

Thermodynamique.

Sommaire

1	Notions d'introduction	5
I -	Définitions de base	5
1)	Vecteur élément de surface et force de pression	5
2)	Loi fondamentale de la statique des fluides	5
3)	Loi fondamentale de l'hydrostatique	5
a)	Cas d'un fluide incompressible (liquide)	5
b)	Cas d'un fluide compressible (gaz)	5
c)	Théorème d'ARCHIMÈDE	6
II -	Variables d'état	6
III -	Équilibre d'un système et transformations	6
1)	Définitions	6
2)	Quelques transformations	6
IV -	Coefficients thermoélastiques	6
2	Propriétés thermoélastiques des gaz	7
I -	Quelques définitions	7
II -	Lois diverses sur les GP	7
1)	AVOGADRO	7
2)	Équation d'état des GP	7
3)	Coefficients thermoélastiques pour un GP	7
4)	Pression partielle	7
a)	Masse molaire moyenne	8
b)	Masse volumique et densité	8
III -	Pression dans l'atmosphère terrestre en équilibre	8
3	Étude cinétique des GAZPRFT	9
I -	Modèle du GP Monoatomique (GPM)	9
II -	Hypothèses de la théorie cinétique des GP	9
1)	Densité moléculaire	9
2)	Vitesse	9
III -	Pression dans un GPM en équilibre statistique	9
1)	Équation d'état d'un GPM, interprétation cinétique de la température	9
IV -	Énergie interne d'un GPM à l'équilibre statistique	10
V -	Énergies internes dans d'autres cas	10
1)	GP polyatomique	10
2)	Gaz réel	10
VI -	U est une fonction d'état	10
VII -	Capacités thermiques à volume constant	10
1)	Cas des GP	10
2)	Cas des gaz réels	10
3)	Cas des phases condensées, indilatables, incompressibles	11

4	Premier principe de la thermodynamique	12
I -	Énergie d'un système fermé en thermodynamique	12
II -	Travail des forces de pression	12
1)	Transformation monobare, entre 2 états d'équilibre, sans frottement	12
2)	Transformation quasi-statique mécaniquement réversible.	12
3)	Transformation isochore	13
4)	Cycles	13
III -	Capacité thermique à pression constante	13
IV -	Application à la calorimétrie	13
1)	Quelques généralités: trouver δQ	13
2)	Méthode des mélanges	13
5	Transformations des gaz parfaits	14
I -	Relations de MAYER pour un GP.	14
II -	Transformation isotherme réversible d'un GP	14
III -	Transformation adiabatique réversible d'un GPI.	14
1)	Lois de LAPLACE.	14
2)	Représentation d'une telle transformation dans le diagramme de CLAPEYRON.	14
3)	Travail reçu par le système	15
IV -	Cycle de CARNOT d'un GPI	15
1)	Base de la chose.	15
2)	Bilan énergétique	15
3)	Égalité de CLAUSIUS: lien entre Q_1 et Q_2	15
V -	Détente de JOULE/GAY-LUSSAC: détente adiabatique dans le vide	16
VI -	Détente de JOULE/THOMSON ou JOULE/KELVIN: détente d'un fluide en écoulement	16
1)	Cas d'un GP	16
2)	Cas d'un gaz réel	16
3)	Généralisation aux fluides en écoulement stationnaire dans une machine	16
6	Second principe de la thermodynamique	18
I -	Énoncés historiques	18
II -	Énoncé algébrique	18
1)	Notion d'entropie	18
2)	Cas d'un système fermé et isolé	19
3)	Cas des cycles	19
4)	Compatibilité de la version algébrique avec les énoncés historiques	19
III -	Processus réversibles et irréversibles	19
IV -	Identités thermodynamiques	19
1)	Première identité thermodynamique	19
2)	Deuxième identité thermodynamique	20
V -	Entropie de quelques systèmes modèles	20
1)	Gaz Parfait Idéal	20
a)	En variables T et V	20
b)	En variables T et P	20
2)	Phases condensées, incompressibles et indilatables	20
3)	Thermostat ou source de chaleur	20
VI -	Bilans d'entropie	21
1)	Méthode	21
2)	Détente de JOULE/GAY-LUSSAC d'un GPI	21
3)	Transformation adiabatique réversible	21
4)	Transformations impliquant des échanges thermiques	21

a)	Entre deux systèmes finis de températures initiales différentes	21
b)	Entre un système fini et un thermostat de températures initiales différentes . . .	21
c)	Compression isotherme d'un GPI dans un thermostat de température T_1	22

Appendices **23**

A Tableau de synthèse des diverses transformations envisageables **23**

Dans tout ce document, $dvar$ représente une différentielle existant réellement sur la variable var , alors que δvar représente une quantité qui ne peut pas être une différentielle.

