



1 Thermodynamique fondamentale

• **Distinction paramètres internes/externes (MIR)** Un paramètre est dit *externe* s'il est déterminé par la position des corps extérieurs qui ne font pas partie du système étudié. C'est donc une fonction des coordonnées des corps extérieurs. Un paramètre est dit *interne* s'il est déterminé par le mouvement et la distribution dans l'espace de l'ensemble des particules constituant le système.

⇒ Les paramètres internes (fonction des coordonnées des corps extérieurs par l'intermédiaire des positions des particules du système) sont déterminés par la valeur des paramètres externes.

🔍 Selon les conditions de l'expérience, un paramètre peut être interne ou externe (V par exemple avec un récipient fixe ou un piston mobile...).

• **Différence paramètres intensif/extensif** Les paramètres *extensifs* caractérisent le système dans son ensemble, tandis que les paramètres *intensifs* peuvent prendre des valeurs déterminées en chacun des points du système.

• **Quasistatique** Une transformation est *quasistatique* lorsqu'elle est composée d'une suite continue d'états infiniment voisins d'états d'équilibre. L'équilibre mécanique et thermique du système sont "pratiquement atteints" à chaque état intermédiaire, d'où

$$P = P_e \text{ si paroi mobile et } T = T_e \text{ si paroi diathermane}$$

QS ⇒ tout le temps en équilibre avec l'extérieur ⇒ il y a **équilibre thermodynamique interne (ETI)**. Or ETI → on peut définir les grandeurs intensives et elles sont identiques en tout point du système.

NB : 1. A la surface du système, on a toujours $P = P_e$ (cf. Troisième loi de Newton : action-réaction). Mais dire $P = P_e$ implique que P est définie dans tout le système → implique l'ETI.

2. Plus précisément, une variation physique d'un paramètre a est infiniment lente (ou "équilibrée") si l'on a $\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau}$ où Δa est la variation de a subie durant le temps de relaxation τ de a .

• **Postulats de la thermodynamique (MIR)** *Premier postulat* (ou *postulat de base*) : **un système isolé possède un état d'équilibre thermodynamique vers lequel il tend et qu'il ne peut jamais quitter spontanément une fois atteint.**

Deuxième postulat : il existe une fonction d'état T appelée *température* qui est un paramètre intensif mesurant l'agitation thermique du système et qui est définie pour tout système en équilibre thermodynamique.

Remarques et conséquences : 1. Le premier postulat exclut du champ d'étude de la thermodynamique les systèmes qui ne peuvent atteindre un état d'équilibre stable dans le temps.

2. Le processus de passage d'un système d'un état hors équilibre thermodynamique à l'état d'équilibre thermodynamique requis par le premier postulat s'appelle *relaxation* (cf. temps de relaxation d'un système).

3. Le second postulat est aussi appelé principe 0 de la thermodynamique parce que, pareillement aux deux premiers principes, il pose l'existence d'une fonction d'état T température pour un système en équilibre.

4. Le second postulat limite le champ d'application de la thermodynamique aux systèmes "réels" (de dimension humaine...) car il en découle que l'énergie est additive (un système galactique par exemple ne vérifie pas cela du fait de la portée à longue distance de la force d'interaction gravitationnelle).

5. **L'état d'équilibre thermodynamique d'un système se détermine par l'ensemble des paramètres externes et par la température.**

⇒ Les paramètres internes ne sont pas des paramètres indépendants d'un système en équilibre : **tous les paramètres internes d'un système en équilibre sont des fonctions des paramètres externes et de la température.** En particulier, l'énergie du système est un paramètre interne, donc est fonction des paramètres externes et de la température. ⇒ **Tous les paramètres internes d'un système en équilibre sont des fonctions des paramètres externes et de l'énergie** (on dit que le système est *ergodique*).

• **Équations d'état (MIR)** Elles résultent du second postulat : tout paramètre interne b est relié aux paramètres externes a_i et à T par une formule $b = f(a_1, \dots, a_n, T)$. Lorsque b est le paramètre conjugué A_i du paramètre externe a_i , la relation $A_i = f(a_1, \dots, a_n, T)$ est appelée *équation d'état*.

NB : 1. Il y a autant d'équations d'état pour le système que de nombre de degrés de liberté de ce système, *i.e.* au nombre de paramètres indépendants caractérisant l'état du système.

2. L'équation d'état pour l'énergie $U = f(a_1, \dots, a_n, T)$ et chacune des autres équations d'état ne sont pas indépendantes (cf. identité thermodynamique...).

