho_{max}$$

Le rendement d'un moteur ditherme réversible est :

$$\rho_{rév} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Ce rendement est appelé rendement de Carnot. C'est la valeur maximale du rendement d'un moteur thermique fonctionnant avec ces sources.

VI-3) Machine frigorifique

a) Efficacité de la machine frigorifique

Le but d'une machine frigorifique est de produire du froid. Il s'agit donc de prendre du transfert thermique à la source froide et la grandeur intéressante est Q_f . La grandeur coûteuse est le travail W fourni à la machine. On définit l'efficacité de la machine frigorifique par :

$$e_{frigo} = \left| \frac{Q_f}{W} \right| = \frac{Q_f}{W} = -\frac{Q_f}{Q_c + Q_f} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}}$$

$$\text{Or : } \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{créée} = 0 \Rightarrow \frac{T_c}{T_f} + \frac{Q_c}{Q_f} + \frac{T_c S_{créée}}{Q_f} = 0$$

$$\text{Donc : } e_{frigo} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}} = -\frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_f} - \frac{T_c S_{créée}}{Q_f}}$$

$$\text{Donc : } e_{frigo} \leq \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

L'égalité est réalisée si et seulement si $S_{créée} = 0$, c'est-à-dire si le cycle est réversible. Ce résultat est le théorème de Carnot :

$$e_{frigo, rev} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

VI-4) Pompe à chaleur

a) Efficacité d'une pompe à chaleur

$$e_{pac} = \left| \frac{Q_c}{W} \right| = -\frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_f + Q_c} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$$

$$\text{Or : } \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{créée} = 0 \Rightarrow \frac{T_f}{T_c} + \frac{Q_f}{Q_c} + \frac{T_f S_{créée}}{Q_c} = 0$$

$$\text{Donc : } e_{pac} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_{créée}}{Q_c}} < e_{pac, rev}$$

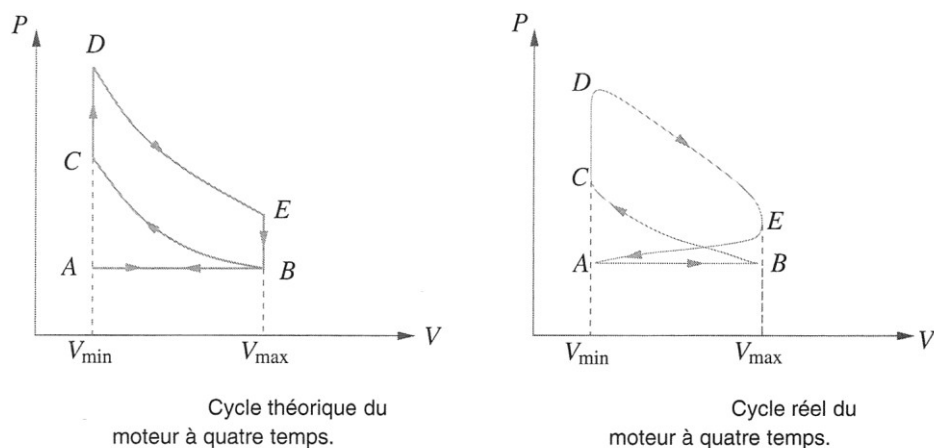
D'après le deuxième principe $S_{\text{créée}} > 0$ et pour une pompe à chaleur $Q_{\text{ch}} < 0$ (la source chaude reçoit du transfert thermique), donc :

$$e_{\text{pac,rév}} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

VI-5) Moteur à explosion

Les moteurs à essence fonctionnent suivant un cycle théorique proposé par le physicien français Beau de Rochas en 1862. Le moteur fut réalisé par l'allemand Otto une quinzaine d'années plus tard. Ce moteur est appelé moteur à explosion car il est nécessaire de produire une étincelle à l'aide d'une bougie pour provoquer l'inflammation du mélange air-carburant.