Ce fascicule est uniquement une synthèse du cours de MPSI en thermodynamique. Il ne comprend pas les démonstrations; on renvoie aux notes personnelles pour les démonstrations des principes.

Chapitre 1

Notions d'introduction

I - Définitions de base

1) Vecteur élément de surface et force de pression

On définit le vecteur élément de surface \vec{dS} tel qu'il soit:

- appliqué au barycentre de l'élément de surface
- orthogonal à celui-ci
- dirigé du fluide vers l'élément de surface
- de norme égale à la surface de dS

On définit la force élémentaire de pression comme étant $\boxed{\vec{dF} = p\vec{dS}}$ soit $\vec{F} = \iint P\vec{dS}$

2) Loi fondamentale de la statique des fluides

La loi est la suivante: Dans un fluide en équilibre dans le référentiel terrestre galiléen: $\boxed{\vec{\text{grad}}P = \rho\vec{g}}$.



ρg Federer aux Internationaux français de tennis (Roland-Garros), en 2008.

3) Loi fondamentale de l'hydrostatique

On la déduit de la LFSF. Elle dit que dans ce même fluide, **la pression est la même en tout point d'un même plan horizontal.**

a) Cas d'un fluide incompressible (liquide)

$\forall z \geq 0, \boxed{P(z) = \rho gz + P_0}$ où ρ est la masse volumique du liquide.

b) Cas d'un fluide compressible (gaz)

On retrouve la même chose en faisant l'approximation que la variation d'altitude est relativement faible.

c) Théorème d'Archimède

“Tout corps plongé dans un fluide subit de sa part une force verticale ascendante égale à l'opposé du poids de fluide déplacé”.

Soit: $\vec{F}_A = -\rho v \vec{g} = -m \vec{g}$ où m est la masse de fluide déplacé.

II - Variables d'état

Il faut retenir qu'une variable **intensive** est indépendante de la taille du système, alors qu'une variable **extensive** l'est.

On définit les produits: $E \times I = E$, $\frac{E}{E} = I$, $\frac{E}{I} = E$.

III - Équilibre d'un système et transformations

1) Définitions

Un système est dit **en équilibre** lorsque ses variables d'état n'évoluent plus au cours du temps. Une **transformation** est un passage d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre.

Une transformation **quasi-statique** est une succession d'états d'équilibre infiniment proches. Elle peut être **réversible** si l'on peut la décrire en sens inverse (détails dans les chapitres à venir).

2) Quelques transformations

- **Isobare**: pression du système constante
- **Monobare**: pression extérieure constante
- **Isotherme**: température du système constante
- **Monotherme**: température extérieure constante
- **Isochore**: volume du système constant
- **Adiabatique**: pas d'échange thermique avec l'extérieur

IV - Coefficients thermoélastiques

Dilatation isobare: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

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

Chapitre 2

Propriétés thermoélastiques des gaz

I - Quelques définitions

Un système dont la température reste constante au cours du temps est un **thermostat**.

Le diagramme d'AMAGAT est le produit PV en fonction de P , celui de CLAPEYRON P en fonction de V .

La température légale est définie par l'échelle degré celsius telle que $T_0 = 273.15$ K, $T_{100} = 373.15$ K (T_0 étant la température d'équilibre de l'eau et la glace sous 1 atm, T_{100} la température d'ébullition de l'eau sous 1 atm).

Un gaz parfait associé à un gaz réel est un gaz idéal dont

- les molécules sont identiques aux molécules du gaz réel
- l'isotherme T du gaz parfait est la droite horizontale passant par le point A du diagramme d'AMAGAT (à la température T donc).

Pour un GP donné, $PV = cte$.

II - Lois diverses sur les GP

1) Avogadro

Dans le domaine des très faibles pressions et à une température donnée, des quantités de matière égales de gaz occupent le même volume.

2) Équation d'état des GP

FONDAMENTALE: $PV = nRT$

3) Coefficients thermoélastiques pour un GP

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

4) Pression partielle

Dans un mélange de GP, la pression partielle est la pression qu'aurait un GP s'il occupait le volume total du gaz.

Loi de Dalton: Dans un mélange idéal de GP, la somme des pressions partielles est égale à la pression totale.