3. Les équations d'état ne peuvent pas être déduites des postulats et principes de la thermodynamique. Elles doivent être établies par voie expérimentale ou par les méthodes de la physique statistique.

• **Le travail est une forme différentielle non totale (MIR)** Autrement dit, le travail n'est pas une fonction d'état. Cela découle du deuxième postulat : l'état d'un système est défini par la température T et les paramètres externes notés ici $a_1, \dots, a_n$. Un travail élémentaire s'exprime comme le produit de la variation élémentaire d'un paramètre externe a par la valeur du paramètre conjugué correspondant A qui est, à l'équilibre, fonction des paramètres externes et de la température T : $\delta W = A da$. Pour n paramètres, on a

donc $\delta W = \sum_{i=1}^n A_i da_i$. Cette expression ne fait pas intervenir dT . Si δW était une différentielle totale d'une fonction d'état, on aurait

$\frac{\partial A_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial a_i} = 0$ pour tout i , et donc les paramètres conjugués A_i seraient indépendants de T , ce qui contredit le deuxième postulat sur l'existence de l'équation d'état $A = A(a_1, \dots, a_n, T)$.

• Le transfert thermique n'est pas une fonction d'état

– Première vision (physique) : la quantité de chaleur (ou transfert thermique) Q nécessaire pour faire passer la température du système de T_1 à T_2 dépend de la façon dont s'effectue cette transformation : δQ n'est, pas, en général, une différentielle totale.

Par suite, il est possible de définir plusieurs capacités calorifiques : C_V à volume constant, C_p à pression constante...

– Deuxième vision (mathématique) : d'après le premier principe, $\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1, \dots, a_n} + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_k, T} + A_i \right] da_i$. Ceci montre que δQ est une forme pfaffienne (forme linéaire en différentielles totales des variables indépendantes T et a_i). δQ est la somme de la différentielle exacte dU et de la forme différentielle non exacte δW : elle est non exacte.

• ETI - ETL

1. Sauf cas hyper-rare (ex. : explosion, non traitée en thermo classique), on a toujours **équilibre thermodynamique local (ETL)** (→ échelle mésoscopique).

2. On a souvent **ETI** (approximation faible).

3. On a quelquefois **équilibre thermodynamique** (approximation forte) → transformation isotherme et isobare (simplifie les exercices).

• **Transformation réversible** Une transformation est *réversible* si elle est conduite d'une manière infiniment lente et constituée d'une suite d'états infiniment voisins d'états d'équilibre (**quasistatique**), et si les phénomènes dissipatifs en jeu sont négligeables.

– Non QS $\Rightarrow$ irréversible ($\Leftrightarrow$ réversible $\Rightarrow$ QS).

– QS $\Rightarrow$ réversible si les "frottements" sont négligeables (et négligés).

– Causes d'irréversibilité : tout défaut d'homogénéité du système (densité moléculaire $\rightarrow$ diffusion de particules, température $\rightarrow$ diffusion thermique (cf. 2nd principe : un transfert spontané ne peut exister que du corps le plus chaud vers le corps le plus froid), pression $\rightarrow$ mécanique), tout phénomène dissipatif (frottements solide ou fluide), toute réorganisation spontanée de la matière (réaction chimique).

• Types de transformation

– Une transformation *monotherme* s'effectue en présence d'une seule source extérieure dont la température ne varie pas : $T_e = \text{cte}$. Alors $T = T_e$ à l'EI et à l'EF, mais entre, on ne peut rien dire. Par contre, **QS + monotherme $\Rightarrow$ isotherme**

– Une transformation *monobare* s'effectue en présence d'un milieu extérieur dont la pression ne varie pas : $P_e = \text{cte}$. Alors $P = P_e$ à l'EI et à l'EF, mais entre, on ne peut rien dire. Par contre, **QS + monobare $\Rightarrow$ isobare**

– Isotherme $\Rightarrow$ QS.

• **Bilan d'une fonction d'état extensive lors d'une transformation** Soit une grandeur extensive X fonction d'état d'un système subissant une transformation élémentaire entre t et $t + dt$: $dX = X(t + dt) - X(t)$ est une *différentielle exacte*. Cette variation est due :

– à un *échange* surfacique système-milieu extérieur que l'on note δX_e ;

– à une *création interne* à l'intérieur du système que l'on note δX_i ou δX_c (avec i pour interne et c pour création). On dit aussi que c est un terme qui est source d'irréversibilité.