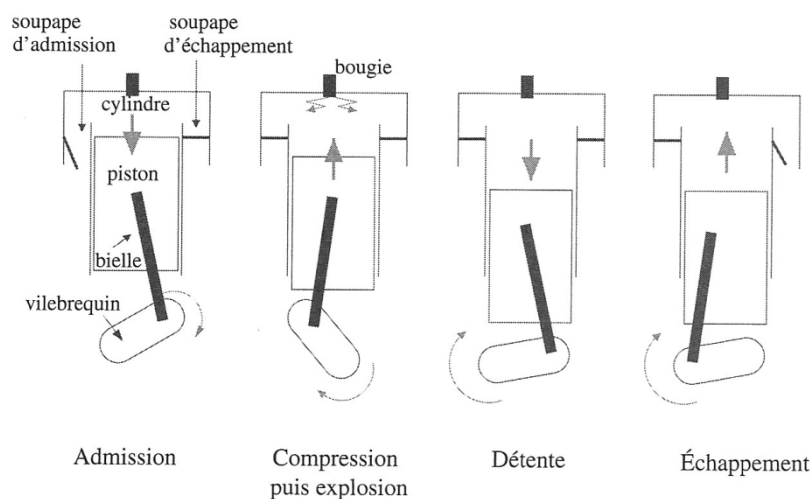
On a représenté sur la figure le cycle théorique et le cycle réel qui, comme on le voit, se rapproche du cycle théorique.



En A le piston est en bout de course et le cylindre offre le volume minimal V_{\min} . L'évolution est la suivante :

- 1^{er} temps (AB) : admission, la soupape d'admission est ouverte, le piston descend en aspirant le mélange air-carburant jusqu'au volume V_{\max} .

- 2^{ème} temps (BCD) : le piston remonte et comprime le gaz adiabatiquement jusqu'en C puis l'étincelle est produite par la bougie provoquant la combustion. La pression augmente très rapidement mais le piston n'a pas le temps de bouger (évolution isochore CD).
- 3^{ème} temps (DE) : les gaz brûlés sous forte pression repoussent le piston. C'est une détente adiabatique avec production de travail.
- 4^{ème} temps (EBA) : la soupape d'échappement s'ouvre, provoquant une rapide baisse de pression isochore (EB), puis le piston remonte pour refouler les gaz brûlés (BA). Les mouvements du piston sont représentés sur la figure.



Pour calculer le rendement du moteur on suppose le gaz parfait, de rapport des capacités thermiques γ indépendant de la température. On suppose de plus les transformations BC et DE adiabatiques et réversibles pour pouvoir appliquer la loi de Laplace. On note n la quantité de gaz contenue dans le système.

Le transfert thermique est échangé avec la source chaude lors de la transformation isochore CD donc :

$$Q_{ch} = Q_{CD} = \Delta U_{CD} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_D - T_C)$$

Le transfert thermique est échangé avec la source froide lors de la transformation isochore EB donc :

$$Q_{fr} = Q_{EB} = \Delta U_{EB} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_E)$$

D' autre part, d'après la loi de Laplace :

$$T_C = T_B \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_D = T_E \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1}$$

Or :

$$\frac{Q_{ch}}{Q_{fr}} = \frac{T_D - T_C}{T_B - T_E} = - \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1}$$

Ainsi le rendement du moteur est :

$$\rho_{moteur} = 1 - \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1}$$

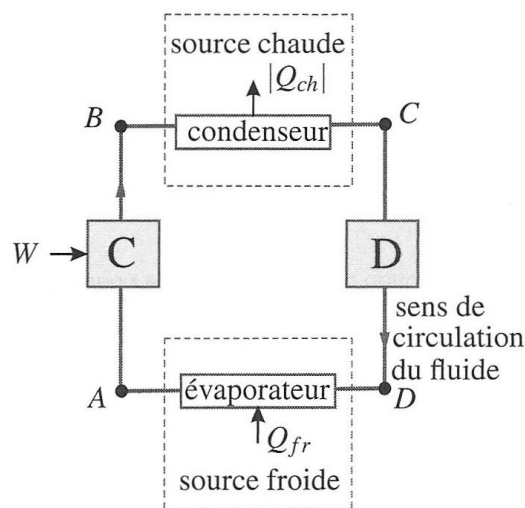
IV-6) Machine frigorifique

a) Principe de fonctionnement

Les systèmes frigorifiques et les pompes à chaleur sont en général des systèmes à condensation dont le principe est représenté sur la figure. Un fluide, dit frigorigène ou caloporteur suivant l'utilisation, suit un circuit comportant :

- Un compresseur C dans lequel il reçoit du travail et n'a pas d'échange thermique (dans le compresseur la température du fluide augmente),
- Un condenseur dans lequel il est en contact avec la source chaude à laquelle il cède du transfert thermique,
- Un détendeur D dans lequel il ne reçoit ni travail, ni transfert thermique (dans le détendeur la température du fluide diminue),
- Un évaporateur dans lequel il est en contact avec la source froide de laquelle il reçoit du transfert thermique.

