

RÉSUMÉ thermodynamique.

I) La théorie cinétique des G.P.

→ Hypothèses pour qu'un gaz soit G.P.

- * Particules de dimensions négligeables.
- * Aucune interaction entre les particules.

$$\rightarrow U = E_{\text{micro}}$$

→ la pression P tend vers 0.

→ En général, on a $E_{\text{tot}} = E_{\text{macro}} + U$

$E_{\text{macro}} = E_p^{\text{macro}} + E_e^{\text{macro}}$

$U = E_c^{\text{micro}} + E_p^{\text{micro}}$

→ Les variables d'état :

On a pour un G.P.

$$f(T, V, P) = 0$$
$$PV = n.R.T$$

→ la densité particulaire $n^* = \frac{dN}{dV}$

→ de l'ordre de 10^{25} m^{-3} pour un système.

→ l'énergie interne d'un G.P.

• G.P. monoatomique :

On a $U = E_c^{\text{micro}} = \frac{1}{2} m \cdot \vec{v}^2$ (Pour un seul atome)

$$\Rightarrow U = \frac{1}{2} m \cdot \vec{v}_x^2 + \frac{1}{2} m \cdot \vec{v}_y^2 + \frac{1}{2} m \cdot \vec{v}_z^2$$

↑ chaque terme quadratique $= \frac{1}{2} k_B \cdot T$

avec $k_B = \frac{R}{N}$: constante de Boltzmann.

donc, pour un seul atome :

$$\langle u \rangle = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

Th. d'équipartition d'énergie.

→ Pour un ensemble d'atomes N ,

$$U = N \langle u \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Or: $N \cdot k_B = M \cdot R$

donc

$$U = \frac{3}{2} m \cdot R \cdot T$$

↳ d'enthalpie, $H = U + PV = U + mRT$

dans ce cas

↳

$$H = \frac{5}{2} m \cdot R \cdot T$$

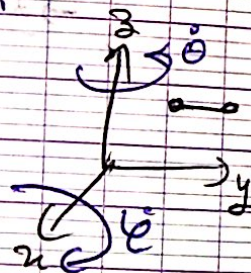
o G.P diatomique

→ On ajoute deux termes de rotation.

$$\begin{cases} k \dot{\theta}^2 = \frac{1}{2} k_B T \\ k \dot{\phi}^2 = \frac{1}{2} k_B T \end{cases}$$

$$\langle ec \rangle = \frac{5}{2} \cdot k_B T = \frac{1}{2} m \cdot u^2$$

donc $U = \langle ec \rangle = \frac{5}{2} k_B T$



↳ Pour N molécules, $U = \frac{5}{2} N k_B T$

$$\Rightarrow U = \frac{5}{2} m \cdot R \cdot T$$

et $H = \frac{7}{2} m \cdot R \cdot T$

→ des capacités thermiques (Calorifiques)

Ces 2 formules sont très variables par définition.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} \frac{3}{2} m \cdot R & \text{pour un G.P monoatomique} \\ \frac{5}{2} m \cdot R & \text{" " " diatomique} \end{cases}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \begin{cases} \frac{5}{2} m \cdot R & \text{pour un G.P monoatomique} \\ \frac{7}{2} m \cdot R & \text{pour un G.P diatomique} \end{cases}$$

◦ Relation de Mayer (Juste pour les G.P.)

$$C_p - C_v = m \cdot R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$C_p = \frac{\gamma \cdot m \cdot R}{\gamma - 1}$$

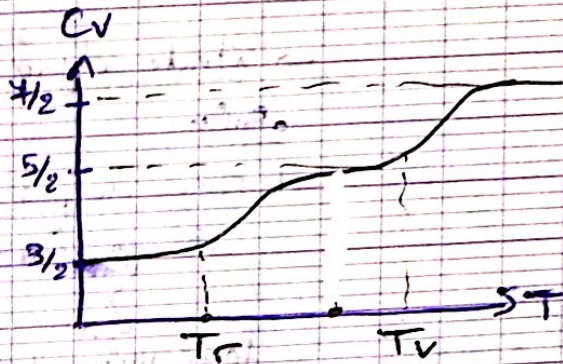
$$C_v = \frac{m \cdot R}{\gamma - 1}$$

→ la réalité,

◦ modèle de Van der Waals

↳ Dans la réalité, on tient compte du volume occupé par les particules, ainsi que les interactions entre eux

$$\left(P + \frac{m^2 a}{V^2}\right)(V - mb) = m \cdot R \cdot T$$



◦ l'énergie interne devient

$$U_{VdW} = U_{GP} - \frac{m^2 a}{V}$$

→ Les coeff. thermoélastiques

◦ coeff. de dilatation isobare

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

◦ Coeff. de compressibilité isotherme

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

↳ le cas d'un G.P. $\alpha = \chi_T$ et $\chi_T = 1/P$

→ Lois de Joule (Pour un G.P.)