Les Dalton.

a) Masse molaire moyenne

Masse molaire moyenne (fictive) d'un mélange idéal de GP: $M = \frac{m}{n} = \frac{\sum_{k=1}^n n_k m_k}{\sum_{k=1}^n n_k}$.

b) Masse volumique et densité

$$\boxed{\rho} = \frac{m}{v} = \frac{PM}{RT}, \quad \boxed{d} = \frac{\rho_{\text{gaz}}(T, P)}{\rho_{\text{air}}(T, P)} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}}$$

III - Pression dans l'atmosphère terrestre en équilibre

Il faut retenir le modèle utilisé pour l'atmosphère terrestre: on suppose que

- les variations d'altitude sont suffisamment faibles pour que $g = cte$
- l'air constituant l'atmosphère est un GP (acceptable)
- la température atmosphérique est constante (grossier)

On obtient: $P(z) = P_0 e^{-\frac{Mg}{RT}z}$ et $\rho = \rho_0 e^{-\frac{Mg}{RT}z}$ du coup.

Chapitre 3

Étude cinétique des GAZPRFT¹

I - Modèle du GP Monoatomique (GPM)

Les molécules y sont ponctuelles, de volume négligeable par rapport au volume total du gaz, sans interaction entre elles, animées d'un mouvement incessant et aléatoire. Il n'y a pas de mouvement d'ensemble (équilibre statistique).

II - Hypothèses de la théorie cinétique des GP

1) Densité moléculaire

Par définition: $n * M = \frac{dN}{d\tau}$, dans un GPM $n* = \frac{N}{V}$.

2) Vitesse

La vitesse est distribuée de façon isotrope par rapport aux six directions offertes dans \mathbb{R}^3 .

La vitesse moyenne est nulle dans un GP en équilibre statistique (normal, pas de mouvement d'ensemble); sinon, c'est la moyenne arithmétique des vitesses de chacune des molécules.

La vitesse quadratique est: $u \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$

III - Pression dans un GPM en équilibre statistique

La pression dans un tel gaz est de $P = \frac{1}{3} n^* m u^2 = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m u^2$.²

1) Équation d'état d'un GPM, interprétation cinétique de la température

L'équation d'état d'un GPM devient $PV = \frac{1}{3} N m u^2$.

La vitesse quadratique devient $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$, soit un petit TEC: $\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{\mathcal{N}_A} T$ (on remplace souvent $\frac{R}{\mathcal{N}_A}$ par k constante de BOLTZMANN).

¹GAZPRFT fut un programme pour machines à calculer TI-82 que j'avais conçu en seconde, pour calculer un coefficient manquant dans l'équation d'état des GP...

²La démo est grosse mais à savoir. On va considérer qu'un sixième des molécules d'un volume $v dt \times S$, ayant une vitesse commune v_i , va frapper une paroi, on prend l'opposé de la réaction de la paroi, puis on généralise en faisant la somme des v_i .

IV - Énergie interne d'un GPM à l'équilibre statistique

C'est une énergie cinétique (toutes les autres énergies sont statistiquement nulles).

$$\boxed{U} = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} m v_k^2 = \frac{3}{2} nRT.$$

V - Énergies internes dans d'autres cas

1) GP polyatomique

Ça marche pareil! Il suffit de se placer dans le référentiel barycentrique et on trouve (pour un GP diatomique par exemple dans le domaine des températures moyennes) $\boxed{U = \frac{5}{2} nRT}$.

2) Gaz réel

On a $\boxed{U = E_c \text{ microscopique} + E_p \text{ interactions intermoléculaires}}$.

VI - U est une fonction d'état

- $\Delta U_{1 \rightarrow 2}$ ne dépend en aucun cas du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2.
- Pour un cycle de transformations, $\Delta U = 0$.
- dU est une différentielle totale exacte
- U est une grandeur extensive, fonction de deux des variables P, V, T

VII - Capacités thermiques à volume constant

On a $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$.

On pose $\boxed{C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$, $\boxed{c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{m}}$, $\boxed{C_{v,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{n}}$ (capacités thermique, thermique massique, thermique molaire) à volume constant.

1) Cas des GP

Dans le cas des GPM, $C_v = \frac{3}{2} nR$, $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$, $c_v = \frac{3}{2M} R$

Dans le cas des GPD, $C_v = \frac{5}{2} nR$ and so on.

2) Cas des gaz réels

On se ramènera souvent à un gaz de Van der Waals, tel que $\boxed{\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT}$ où $(a, b) \in \mathbb{R}^+$.

Si a est nul, on prend le covolume $V - nb$ est tout se passe comme un GP.

Si b est nul, on ne peut rien faire; toutefois, la pression dans ce cas est moindre que celle du GP qui apparaît dans l'équation.

Pour un tel gaz, $\boxed{dU = C_v(T)dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV}$.

3) Cas des phases condensées, indilatables, incompressibles

On a alors $V = \text{cte}$ d'où $dU = C_v(T)dT$ soit $U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T)dT$.