Les transformations du fluide dans le condenseur et l'évaporateur sont isothermes, l'énergie perdue ou gagnée par le fluide correspondant à un changement d'état.



b) Premier principe pour un fluide en écoulement (revu en PSI)

Pour un fluide en écoulement stationnaire, traversant un élément actif à l'intérieur duquel il reçoit, de parties mobiles, un travail massique w_w , et dans lequel il reçoit le transfert thermique massique q , le premier principe s'écrit, en négligeant la variation d'énergie cinétique et d'énergie potentielle extérieure :

$$\Delta h = w^* + q$$

c) Efficacité frigorifique

- Pour le compresseur, dans lequel le fluide reçoit des pièces mobiles le travail massique w_{comp} et ne reçoit aucun transfert thermique :

$$\Delta h_{AB} = w_{comp}$$

- Pour le condenseur, dans lequel il n'y a pas de pièces mobiles et dans lequel le fluide reçoit le transfert thermique massique $q_{ch} < 0$ de la source chaude.

$$\Delta h_{BC} = q_{ch}$$

- Pour le détendeur dans lequel il n'y a pas de pièces mobiles et dans lequel le fluide ne reçoit aucun transfert thermique :

$$\Delta h_{CD} = w_{detendeur} \sim 0$$

- Pour l'évaporateur dans lequel il n'y a pas de pièces mobiles et dans lequel le fluide reçoit le transfert thermique massique q_{fr} de la source froide ;

$$\Delta h_{DA} = q_{fr}$$

L'efficacité de la machine est, pour un réfrigérateur :

$$e_{frigo} = \frac{q_{fr}}{w_{comp}} = \frac{h_A - h_D}{h_B - h_C}$$

d) Diagramme des frigoristes

Sur le diagramme (log P, h) on trace des réseaux de courbes sur lesquelles les différentes grandeurs thermodynamiques intensives du fluide sont constantes :

- Isothermes,
- Isobares,
- Isochores (volume massique v constant),
- Isenthalpes (enthalpie massique h constante),

- Isentropes (entropie massique s constante),
 - Isotitres (titre en vapeur x_v constant).
- Les isobares sont des droites horizontales, les isenthalpes sont des droites verticales.

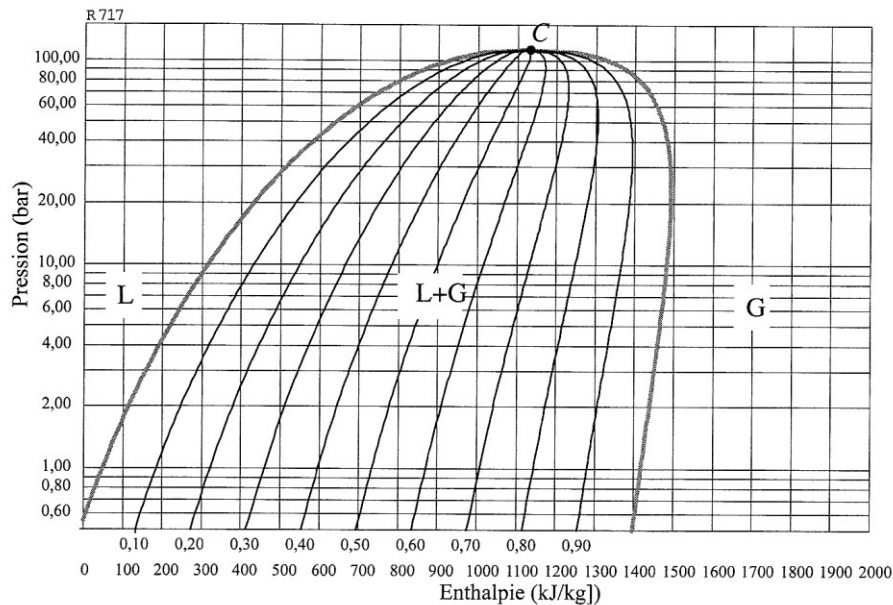


Diagramme des frigorisés pour l'ammoniac (fluide frigorisé R717) :
isobares (horizontales), isenthalpes (verticales), courbe de saturation (en gris) et
réseau d'isotitres (en noir).