On a: ◦ 1^{ère} loi
◦ 2^{ème} loi

$$U = U(T) \Rightarrow dU = C_v \cdot dT$$

$$H = H(T) \Rightarrow dH = C_p \cdot dT$$

→ Relation de Raech (Pente adiabatique // Pente isotherme):

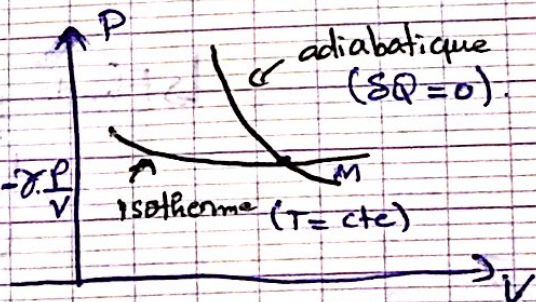
$$PV = m \cdot R \cdot T$$

◦ isotherme $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$

◦ Adiabatique $PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\gamma P}{V}$

donc au m^e point m on a:

$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\text{adiab.}}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\text{iso}}} = \gamma$$



2) Statique des fluides

fluide $\begin{cases} \rightarrow \text{incompressible (eau, liquide)} : \rho = \text{cte} \\ \rightarrow \text{compressible (air, gaz)} : \rho = \frac{dm}{d\tau} = f(z) \end{cases}$

\rightarrow Étude dynamique

• Bilans

\hookrightarrow Force de pesanteur

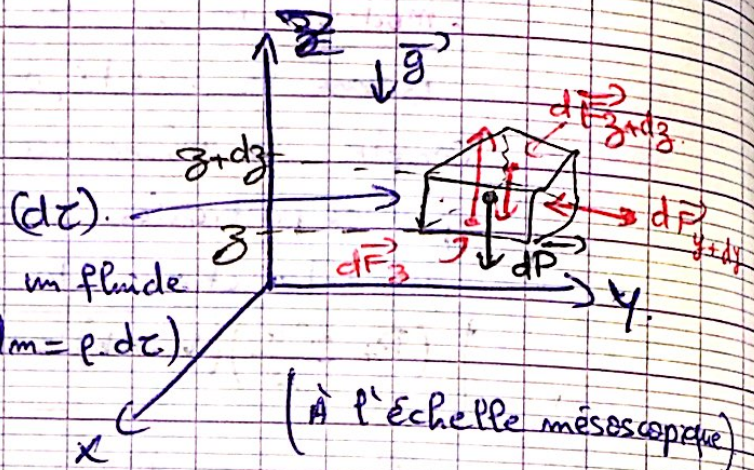
$$dP = (\rho \cdot \vec{g}) \cdot d\tau$$

force volumique

\vec{f}_v

$$\hookrightarrow \boxed{dP = \vec{f}_v \cdot d\tau}$$

dans un fluide
et $(dm = \rho \cdot d\tau)$



\hookrightarrow La force de Pressions: $\boxed{d\vec{F} = P \cdot d\vec{S}}_{\text{fluide} \rightarrow \text{solide}}$

- $\bullet d\vec{F}_{z+dz} = -P(z+dz) \cdot dx \cdot dy \cdot \vec{e}_z$
- $\bullet d\vec{F}_z = P(z) \cdot dx \cdot dy \cdot dz$

Or: $d\vec{F}_{\text{tot}} = d\vec{F}_z + d\vec{F}_{z+dz}$

$$\boxed{d\vec{F}_z = -\frac{\partial P}{\partial z} \cdot d\tau \cdot \vec{e}_z}$$

de m: $\boxed{d\vec{F}_n = -\frac{\partial P}{\partial n} \cdot d\tau \cdot \vec{e}_n}$

$$\boxed{d\vec{F}_y = -\frac{\partial P}{\partial y} \cdot d\tau \cdot \vec{e}_y}$$

\hookrightarrow Fluide au repos: $\sum \vec{F} = \vec{0}$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{\text{grad}} P = \vec{f}_v}$$

→ Exemple du champ de pesanteur, $\vec{P}_V = -\rho \cdot g \cdot \vec{e}_z$.

donc,

$$\boxed{\frac{dP}{dz} = -\rho \cdot g.}$$

• Cas (1): fluide incompressible, $\rho = \text{cte.}$

donc,

$$\boxed{P(z) = P(0) - \rho \cdot g \cdot z}$$

• Cas (2): fluide compressible, $\rho \neq \text{cte.} \Rightarrow \rho = f(T, P)$

• Atmosphère isotherme,

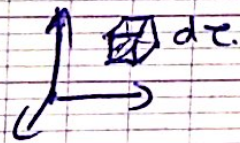
alors $T = \text{cte.} \Rightarrow \rho = f(P)$.

↳ On considère l'air (O_2, N_2) comme étant un G.P.