Chapitre 4

Premier principe de la thermodynamique

I - Énergie d'un système fermé en thermodynamique

L'énergie totale d'un système E est donnée par: $E = E_{c \text{ macro}} + E_{p \text{ extérieure}} + U$.

Si le système est fermé et isolé, le premier principe est $\Delta E = 0$ pour toute transformation, quelle que fût sa nature.

Pour un système fermé non isolé, on a $\Delta E = \Delta U + \Delta E_{c \text{ macro}} + \Delta E_{p \text{ extérieure}}$ soit $\Delta E = W + Q$ où Q est le transfert thermique algébriquement reçu.

Le premier principe se simplifie si l'on a $\Delta E_{p \text{ extérieure}} = 0$ et $\Delta E_{c \text{ macro}} = 0$ (système en équilibre statistique):
FONDAMENTAL: $\Delta U = W + Q$.

II - Travail des forces de pression

Le travail élémentaire reçu par le gaz est $\delta W_e = -P_{ext}dV - dE_c + \delta W_{\overrightarrow{F_{\text{frottement}}}}$ où $-P_{ext}dV = \delta W_{\overrightarrow{F_{\text{extérieur}} \rightarrow \text{gaz}}}$ (si $dV < 0$, on parle de **compression**, sinon de **détente**).

On fait souvent la simplification: $\delta W = -P_{ext}dV$ soit $W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}dV$

1) Transformation monobare, entre 2 états d'équilibre, sans frottement

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}dV = -P_{ext}(V_2 - V_1) \text{ car } P_{ext} \text{ est une constante qui sort de la somme.}$$

2) Transformation quasi-statique mécaniquement réversible.

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{gaz}}dV \text{ (du coup, si isobare, } W = -P_{\text{gaz}}(V_2 - V_1)\text{).}$$



P_{gaz} .

3) Transformation isochore

$W = 0$ pour une somme sur un volume constant.

4) Cycles

Le travail des forces de pression reçu par un système fermé lors d'un cycle est égal en valeur absolue à l'aire du cycle dans le diagramme de CLAPEYRON. Il est positif si le cycle est décrit dans le sens direct, négatif sinon.

III - Capacité thermique à pression constante

On définit la fonction enthalpie par $H = U + PV$.

On en déduit que dans une transformation monobare, $\Delta H = \Delta U$. Cela s'applique aux transformations isobares mécaniquement réversibles pour lesquelles $P_{\text{système}}$ est constante.

Dans une transformation isochore, on trouve que $\Delta H = Q$.

On appelle capacité thermique à pression constante: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

(massique: $c_p = \frac{C_p}{m}$, molaire: $C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = Mc_p$)

Pour un GPM, $H = \left(\frac{3}{2} + 1\right)nRT$ d'où $C_p = \frac{5}{2}nR$.

Pour un GPD, à T moyenne, on a $C_p = \frac{7}{2}nR$.

Pour une phase condensée, on aura en général $PV \ll U$ d'où $H = U$ donc $C_p = C_v$ et on se ramène aux cas du chapitre précédent. On parle alors de **capacité thermique tout court**.

IV - Application à la calorimétrie

1) Quelques généralités: trouver δQ

On considèrera ici une transformation quasi-statique isochore. On aura, pour une variation de température de dT : $dU = C_v dT = \delta Q$. D'où $\delta Q = C_v dT$.

Si l'on travaille en isobare au lieu d'isochore: $dH = C_p dT$, d'où avec le premier principe sous forme différentielle: $\delta Q = C_p dT$.

2) Méthode des mélanges

Il faut retenir cette méthode.

Pour déterminer c_p pour un solide de masse m , on travaille dans un calorimètre de BERTHELOT. C'est un calorimètre calorifugé, contenant un vase rempli d'une masse M d'eau, où l'on plonge le solide, un thermomètre et on agite.

La **valeur en eau** du calorimètre est la masse μ d'eau qui aurait la même capacité thermique que le vase et les accessoires i.e. $C_{\text{vase}} = \mu c_e$.

On a (monobare isochore) $\Delta H = Q = 0$ car l'enceinte est adiabatique. D'où $\Delta H = \Delta H_{\text{eau+calorimètre}} + \Delta H_{\text{solide}}$.

On a $\Delta H_{\text{eau+calorimètre}} = (M + \mu)(T_f - T_1)c_e$, $\Delta H_{\text{solide}} = mc_p(T_f - T_2)$ où T_1 est la température initiale du calorimètre, T_2 la température initiale du solide, T_f la température à l'équilibre.

D'où c_p .

Chapitre 5

Transformations des gaz parfaits

I - Relations de Mayer pour un GP.