- Les isothermes ont une forme plus compliquée :
- Dans la zone d'équilibre liquide-vapeur, si la température T est constante la pression l'est aussi, donc chaque isotherme a un palier horizontal. La largeur de ce palier est égale à l'enthalpie massique de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}h(T)$ du fluide. Pour ne pas surcharger le diagramme, il est d'usage de ne dessiner que les extrémités des paliers sur la courbe de saturation.
 - Dans la zone du liquide les isothermes sont quasiment des droites verticales : pour une phase condensée l'enthalpie ne dépend pratiquement que de T , donc si T est constante, h est constante aussi. Pour la même raison de clarté on ne représente que le départ de cette droite verticale sur la courbe d'ébullition.

- Dans la zone de la vapeur, les isothermes sont courbées. Toutefois, aux basses pressions, elles ressemblent à des droites verticales car, pour les basses pressions, la vapeur est assimilable à un gaz parfait dont l'enthalpie ne dépend que de la température.

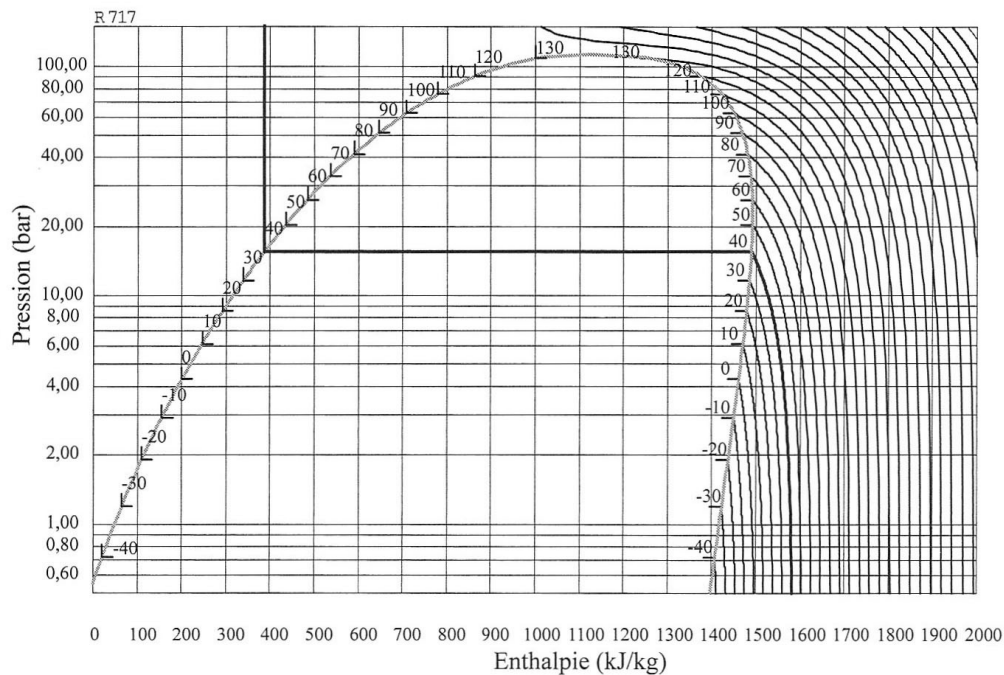


Diagramme des frigorisites pour l'ammoniac : réseau d'isothermes.
Les parties horizontales ou verticales des isothermes ne sont pas représentées par le logiciel. On a complété l'isotherme $T = 40^{\circ}\text{C}$.

- Les courbes Isotitres n'existent que dans la zone d'équilibre liquide-vapeur. Elles partent du point critique, au sommet de la courbe de saturation, et vont jusqu'à l'axe des abscisses.
- Les isentropes n'ont pas de rupture de pente à la frontière du domaine d'équilibre liquide-vapeur. Dans la zone du liquide, ce sont pratiquement des droites verticales parce que, dans le modèle du liquide incompressible et indilatable, l'entropie ne dépend que de la température, donc si s est constante, T l'est aussi et donc h l'est aussi. Cette portion verticale n'est pas toujours représentée.