↳ Pour un volume $d\tau$, on a dm particules:

donc,

$$P \cdot d\tau = dm \cdot R \cdot T$$



$$\rightarrow \text{On pose } n^* = \frac{dm}{d\tau}$$

$$\text{alors, } P = n^* \cdot R \cdot T = \rho \cdot \frac{R \cdot T}{M_{\text{air}}}$$

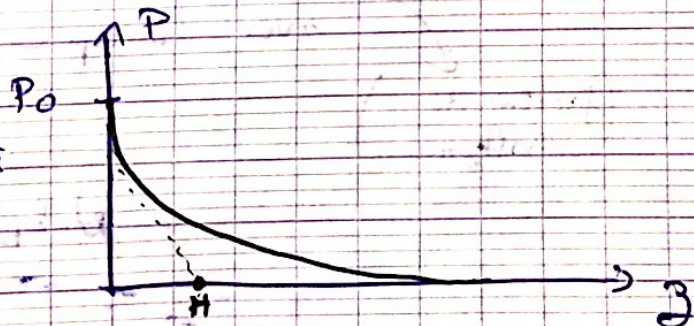
$$\text{donc } \left[\rho = \frac{M_{\text{air}}}{R \cdot T} \cdot P \right]$$

$$\text{Donc, } \frac{dP}{dz} = -\rho \cdot g \Rightarrow \boxed{P = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-M \cdot g \cdot z}{R \cdot T}\right)}$$

$$\Rightarrow P(z) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$$

avec H : la hauteur à l'échelle

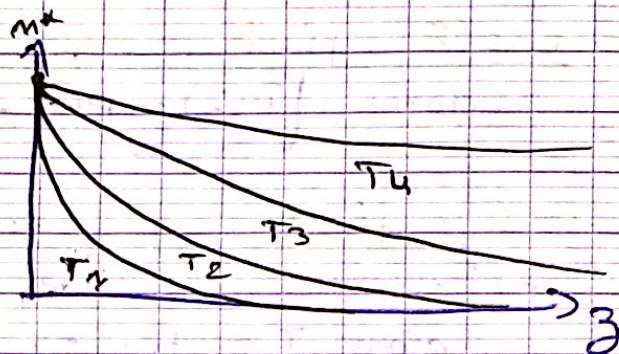
$$\boxed{H = \frac{R \cdot T}{M \cdot g}}$$



→ Ordre de grandeur, à $T = 298\text{K} \Rightarrow H \approx 8\text{km}$.
c'est la hauteur pour laquelle $P = \frac{P_0}{e}$

Or, on a aussi, $n^* = n_0^* \cdot \exp(-z/H)$

avec $n_0^* = \frac{N_A \cdot P_0}{R \cdot T}$

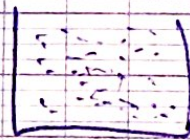


avec $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

↳ Ceci s'explique par :



à T_1



à T_4

↳ des particules sont plus dispersées à T_4 qu'à T_1 .



↳ Une autre explication énergétique.

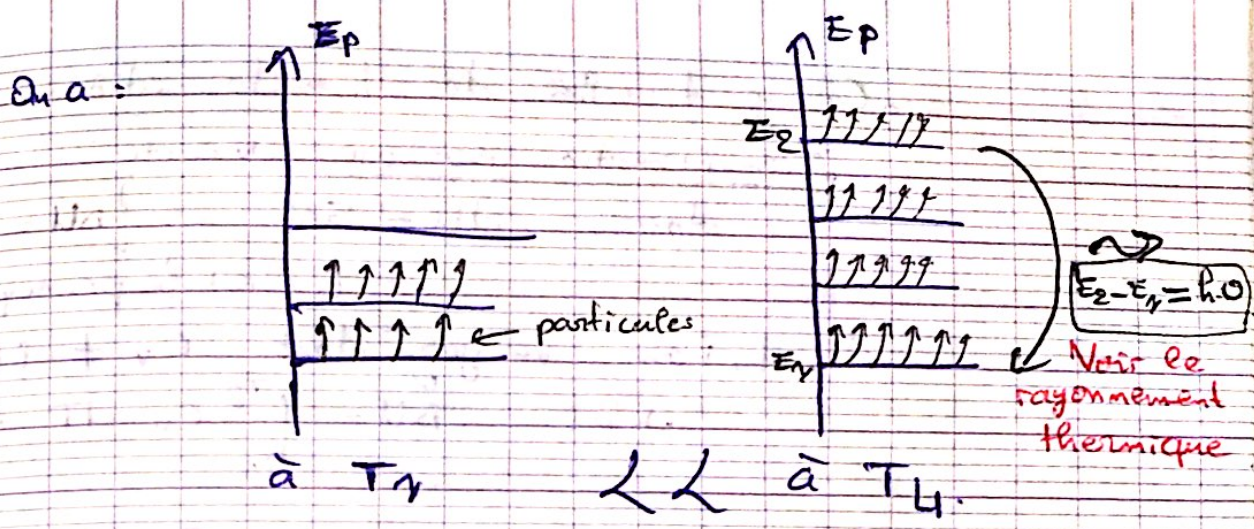
On écrit :

$$n^* = n_0^* \exp\left(\frac{-E_p}{N \cdot k_B \cdot T}\right)$$

avec $E_p =$ Énergie potentielle des particules
 $= m \cdot g \cdot z$

(facteur de Boltzmann)

$N \cdot k_B \cdot T$: Énergie d'agitation thermique pour N molécules.