Ces relations sont: $C_p - C_v = nR$, $C_{pm} - C_{vm} = R$, $M(C_p - C_v) = R$. On a alors $C_p > C_v$, $C_{pm} > C_{vm}$, $c_p > c_v$.

On pose $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$.

On a: FONDAMENTAL: $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$, $C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$.

Pour un GP, $dU = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$, $dH = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} dT$ du coup, et si γ est indépendant de la température, on parle de GPI (**gaz parfait idéal**).

On aura alors $\Delta H = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$ (GPI only).

II - Transformation isotherme réversible d'un GP

On travaille dans un thermostat à la température T_0 . La transfo est réversible, isotherme, donc $\delta W = -PdV$.

GP: $\delta W = -nRT_0 \frac{dV}{V}$ d'où $W = -nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$. On pose souvent $a = \frac{V_2}{V_1}$ rapport volumique pour identifier une compression ou une détente).

Avec le 1er principe simplifié, il vient que $Q = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_0 \ln \frac{P_2}{P_1}$, négatif pour une compression, positif pour une détente.

III - Transformation adiabatique réversible d'un GPI.

1) Lois de Laplace.

Les lois de LAPLACE sont: $TV^{\gamma-1} = cte$, $PV^\gamma = cte$, $P^{1-\gamma}T^\gamma = cte$.

2) Représentation d'une telle transformation dans le diagramme de Clapeyron.

On représente les adiabatiques de la transformation, et l'isotherme pour le gaz parfait idéal considéré sur le diagramme. L'équation de l'isotherme est $PV = nRT_1 = cte$.

En dérivant P par rapport à T , et en dérivant P par rapport à V 2 fois, il vient que **en tout point du diagramme de Clapeyron, la valeur absolue de la pente de la tangente à l'adiabatique est toujours supérieure à celle de la pente de la tangente à l'isotherme.**

3) Travail reçu par le système

Il vaut après un calcul (2 méthodes):
$$W = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1).$$

IV - Cycle de Carnot d'un GPI

1) Base de la chose.

C'est un cycle constitué de transformations toutes réversibles, au cours desquelles le système n'échange du transfert thermique qu'avec deux sources de chaleur (thermostats) à des températures T_1 et T_2 (on supposera $T_1 > T_2$)

Deux transformations sont isothermes réversibles (une à T_1 , l'autre à T_2), les deux autres adiabatiques réversibles.

Si le cycle est décrit dans le sens horaire, il est moteur.

2) Bilan énergétique

Pour les transformations isothermes, avec le premier principe, il vient $Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$ comme plus haut, où T est la température en vigueur à la date de la transformation, V_f et V_i les volumes final et initial. Pour les adiabatiques, $Q = 0$.

On est dans un cycle donc $\Delta U = 0 \Leftrightarrow W + Q_1 + Q_2 = 0$

S'il y a lieu (parcours du cycle dans le sens horaire), on définit le rendement du moteur :

$$r = \frac{\text{Travail fourni à l'extérieur}}{\text{Transfert reçu de la source chaude}}$$

On a alors $r = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \in [0; 1[$

3) Égalité de Clausius: lien entre Q_1 et Q_2

On a $Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$, $Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$.

Il vient $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ (égalité de CLAUSIUS). D'où $r = 1 + \frac{T_2}{T_1}$.

Du coup, si le cycle reçoit du travail de l'extérieur i.e. il est décrit dans le sens trigo, il reçoit du transfert thermique de la source froide et le restitue sous forme de chaleur à la source chaude. Voilà ce que ça donne:



La maison intelligente...

Un WinFrigo.¹

¹Notons qu'un LinFrigo aurait fait le même travail d'une façon **certainement** plus adroite. Un MacFrigo n'existe pas puisque l'on ne pourrait pas l'ouvrir...

V - Détente de Joule/Gay-Lussac: détente adiabatique dans le vide

C'est une détente adiabatique d'un gaz dans le vide, qui est irréversible. Le gaz est contenu dans une enceinte, le vide dans une autre, séparées par un robinet étanche. On ouvre le robinet, on regarde à l'équilibre ce qui s'est passé pour le système {gaz + vide}.

Par le premier principe: $\Delta U = W + Q = 0$ car l'enceinte est adiabatique et le volume total du système est constant.

D'où $U_2 = U_1$; si le gaz est un GP, $T_2 = T_1$. Si le gaz est réel, on observe une diminution de température (sauf pour He et H₂, pourquoi plus loin).

VI - Détente de Joule/Thomson ou Joule/Kelvin²: détente d'un fluide en écoulement

Cette détente est lente, quasi-statique et stationnaire d'un fluide en écoulement dans un milieu horizontal (aucune grandeur ne dépend du temps, le débit est constant). Le fluide traverse un milieu poreux qui lui impose la détente.