NB : ces grandeurs sont algébriques (positif si reçu par le système et négatif si fourni pour l'échange, positif si créé et négatif si détruit pour la création interne).

D'où le bilan : **$dX = \delta X_e + \delta X_i$** et pour une transformation finie, on a donc **$\Delta X_{(A \rightarrow B)} = X_B - X_A = X_{e_{A \rightarrow B}} + X_{i_{A \rightarrow B}}$**

⚠ X_e et X_i sont intimement liées à la nature de la transformation ! (Mathématiquement, ce sont des formes différentielles non nécessairement exactes.)

Si la grandeur X ne peut varier que du fait d'un échange (transfert), on dit que la fonction d'état X est *conservative* et l'on a

$\delta X_i = 0 \Rightarrow \Delta X_{(A \rightarrow B)} = X_B - X_A = X_{e_{A \rightarrow B}}$

• **Énergie interne d'un gaz** Soit un gaz en équilibre thermique dans une enceinte, ayant un mouvement d'ensemble : 1. Énergie

cinétique : $\overrightarrow{OM_i} = \overrightarrow{OG} + \overrightarrow{GM_i} \Rightarrow \underbrace{\overrightarrow{v_i}}_{\text{absolu}} = \underbrace{\overrightarrow{v_G}}_{\text{entraînement}} + \underbrace{\overrightarrow{v_i^*}}_{\text{relatif}}$. D'où le calcul de l'énergie cinétique : $E_c = \underbrace{\frac{1}{2} N m v_G^2}_{E_{c_e} = E_{c \text{ macro}}} + \sum_i \underbrace{\frac{1}{2} m v_i^{*2}}_{E_{c_i} = E_{c \text{ micro}}}$.

2. Énergie potentielle : $E_p = E_{p_e} + E_{p_i}$ où E_{p_e} est l'énergie potentielle d'interaction avec le milieu extérieur pour des champs de forces conservatives (ex : pesanteur), et E_{p_i} est l'énergie potentielle d'interactions intérieures entre les molécules.

3. On définit l'*énergie totale* par **$E = (E_{c_e} + E_{c_i}) + (E_{p_e} + E_{p_i})$** qui est invariante en l'absence d'échanges d'énergie non conservatifs avec l'extérieur.

4. Enfin on définit l'*énergie interne* relativement à la seule origine microscopique **$U = E_{c_i} + E_{p_i}$** et l'on remarque que **$E = U \Leftrightarrow$** le gaz est au repos et les forces extérieures sont négligées (notamment la force de pesanteur).

• **Premier principe** On considère un système *fermé* et contenu dans une enceinte *fixe*, qui subit une transformation entre deux états d'ETI A et B en échangeant de l'énergie par *transfert* (ou *échange*) avec le milieu extérieur sous deux formes (en convention algébrique > 0 si reçu par le système, et < 0 si cédé) :

- *travail macroscopique* W des forces de pression qui agissent au niveau de la surface de contrôle délimitant le système (cas d'un système fluide soumis aux seules forces de pression) ;
- *transfert thermique* microscopique Q dû aux interactions de la surface de contrôle avec l'extérieur.

La variation d'*énergie totale* du système est égale à l'énergie transférée (ou échangée) avec l'extérieur : $\Delta E_{(A \rightarrow B)} = (W + Q)_{A \rightarrow B}$

Or pour le système considéré, $\Delta E_{c_e} = 0$ (enceinte fixe $\Rightarrow$ fluide au repos macroscopique) et $\Delta E_{p_e} = 0$ (énergie potentielle extérieure constante car poids appliqué en G fixe), d'où $\Delta U_{(A \rightarrow B)} = (W + Q)_{A \rightarrow B}$

• **Second principe : énoncé** On postule l'existence d'une fonction entropie S vérifiant les propriétés suivantes :

- S est une fonction d'état extensive ;
- pour un système **fermé et thermiquement isolé**, S ne peut que croître. Autrement dit, $\Delta S \geq 0$.

NB : 1. L'entropie ne peut être conservative si l'on veut pouvoir s'en servir pour prévoir l'évolution d'un système...

2. L'entropie est associée à la flèche du temps (cf. étymologie du mot entropie).

3. Pour un système **fermé et thermiquement isolé**, on a $\Delta S = 0 \iff$ la transformation subie par le système est réversible ($\Rightarrow \Delta S > 0 \iff$ irréversibilité).