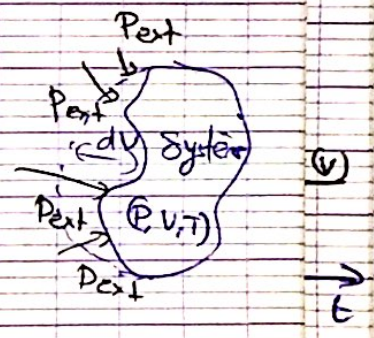
3) Premier principe thermodynamique. (Système fermé).

→ Énoncé : $E = E_m + U$

⇒ $dE = \delta W + \delta Q$

$\delta W_{\text{pression}} \rightarrow \delta W_{\text{utile}}$

avec $\delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}} \cdot dV$



o de 1^{er} principe :

$d(U + E_m) = \delta W + \delta Q$

↳ Pour un système au repos, $E_m = \text{cte}$.

$du = \delta W + \delta Q$

→ Transformation quasi-statique :

o à tout instant, le système est en équilibre avec le milieu extérieur. Donc : $P_{\text{ext}} = P = P_{\text{sys}}$

↳ Dans ce cas : $du = -P \cdot dV + \delta Q$

et $dH = \delta Q + V \cdot dP$

• Cas particuliers des transformations (Q, S):

• Transformation isochore, $V = \text{cte}$.

$$\text{donc, } dU = \delta Q \Rightarrow \boxed{\Delta U = Q_V}$$

↳ c'est le principe du calorimètre.

↳ Pour un gaz P dont $C_V \neq f(T)$.

$$\text{On a, } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\text{D'où, } Q_V = C_V (T_2 - T_1)$$

• Transformation isobare, $P = \text{cte}$.

$$\boxed{\Delta H = Q_P}$$

• Trans. monobare, $P_{\text{ext}} = \text{cte}$.

• Trans. isotherme, $T = \text{cte}$.

• Trans. monotherme, $T_{\text{ext}} = \text{cte}$.

• Rmq1 Transformation réversible \Rightarrow Transf. quasi-statique

4) Second Principe de la thermodynamique (fermé)

• Transf. Adiabatique: $\delta Q = 0$. (calorifugée)

• Transf. isentropique: $dS = 0$.

↳ Transf. Adiabatique réversible \Leftrightarrow Transf. isentropique.

→ Énoncé,

On a,

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créé}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créé}}$$

avec $\delta S_{\text{créé}} \begin{cases} > \text{ si Transf. irréversible.} \\ < \text{ si transf. réversible} \end{cases}$

→ Critères d'irréversibilités

* Frottements.

* Diffusion des particules.

* Diffusion de la chaleur (diffusion thermique, qui se traduit par un déséquilibre de température).

→ Identités thermodynamiques (Transf. réversible).

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP$$

↳ Cas d'un gaz parfait,

On a, $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} \cdot dV$.

donc,

$$dS = \frac{m \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} + m \cdot R \cdot \frac{dV}{V}$$

→ Loi de Laplace (G.P et transf. isentropique $dS=0$ ou adiab. réversible):

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte}$$

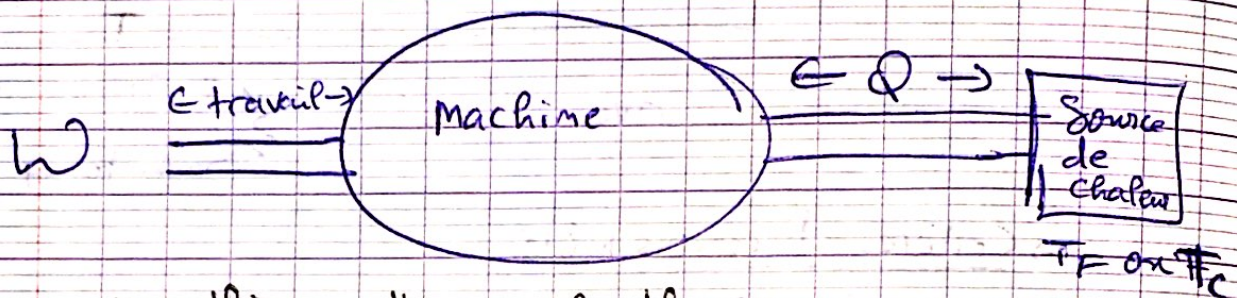
$$\text{et } P \cdot V^{\gamma} = \text{cte}$$

$$\text{et } T^{\gamma} \cdot P^{1-\gamma} = \text{cte}$$

→ Détente de Joule - Gay-Lussacs (voir cours Prof).

→ Détente de Joule - Thomson (voir cours Prof).