On considère un volume de gaz ABCD à t , et le volume occupé par la même quantité de gaz A'B'C'D' à $t + dt$ renfermant tous deux la paroi poreuse. On a $V = V_1 + V_c$, $V' = V_c + V_2$ où V_c = volume commun.

Il vient :

- $\Delta U = U_2 - U_1$ où $U_2 = U(\text{Gaz dans } V_2)$, $U_1 = U(\text{Gaz dans } V_1)$.
- $\Delta E_c \text{ macro} + \Delta E_p \text{ extérieure} = E_{c2} - E_{c1}$ (la tuyère est horizontale et l'énergie cinétique du volume commun est inchangée).
- $Q = 0$ (tuyère calorifugée)
- $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$ (on peut encore amputer le travail dans le volume commun, inchangé entre t et $t + dt$).

On fait la somme pour le premier principe et il vient: $\Delta(H + E_c) = 0$ soit si on néglige ΔE_c (mouvement lent) $\Delta H = 0$.

Pour une unité de masse, $\Delta h = 0$ i.e. la détente est **isenthalpique**.

1) Cas d'un GP

Comme H ne dépend que de T , la transformation est isotherme.

2) Cas d'un gaz réel

On observe comme chez CARNOT, une diminution de température. Pour des pressions de départ pas trop grandes, il existe une température T_{lim} telle que $\Delta T > 0$, ce qui explique le comportement anormal de l'hélium et l'hydrogène. T_{lim} est appelée température d'inversion, assez basse pour ces deux gaz, très élevée en général.

3) Généralisation aux fluides en écoulement stationnaire dans une machine

Quelle que soit la machine considérée, à un débit D , si $dn = Ddt$ est le nombre de moles traversant la machine pendant dt , δQ^* le transfert thermique fourni par la machine, δW^* le travail fourni par la machine pendant dt :

- $\delta W = P_2 V_2 - P_1 V_1 + \delta W^*$
- $\delta Q = \delta Q^*$ (conduite calorifugée)

²THOMSON a été fait Lord KELVIN par le pouvoir anglais.

D'où le **premier principe industriel**:
$$Ddt \left(H_{m2} - H_{m1} + \frac{1}{2} M c_2^2 - \frac{1}{2} M c_1^2 + E_{pm \text{ ext}2} - E_{pm \text{ ext}1} \right) = \delta Q + \delta W^*$$

où les grandeurs sont molaires.

Soit sur une durée non infinitésimale ou une quantité macroscopique de gaz:

FONDAMENTAL: $\Delta H + \Delta E_{c \text{ macro}} + \Delta E_{p \text{ ext}} = 0$ (premier principe industriel pour un fluide en écoulement stationnaire).

Chapitre 6

Second principe de la thermodynamique

La nécessité d'un second principe existe dès l'instant où l'on envisage des "cas limites" de machines; par exemple, un réfrigérateur fonctionnant sans apport de travail, prélevant tout seul du transfert thermique à la source froide. Le premier principe ne s'oppose pourtant pas à ces machines.

I - Énoncés historiques

Ce principe a été énoncé sous deux formes bien distinctes:

- Énoncé de CLAUSIUS: Il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude.
- Énoncé de KELVIN: Il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique qui produise du travail à partir d'une seule source de chaleur.

II - Énoncé algébrique

1) Notion d'entropie

Le second principe pose qu'il existe une fonction d'état S qui au cours d'une transformation, pour un système fermé, s'exprime:

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

- $S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{s_i}}$, les Q_i étant les transferts thermiques reçus par le système et les T_{s_i} les températures des

différentes sources de chaleur. Si les T_{s_i} sont très voisins, alors $S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_s}$.

- $S_{\text{créée}} \geq 0$, est l'entropie du système créée pendant la transformation.

S étant une fonction d'état,

- $\Delta S = S_F - S_E$ ne dépend que des états initial et final
- $\Delta S = 0$ pour un cycle
- dS est une différentielle totale, qui se décompose: $dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$ (ces derniers dépendant de la nature de la transformation!)

2) Cas d'un système fermé et isolé

On a alors $S_{\text{éch}} = 0$ d'où $\Delta S \geq 0$.

Si la transformation est réversible, $S_{\text{créée}} = 0$. Si elle est irréversible, $S_{\text{créée}} > 0$.

3) Cas des cycles

On a $\Delta S = 0$, $S_{\text{créée}} \geq 0$ d'où $S_{\text{éch}} \leq 0$ i.e. $\sum_i \frac{Q_i}{T_{s_i}} \leq 0$ (inégalité de CLAUSIUS pour un cycle réalisable),

en particulier $\sum_i \frac{Q_i}{T_{s_i}} = 0$ s'il est réversible, $\sum_i \frac{Q_i}{T_{s_i}} < 0$ sinon.