🔗 Pour un système non nécessairement isolé, et une transformation quelconque, l'entropie peut très bien décroître. Par contre, le système constitué par le système étudié et son extérieur, qui n'est rien d'autre que l'univers en entier, ne peut voir son entropie qu'**augmenter**.

• **Identité thermodynamique** En coordonnées S et V (paramètres d'état indépendants), $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$. On

définit pour un système en équilibre thermodynamique : **température thermodynamique** : $T_{th} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ et **pression thermodynamique** :

$P_{th} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ d'où l'identité thermodynamique : $dU = T_{th} dS - P_{th} dV$

NB : 1. On montre que la température (resp. la pression) thermodynamique s'identifie avec la température (resp. la pression) cinétique.

2. En coordonnées (H, P) , on obtient $dH = T dS + V dP$

• **Entropie de mélange - Théorème de Gibbs** – Le **théorème de Gibbs** dit que *l'entropie d'un mélange idéal (*) de gaz parfaits est égale à la somme des entropies de ses constituants supposés seuls dans le même volume à la même température et à la pression égale à la pression partielle qu'ils exercent dans le mélange.*

NB : On parle de mélange idéal lorsque les particules des 2 gaz (supposés distincts !) n'interagissent pas entre eux, donc comme s'il s'agissait d'un seul gaz parfait pour ce point particulier.

• **Autre construction de l'entropie : à partir des transformations réversibles (PRECIS)** On généralise la relation de Carnot pour un cycle réversible en supposant le système constitué d'une infinité de sources réparties continûment entre deux températures T_i et T_f :

la somme finie $\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0$ devient $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$.

On considère donc un système dont la température est T et qui évolue entre deux états A et B de manière *réversible* en recevant le transfert thermique δQ de sources de chaleur réparties d'une manière continue. Sur un cycle, on a $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$, donc pour deux chemins menant de A à B et vérifiant les conditions qu'on vient d'énoncer, on obtient que les nombres $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ sont égaux. Ainsi, la valeur de l'intégrale $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ ne dépend pas du chemin réversible entre A et B . Cela permet de définir la fonction **entropie** S telle que

$\int_A^B \frac{\delta Q_{rév}}{T} = S(B) - S(A)$ Pour une transformation élémentaire, on a donc $dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$

Cas des transformations irréversibles Si la transformation de A à B est irréversible, on ne peut pas calculer la variation d'entropie sur cette transformation. On est donc amené à imaginer une transformation réversible les mêmes états initial et final. On obtient alors que $dS > \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$.

NB : L'inconvénient de cette "vieille" présentation est qu'on ne parle pas de l'entropie créée ou échangée...

• **Variables d'état d'un fluide homogène (PRECIS)** Pour un système homogène fluide, l'expérience montre qu'il peut être caractérisé par 3 variables d'état : sa pression P , sa température T et son volume V . Elle montre aussi que tout fluide possède une équation d'état $f(P, V, T) = 0$. Ainsi, **deux variables seulement sont indépendantes** : on choisira l'un des 3 couples possibles.

• Coefficients thermoélastiques (PRECIS)

– Coefficient de **dilatation isobare** : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

– Coefficient de **compression isochore** : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

– Coefficient de **compressibilité isotherme** : $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

– Relation entre les coefficients : $\alpha = P\beta\chi$

Démonstration : On va utiliser la relation (a) $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$. On a : $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{1}{V\chi}$ (définition de χ). Puis $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$ (définition de α). Et $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} = \frac{1}{P\beta}$. On reporte dans (a) et on obtient $-\frac{1}{V\chi} \alpha V \frac{1}{P\beta} = -1$, d'où la relation.

• Coefficients calorimétriques d'un fluide (PRECIS)

Le transfert thermique reçu par un fluide au cours d'une transformation élémentaire peut s'écrire sous 3 formes selon les coordonnées utilisées : $\delta Q_1 = C_V dT + l dV$, $\delta Q_2 = C_P dT + h dP$ et $\delta Q_3 = \lambda dP + \mu dV$. Ces 3 expressions sont équivalentes **au second ordre près**, donc on pourra écrire que le transfert thermique reçu par le fluide vaut

$$\delta Q = C_V dT + l dV = C_P dT + h dP = \lambda dP + \mu dV$$

Les six nombres étant les *coefficients calorimétriques du fluide* : C_P et C_V sont les *capacité calorifiques massiques à pression et volume constant*, l est le *coefficient de chaleur de détente*, h est le *coefficient de chaleur de compression* (λ et μ n'ont pas de nom particulier).