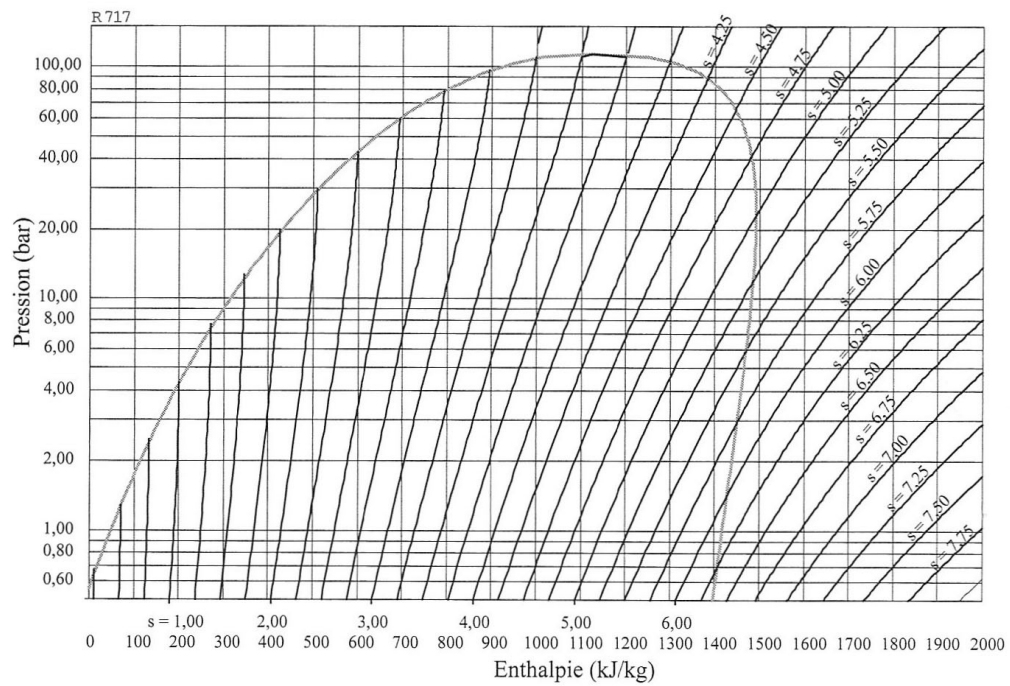
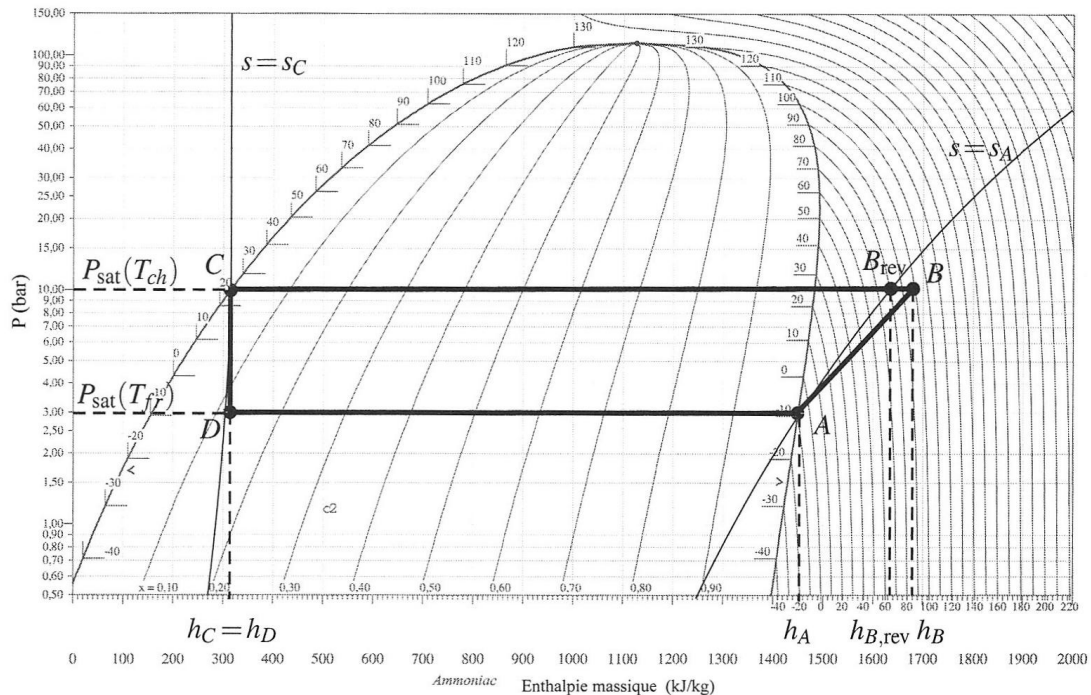