4) Compatibilité de la version algébrique avec les énoncés historiques

Il suffit de considérer un cycle impossible dans les versions historiques pour que dans chacun des cas, $S_{\text{éch}} > 0$, ce qui est interdit par le principe algébrique.

III - Processus réversibles et irréversibles

Un processus réversible est une transformation quasi statique telle qu'il suffit d'une modification infiniment petite de l'entourage du système qui évolue en sens inverse pour produire la transformation inverse. Autrement dit, on peut faire marche arrière.



Sans oublier de regarder derrière soi...

Principaux facteurs d'irréversibilité:

- Les échanges thermiques, première cause d'irréversibilité; CN pour la réversibilité:
 - ▷ Uniformité de la température du système (équilibre thermique interne)
 - ▷ Égalité des températures du système et du milieu extérieur
- Les échanges de travail, en particulier:
 - ▷ Les frottements fluides (s'annulent s'il n'y a pas ou très peu de mouvement, donc non applicables sur une transformation quasi statique)
 - ▷ Les frottements solides, qui eux ne s'annulent pas avec la vitesse.

IV - Identités thermodynamiques

1) Première identité thermodynamique

Pour une transformation réversible entre deux états d'équilibre, elle s'exprime ainsi: $dU = TdS - PdV$. C'est une conséquence du premier principe $dU = \delta W_{\text{rév}} + \delta Q_{\text{rév}}$. Ici, on a $T = T_s$ température du système et de la source.

Comme U est une fonction d'état, l'identité thermodynamique est valable quelle que soit la transformation envisagée.

Pour une transformation irréversible, on aura toujours cette identité mais **attention, on n'aura pas** $\delta Q = TdS$ ni $\delta W = -PdV$!

Pour une transformation irréversible mais mécaniquement réversible, on aura $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$, où T est la température du système, différente de T_s .

2) Deuxième identité thermodynamique

Pour un système qui n'échange que du travail des forces de pression: $dH = TdS + VdP$.

H étant une fonction d'état, dH ne dépend comme son homologue en U , pas de la nature de la transformation.

V - Entropie de quelques systèmes modèles

1) Gaz Parfait Idéal

a) En variables T et V

Pour tout gaz parfait: $dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$ (on l'obtient avec la première identité, l'équation d'état des GP et les relations de MAYER).

Maintenant, pour un gaz parfait idéal: γ est constant, indépendant de T donc, et on fait une intégration "inline" (cela se fait lorsque les deux parties de la somme sont indépendantes) ce qui donne:

$S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln T + nR \ln V + cte$, soit pour une transformation:

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{V_F}{V_I}$$

b) En variables T et P

On obtient: Pour tout GP, $dS = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$.

Pour un GPI, $S = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln T - nR \ln P + cte$ ou $\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I}$.

2) Phases condensées, incompressibles et indilatables

La première identité nous donne en identifiant: $dS = C_v \frac{dT}{T}$ soit $S = C_v \ln T + cte$ ou $\Delta S = C_v \ln \frac{T_F}{T_I}$.

3) Thermostat ou source de chaleur

Pour info: $dT_s = \frac{\delta Q_s}{C_{v_s}}$, d'où l'importance pour que T_s reste constante, d'avoir $C_{v_s} \rightarrow \infty$; en pratique, on aura plus souvent $\delta Q_s \ll C_{v_s}$ (par exemple, un bout de fer chaud dans un lac).

La première identité donne $dS_s = \frac{dU_s}{T_s}$; T_s étant supposée constante, on peut sommer¹ sans souci et obtenir

$\Delta S_s = \frac{Q_s}{T_s}$ où Q_s représente, conventionnellement (indice s), le travail algébriquement reçu par le thermostat.

Si Q est celui du système dans le thermostat, alors $\Delta S_s = -\frac{Q}{T_s}$ (ce que donne le thermostat, le système l'avale).

¹Intégrer. Cependant, il faut bien garder en tête qu'une intégrale n'est ni plus ni moins qu'une somme continue sur un segment. On renvoie au chapitre 9 de maths pour les diverses interprétations de l'intégrale.

VI - Bilans d'entropie

1) Méthode

On fait cela en trois étapes.

- On calcule ΔS avec les entropies des modèles (sans oublier que pour un cycle, on peut directement conclure $\Delta S = 0$)
- On calcule $S_{\text{éch}}$ sur le chemin réellement suivi
- On en déduit $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$.
- Au passage, on peut conclure suivant $S_{\text{créée}}$ sur la réversibilité ou non de la transformation.