Démonstration : On la fait pour un travail réduit aux forces de pression. On imagine un cycle de transformations élémentaires $ABCD A$ avec A ayant pour coordonnées (P, V, T) , AB isobare avec $B(P, V', T + dT)$, BC isotherme avec $C(P + dP, V + dV, T + dT)$, CD isobare avec $D(P + dP, V, T')$, et DA isochore. Sur le cycle, on a (premier principe) $dU = \delta W + \delta Q = 0$, avec $\delta Q_{AB} = C_P dT$ (dilatation isobare), $\delta Q_{BC} = h dP$ (isotherme), $\delta Q_{CD} = -\mu dV$ (compression isobare) et $\delta Q_{DA} = -\lambda dT$ (compression isochore). Ensuite, on a $|\delta W| \simeq dP dV$, d'où $\underbrace{C_P dT + h dP}_{\delta Q_2} - \underbrace{(\mu dV + \lambda dP)}_{\delta Q_3} \simeq dP dV$. Ainsi δQ_2 et δQ_3 , qui sont des infiniment petits du premier ordre, sont égaux au second ordre en (dP, dV, dT) . On procède de même pour les autres couples.

• Relation entre les coefficients calorimétriques (PRECIS)

La connaissance de C_P , C_V et de l'équation d'état permet de déterminer tous les coefficients calorimétriques. On part de $\delta Q = C_V dT + l dV = C_P dT + h dP = \lambda dP + \mu dV$ (*).

En coordonnées (P, V) on a : $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$. On remplace dT dans (*) :

$$\delta Q = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P + l \right] dV = \left[C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V + h \right] dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = \lambda dP + \mu dV.$$

En identifiant on obtient : $C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V + h$, d'où $\lambda = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$ et $h = -(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$

Puis : $C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P + l = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \mu$, d'où $\mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$ et $l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$

• Relations coefficients calorimétriques et thermoélastiques (PRECIS)

$$\lambda = C_V \frac{1}{P\beta} = C_V \frac{\chi}{\alpha}, \quad h = -(C_P - C_V) \frac{1}{P\beta} = -(C_P - C_V) \frac{\chi}{\alpha}, \quad \mu = C_P \frac{1}{\alpha V}, \quad l = \frac{C_P - C_V}{\alpha V}.$$

• Première relation de Clapeyron (PRECIS)

On considère un fluide monophasé qui subit une transformation réversible en ne recevant du travail que des forces de pression.

La première relation de Clapeyron s'écrit $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

Démonstration : En coordonnées (T, V) , on a $\delta Q = C_V dT + l dV$ d'où $dU = C_V dT + (l - P) dV$. Par ailleurs, la transformation étant réversible, on a $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$. On applique le théorème de Schwarz sur les dérivées partielles croisées à U puis à S qui sont des différentielles exactes (*i.e.* on exprime le premier et le second principe) :

Pour U : $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial(l - P)}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, et pour S : $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \frac{l}{T}}{\partial T} \right)_V$, soit en développant : $\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T^2}$, et en simplifiant : $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T}$. On compare les deux expressions de $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T$ obtenues, on en déduit la relation cherchée : $\frac{l}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

Compléments : 1. En dérivant la relation par rapport à T à V constant, il vient $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$, soit $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$, et ceci est égal à $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ (cf. démonstration) : $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$

2. On part de la relation entre $l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ (cf. Relations entre les coefficients calorimétriques) et on utilise la première relation de Clapeyron : $C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

• **Seconde relation de Clapeyron (PRECIS)** On considère un fluide monophasé qui subit une transformation réversible en ne recevant du travail que des forces de pression.

La seconde relation de Clapeyron s'écrit $h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Démonstration : - 1ère démonstration : on utilise la relation précédente du Compléments 2. : $C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ et la relation $h = -(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ (cf. Relations entre les coefficients calorimétriques). D'où $h = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$, et la seconde relation de Clapeyron en simplifiant.