Diagramme des frigoris pour l'ammoniac : réseau d'isentrope. La valeur indiquée sur chaque isentrope est en $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. Les parties verticales des isentropes ne sont pas représentées.

e) Étude du cycle dans le diagramme (P, h)

Le diagramme est un outil puissant pour calculer les performances du cycle. On place sur le diagramme les points A, B, C et D représentant les états successifs du fluide, puis on lit leurs abscisses h_A , h_B , h_C et h_D pour calculer le rendement.



Le cycle représenté sur la figure est le cycle d'une machine réelle destinée à produire du froid. En A on a de la vapeur sèche et en C du liquide juste saturant.

On lit sur le diagramme :

- $h_A = 1452 \pm 2 \text{ J.kg}^{-1}$
- $h_B = 1680 \pm 2 \text{ J.kg}^{-1}$
- $h_C = h_D = 313 \pm 2 \text{ J.kg}^{-1}$

On en déduit l'efficacité :

$$e_{frigo} = \frac{q_{fr}}{w_{comp}} = \frac{h_A - h_D}{h_B - h_C} = 5,00 \pm 0,05$$

VII - Statique des fluides (revu en PSI)

VII-1) Forces surfaciques

$$\overrightarrow{dF_p}(M) = -p(M)\overrightarrow{dS_M}$$

VII-2) La condition d'équilibre d'un fluide dans le champ de pesanteur

Elle s'écrit :

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g$$

où (Oz) est un axe vertical orienté vers le haut.

VII-3) Atmosphère isotherme

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{z}{H}} \text{ où } H = \frac{Mg}{RT}$$

Avec $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$ et $T = 273 \text{ K}$, on trouve : $H = 8 \text{ km}$ qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'atmosphère terrestre.

VII-4) Force de pression sur un barrage plan

On veut calculer la force exercée par l'eau d'un lac de montagne sur un barrage. On considère dans un premier temps un barrage plan. Cette force s'écrit :

$$\begin{aligned} F_{px} &= \iint_{M \in S} \overrightarrow{dF_p}(M) \cdot \overrightarrow{u_x} = \iint_{M \in S} -p(M)\overrightarrow{dS_M} \cdot \overrightarrow{u_x} \\ &= \iint_{M \in S} p(M) dS_M \end{aligned}$$

La pression dans l'eau est : $P(M) = -\rho g(z - H) + p_0$

$$\Rightarrow F_{px} = \int_{z=0}^{z=H} (-\rho g(z - H) + p_0) L dz$$

$$\Leftrightarrow F_{px} = -\frac{\rho g H^2 L}{2} + (p_0 + \rho g H) L H$$

$$\Leftrightarrow F_{px} = \frac{\rho g H^2 L}{2} + p_0 L H$$

Le terme proportionnel à P_0 est de peu d'intérêt car c'est la contribution de la pression atmosphérique à la force exercée par l'eau sur le barrage : l'air exerce une pression sur l'eau, qui de ce fait exerce une pression sur le barrage. Il est compensé par l'action de la même pression atmosphérique de l'autre côté du barrage. Par conséquent :

$$\Delta F_x = \frac{\rho g H^2 L}{2}$$

VII-5) Poussée d'Archimède

Tout corps immergé au repos subit de la part du fluide une force opposée à celle du poids du volume de fluide déplacé.

Ainsi sur un corps de masse m , qui est en équilibre dans un fluide (par exemple dans l'eau), deux forces s'exercent :

- Son poids $m\vec{g}$ vers le bas, s'exerçant au centre de gravité de l'objet,
- La poussée d'Archimède $-m_f\vec{g}$ vers le haut, s'exerçant au centre de gravité du volume de fluide déplacé.

VII-6) Équation locale de la statique des fluides

a) Équivalent volumique des forces de pression

$$d\vec{F}_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial x}\vec{u}_x + \frac{\partial p}{\partial y}\vec{u}_y + \frac{\partial p}{\partial z}\vec{u}_z\right) d\tau = d\tau$$

b) Relation locale de la statique des fluides

$$-\overrightarrow{\text{grad}p} + \rho\vec{g} = \vec{0}$$