2) Détente de Joule/Gay-Lussac d'un GPI

Pour une telle transformation, $\Delta U_{\text{gaz}} = 0$ donc (U ne dépendant que de T) $T_F = T_I$.

Pour un GPI, il vient $\Delta S = nR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A}$, avec de plus $S_{\text{éch}} = 0$ car la transformation se fait sans transfert thermique avec le milieu extérieur.

D'où $S_{\text{créée}} = nR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} \Rightarrow$ Cette transformation est **irréversible** (on s'en doutait un peu, le gaz ne va pas se recomprimer tout seul...).

3) Transformation adiabatique réversible

La transformation étant adiabatique, $\delta S_{\text{éch}} = 0$; étant réversible, $\delta S_{\text{créée}} = 0$ d'où $dS = 0$ i.e. $S = \text{cte}$.

4) Transformations impliquant des échanges thermiques

a) Entre deux systèmes finis de températures initiales différentes

On place un système de capacité thermique C_2 , à la température T_2 dans l'eau d'un calorimètre de capacité thermique totale C_1 à la température T_1 .

Le premier principe nous donne $\Delta H = Q$ soit $T_F = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$ (cf chapitre 4).

On éclate S extensive en S_1 et S_2 , avec des systèmes incompressibles et indilatables ($dS = C_p dT$, la capacité thermique est la même à pression et volume constants cf chapitre 5): il vient

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_F} C_1 \frac{dT}{T} = C_1 \ln \frac{T_F}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_F} C_2 \frac{dT}{T} = C_2 \ln \frac{T_F}{T_2}$$

D'où $\Delta S = C_1 \ln \frac{T_F}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_F}{T_2}$, soit (système thermiquement isolé i.e. $S_{\text{éch}} = 0$)

$$S_{\text{créée}} = C_1 \ln \frac{T_F}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_F}{T_2}.$$

Si $C_1 = C_2$ alors on peut conclure: $S_{\text{créée}} > 0 \Rightarrow$ cette transformation est **irréversible**.

b) Entre un système fini et un thermostat de températures initiales différentes

Le thermostat est à la température T_2 , le système à T_1 . Le système est considéré incompressible, indilatable

d'où $dS = mc \frac{dT}{T}$ soit $\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$.

De plus par le premier principe, $S_{\text{éch}} = mc \frac{T_2 - T_1}{T_2}$.

Il faut déduire numériquement $S_{\text{créée}}$ et conclure.

c) **Compression isotherme d'un GPI dans un thermostat de température T_1**

La transformation est quasi-statique, mécaniquement réversible.

On a pour un GPI, avec $T_F = T_I$, $\Delta S = nR \ln \frac{V_F}{V_I}$.

Avec le premier principe, il vient que $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_1} = nR \ln \frac{V_F}{V_I}$.

D'où $S_{\text{créée}} = 0 \Rightarrow$ cette transformation est **réversible**.

Appendice A

Tableau de synthèse des diverses transformations envisageables

Type de transformation	δW	δQ	$\delta S_{\text{éch}}$	$\delta S_{\text{créée}}$	dU
Isotherme réversible GP	$-nRT \frac{dV}{V}$	$-nRT \frac{dV}{V}$	$nR \frac{dV}{V}$	0	$\delta W + \delta Q$
Adiabatique réversible GPI	$\frac{nR}{\gamma - 1} dT$	0	0	0	$\frac{nR}{\gamma - 1} dT$
Isobare réversible GP	$-P_{\text{gaz}} dV$	$dU - \delta W$	$\frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$	0	$\frac{nR}{\gamma - 1} dT$
Isochore réversible GP	0	$\frac{nR}{\gamma - 1} dT$	$\frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T}$	0	0
Détente JOULE/GAY-LUSSAC ¹	$W = 0$	0 (adiabatique)	0	$nR \frac{dV}{V}$	0
Détente JOULE/THOMSON	$W = P_1 V_1 - P_2 V_2$	$Q = 0$ (adiabatique)	0	≥ 0	$\Delta U \in \mathbb{R} / \Delta H = 0$
Cycle réversible	sans objet	sans objet	0	0	non défini
Qcq, incompressible/indilatable	0	non défini	$dS = C_v \frac{dT}{T}$	non défini	non défini

Avant de sommer ces formules, il faut s'assurer essentiellement que les γ , P et autres ne dépendent pas des variables d'état, ou les remplacer par leur expression en fonction de ces variables, à l'aide des lois de Laplace par exemple.

¹ATTENTION: système={gaz+vide}. Le volume total du système est constant d'où $W = 0$.