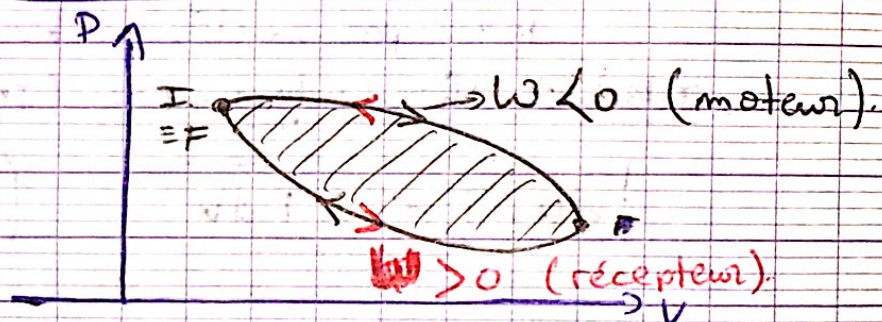
5) Machines Thermiques



→ Hypothèses d'une machine thermique:

① machines décrivent des cycles.

↳ Diagramme de Clapeyron (P, V).



↳ Donc:

$$\left. \begin{aligned} \Delta U_{\text{cycle}} &= U_I - U_F = 0 \\ \Delta S_{\text{cycle}} &= 0 \\ \Delta H_{\text{cycle}} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

② Sources de chaleurs sont de Thermostat

↳ Thermostat: sys. thermodynamique qui peut échanger de la chaleur sans que sa T change (C → ∞)

↳ exp. Atmosphère, lac d'eau.

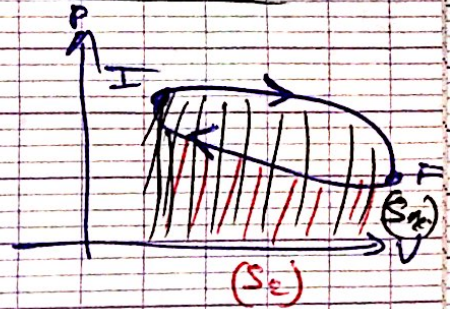
↳ Conséquences: $T_F = \text{cte}$ et $T_C = \text{cte}$

→ Explication du fonctionnement (moteur ou Récepteur)

On a $\delta w = -P_{ext} \cdot dV$.

Or, on a

$$\begin{aligned} \circ \text{On a) } w_{\text{cycle}} &= w_{I \rightarrow F} + w_{F \rightarrow I} \\ &= \int_I^F -P_{ext} \cdot dV \\ &\quad + \int_F^I -P_{ext} \cdot dV \end{aligned}$$



$$\Rightarrow w_{\text{cycle}} = -S_r + S_e < 0.$$

→ Le rendement ou efficacité

$$\eta = \left| \frac{\text{Grandeur valorisante}}{\text{Grandeur coûteuse}} \right| \left\{ \eta_{\text{cycle réversible}} \right.$$

→ Les bilans pour une machine thermique

• Du 1^{er} principe $\Delta U_{\text{cycle}} = w + Q = 0$.
Donc, $w = -Q$.

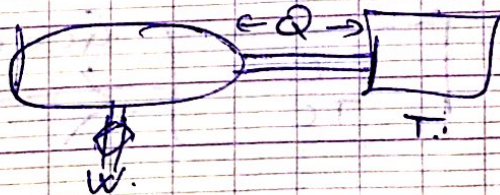
• Du 2^e principe $\Delta S_{\text{cycle}} = \int \frac{\delta Q_C}{T_C} + \int \frac{\delta Q_F}{T_F} + S^{\text{créé}} = 0$

Or, $T_C = \text{cte}$ et $T_F = \text{cte}$ donc

$$\left[\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = -S^{\text{créé}} \leq 0 \right]$$

→ Cas particuliers (Importants) Δ :

• Machine monotherme: (une seule source de chaleur)



↳ En fait, une machine monotherme ne fonctionne que comme récepteur (c-à-d $w > 0$).

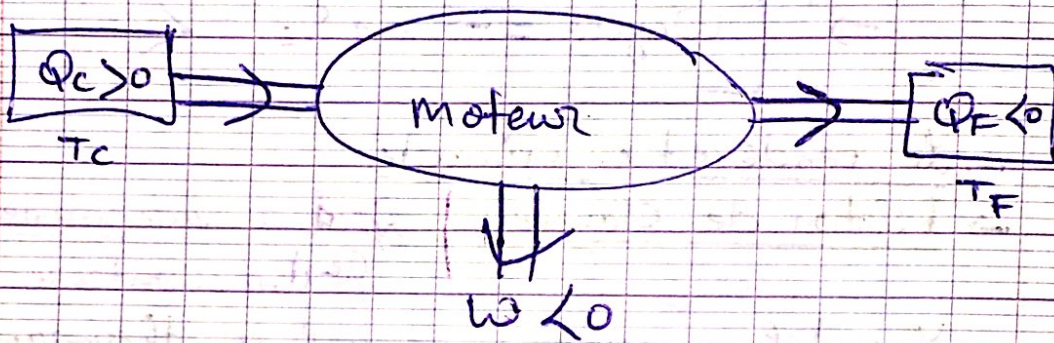
En effet, donc: $W = -Q$

Or, on a: $\frac{Q}{T} + S_{crée} = 0$

donc $Q = -T S_{crée} \leq 0$

D'où $(W > 0)$

• Moteur diatherme: ($Q_C > 0$, $Q_F < 0$, $W < 0$)



Le rendement de ce moteur est: (on cherche à produire du travail)

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_C} \right| = \frac{-W}{Q_C}$$

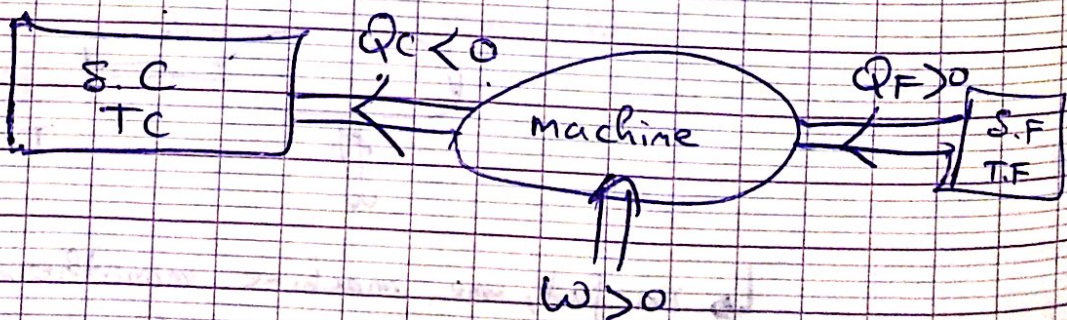
→ Par 1er principe: $W = -(Q_C + Q_F)$

Donc $\eta = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$

→ Par Clausius: $\frac{Q_C}{T_C} \leq -\frac{Q_F}{T_F}$

$$\Rightarrow \eta \leq \eta_C = 1 - \frac{T_C}{T_F}$$

• Machine "récepteur":



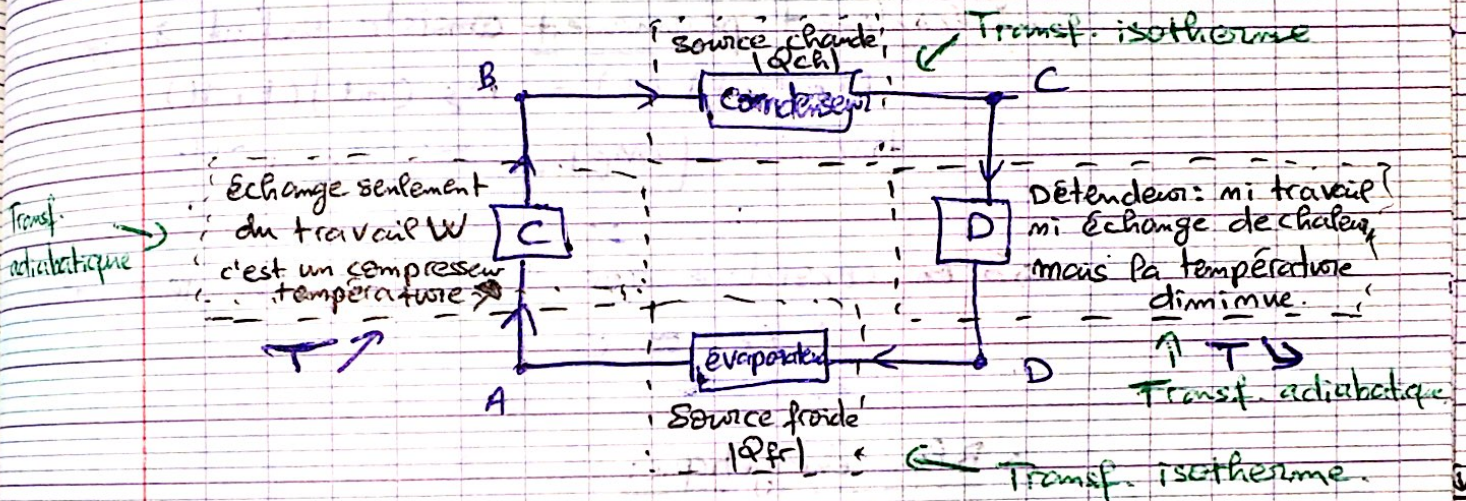
Cas (1) : Machine frigorifique $\eta = \left| \frac{Q_F}{W} \right| = \frac{Q_F}{W}$

Cas (2) : Pompe à chaleur $\eta = \left| \frac{Q_C}{W} \right| = -\frac{Q_C}{W}$

~~(a) Principe~~

Quelques notes importantes sur les machines frigorifiques d'après "Tout-en-un":

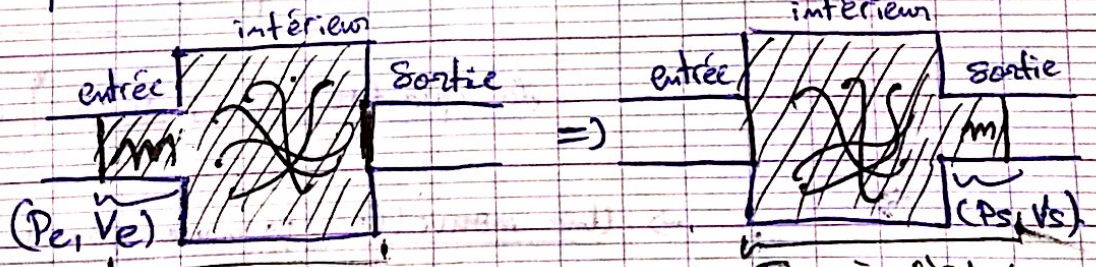
(a) Principe de fonctionnement



Très important Δ

(b) Principe du fluide en écoulement permanent

→ Si on cherche à trouver l'échange énergétique d'un morceau du fluide dans un système fermé avec le milieu extérieur (comme dans l'exemple précédent, l'échange avec seulement le condenseur par exemple), on considère l'écoulement du fluide permanent et ce morceau Σ fermé.



le morceau Σ (fermé) à l'état initial t

Σ à l'état final $t+dt$

• Le système fermé consiste en fait à que,

$$M_{\text{tot}}(\Sigma)(t) = M_{\text{tot}}(\Sigma)(t+dt)$$

avec, • $M_{\text{tot}}(\Sigma)(t) = m_{\Sigma}(\text{entrée}) + m_{\Sigma}(\text{int})(t)$
 $= m_{\text{entrée}} + m_{\Sigma}(\text{int})(t)$

• $M_{\text{tot}}(\Sigma)(t+dt) = m_{\Sigma}(\text{sortie}) + m_{\Sigma}(\text{int})(t)$
 $= m_{\text{sortie}} + m_{\Sigma}(\text{int})(t+dt)$

• L'écoulement permanent consiste en fait à que,

$$m_{\Sigma}(\text{int})(t) = m_{\Sigma}(\text{int})(t+dt)$$

donc, $\boxed{m_{\text{entrée}} = m_{\text{sortie}}}$

→ Si on considère que l'écoulement est lent, alors:

$$\Delta E_c \approx 0$$

→ Bilan énergétique

• Le travail de pression:

du fait que $\delta w = -P_{\text{ext}} \cdot dV$

on en déduit que, $\boxed{W_{\text{pression}} = P_e \cdot V_e - P_s \cdot V_s}$

⇒ $\boxed{W_{\text{pression}} = P_e(m \cdot V_e) - P_s(m \cdot V_s)}$

• Le travail utile: il faut pas oublier

d'ajouter $\cancel{w_u} = \cancel{w_u(\text{sortie})}$

$$w_u = w_u(t+dt) - w_u(t)$$

$$\boxed{w_u = m \cdot w_u}$$

• La quantité de chaleur: $\boxed{q = m \cdot q}$

→ Une nouvelle formule pour le premier principe

On a, $\Delta U + \Delta E_c^0 + \Delta E_p^0 = W_{\text{pression}} + w_u + q$

On a, $\Delta H = \Delta U - W_{\text{pression}}$

Donc, $\boxed{\Delta H = w_u + q}$ avec $\boxed{h = \frac{H}{m}}$

→ Cette formule ~~élimine~~ ne fait pas intervenir le travail des forces de pression.

6) Équilibre d'un corps pur sous deux phases

• Diagramme de Phases (P, T)

↳ Permet d'indiquer l'état d'un corps pur en fonction de P et T.

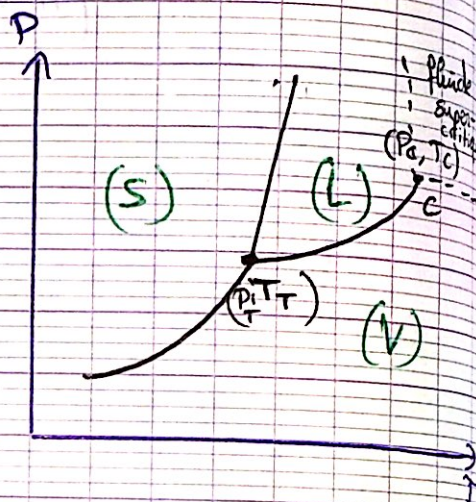
↳ Pour un corps usuel,

① → Des courbes de coexistence de plusieurs états sont très de pente positive

② → $P_{S-L} = f(T)$ est quasiment verticale.

③ → Le point (P_T, T_T) s'appelle le point triple = c'est l'unique point où les trois états peuvent coexister.

④ → Le point (P_c, T_c) s'appelle le point critique, on peut plus connaître l'état physique du corps à partir de ce point (c-à-d pour $P > P_c$ et $T > T_c$)



• Une exception (l'eau): (exception à la ④ propriété).

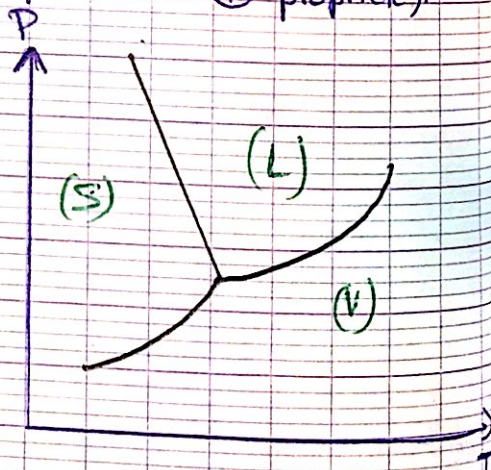
→ On remarque qu'on peut passer de l'état (S) à l'état (L) en augmentant la Pression à $T = cte$, chose exceptionnelle.

→ Explication (en 2^e année): cette caractéristique est liée au fait que les glaçons flottent sur l'eau.

→ Conséquences importantes

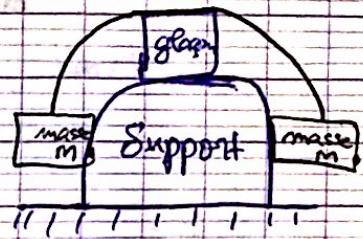
① Le patinage

• La grande pression appliquée sur la faible surface de contact engendre une tendance de l'eau solide à devenir liquide, ce qui minimise les frottements.



② Coupage du glaçon par un fil.

↳ Le fil exerce une forte pression sur le glaçon ce qui va le faire fondre en surface.



• La description de l'équilibre d'un corps sous deux états.

→ de changement d'état : Équilibre entre deux phases.

se fait à $T = cte$ et $P = cte$

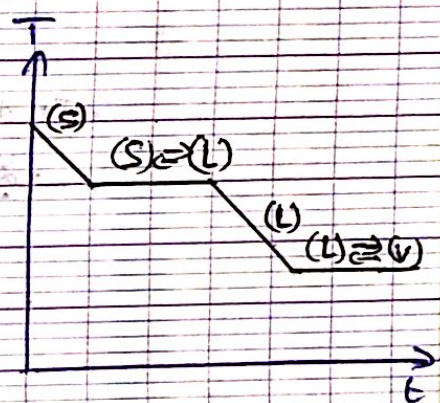
→ c'est une transformation réversible.

→ Diagramme (T, t) à $P = P_0$.

• c'est ce qui explique que

le changement d'état se fait à

$T = cte$ et $P = cte$.



→ Pour cela, il me faut une autre variable pour décrire

la proportion (%) d'un état ((s) ou (L) ou (V)) d'un

corps à l'équilibre pass du changement d'état.

• On a déjà $m = m_I + m_{II}$ (I: état (I))
 (II: état (II))

et $m = m_I + m_{II}$

• On utilise les titres massiques : $w_I = \frac{m_I}{m_I + m_{II}}$

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

ou les titres molaires (les plus utilisés)

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

(Comme $m_I = M \cdot n_I \Rightarrow w_I = x_I$)
 - corps pur - et $w_{II} = x_{II}$

donc, l'état d'un corps diphasé est entièrement déterminé par les variables d'état m (ou n), T et P .

↳ Par exemple, si on connaît (T, m, u_{II}) , on en déduit directement:

$$P = P_{I-II}(T) \text{ et } m_I = (1 - u_{II})m$$

$$\text{et } V = V_I + V_{II} = m_I v_1 + m_{II} v_2$$

(avec v_1 et v_2 des données)
 on en fait l'hypothèse que c'est un G.P et on a donc:

$$v_G = \frac{R \cdot T}{m \cdot P_{I-G}(T)}$$

→ Les fonctions d'état d'un changement d'état, à $T = \text{cte}$ et $P = \text{cte}$ (chg. d'état); on a:

$$\Delta H_{I \rightarrow II} = Q_{\text{chg. d'état}} = Q_P = L_{I \rightarrow II}$$

Chaleur Latente

→ En effet, 1^{er} principe: $\Delta(U + E_{\text{macro}} + E_p)_{I \rightarrow II} = W_u + W_{\text{press}} + Q$

donc: $L_{I \rightarrow II} = Q = \Delta H_{I \rightarrow II}$

→ On définit la chaleur latente massique par:

$$L_m(I \rightarrow II) = \frac{L(I \rightarrow II)}{m}$$


$$= P_{I \rightarrow II}$$

• L'enthalpie de transition de phases

$$P_{I \rightarrow II} = T(I \rightarrow II) \cdot S_{I \rightarrow II} \quad \rightarrow S_{II} - S_I$$

↳ En effet,

$$ds = \frac{dh}{T} - v \frac{dp}{T}$$

Entropie de chg. d'état 

• Diagramme de Clapeyron et sa formule, (P, V)

(a) Diagramme

→ Les courbes en bleu sont les isothermes, appelées isothermes d'Andrews.

→ La courbe en noir est la courbe de saturation.

→ La courbe en vert est la courbe d'ébullition.

→ La courbe en rouge est la courbe de rosée.

D'après le graphe, on a déjà :

$$\begin{cases} v = x_L v_L + x_G v_G \\ x_L + x_G = 1 \end{cases}$$

On en déduit du graphe que :

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

(b) Formule. On a :

$$P_{I-II} = T (v_g - v_l) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{Eq I-II}}$$

↳ En effet, on utilise l'enthalpie libre massique,

$$dg = v \cdot dP - s \cdot dT$$

(Voir cours 2^e année)