- 2ème démonstration (directe) : on procède comme pour la première relation de Clapeyron en utilisant l'enthalpie à la place de l'énergie interne (coordonnées (T, P)) : on a $\delta Q = C_P dT + h dP$ d'où $dH = C_P dT + (h + V) dP$. Par ailleurs, la transformation étant réversible, on a $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP$. On applique le théorème de Schwarz sur les dérivées partielles croisées à H puis à S qui sont des différentielles exactes (i.e. on exprime le premier et le second principe) :

Pour H : $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial(h+V)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, et pour S : $\left(\frac{\partial \frac{C_P}{T}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \frac{h}{T}}{\partial T}\right)_P$, soit en développant : $\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \frac{h}{T^2}$, et en simplifiant : $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \frac{h}{T}$. On compare les deux expressions de $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ obtenues, on en déduit la relation cherchée : $-\frac{h}{T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

Complément : En dérivant la relation par rapport à T à P constant, il vient $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$, soit $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$, et ceci est égal à $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T$ (cf. démonstration) : $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$

• **Autres relations entre les coefficients thermoélastiques et les coefficients calorimétriques (PRECIS)** Des relations de Clapeyron, on déduit les relations suivantes : $l = PT\beta$, $l = \frac{T\alpha}{\chi}$, $h = -TV\alpha = -PVT\beta\chi$, $C_P - C_V = PVT\alpha\beta = TV\frac{\alpha^2}{\chi} = P^2VT\beta^2\chi$.

De $\chi > 0$ on déduit $l > 0$, $h < 0$, $C_P - C_V > 0$ (exception pour l'eau à 4°C sous $P = 1$ atm : $\alpha = 0$. Le volume d'une masse d'eau donnée passe par un minimum).

• **Fonction caractéristique adaptée aux coordonnées (V, S) - Première relation de Maxwell (PRECIS)** L'énergie interne U est une fonction caractéristique adaptée aux coordonnées indépendantes V et S , i.e. tous les coefficients calorimétriques (et donc toutes les fonctions thermodynamiques) peuvent être exprimées en fonction des dérivées partielles de U par rapport à V et S . La première relation de Maxwell est :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

Démonstration : On considère un fluide homogène subissant une transformation réversible au cours de laquelle seules des forces de pression travaillent. En coordonnées (V, S) , on a $dU = -P dV + T dS$ (identité thermodynamique). D'où, U étant une différentielle exacte, on obtient par identification : $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ et $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$. Par ailleurs, le théorème de Schwarz permet d'écrire $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$, c'est la première relation de Maxwell.

En exprimant dT en coordonnées V et S : $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS$, en reportant dans l'expression de δQ , puis en identifiant avec l'expression de l'entropie $\delta Q = T dS$, on obtient C_V en fonction des dérivées partielles de U : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$. De même, on peut exprimer l (expression compliquée), C_P (expression très compliquée), etc en fonction des dérivées partielles de U .

• **Fonction caractéristique adaptée aux coordonnées (P, S) - Première relation de Maxwell (PRECIS)** L'enthalpie H est une fonction caractéristique adaptée aux coordonnées indépendantes P et S , i.e. tous les coefficients calorimétriques (et donc toutes les fonctions thermodynamiques) peuvent être exprimées en fonction des dérivées partielles de H par rapport à P et S . La seconde relation de Maxwell est :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

Démonstration : On considère un fluide homogène subissant une transformation réversible au cours de laquelle seules des forces de pression travaillent. En coordonnées (P, S) , on a $dH = V dP + T dS$. D'où, H étant une différentielle exacte, on obtient par identification : $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$ et $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$. Par ailleurs, le théorème de Schwarz permet d'écrire $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$, c'est la seconde relation de Maxwell.

On peut exprimer les grandeurs thermodynamiques en fonction des dérivées partielles de H en faisant le même travail que dans la démonstration précédente (première relation de Maxwell)...

• **Énergie libre - Troisième relation de Maxwell (PRECIS)** On appelle *énergie interne* la fonction thermodynamique fonction d'état

$$F = U - TS \quad \text{La troisième relation de Maxwell est} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (\text{relative à l'énergie libre}).$$

Démonstration : Pour un fluide homogène, on a $dF = dU - T dS - S dT$, d'où $dF = -P dV - S dT$. Comme F est une fonction d'état, on a par identification puis par le théorème de Schwarz : $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$, $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ (troisième relation de Maxwell).

Complément : On peut déduire de ce qui précède la *première relation d'Helmoltz* :

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial T} \right)_V$$

• **Enthalpie libre - Quatrième relation de Maxwell (PRECIS)** On appelle *enthalpie interne* la fonction thermodynamique fonction d'état

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad \text{La quatrième relation de Maxwell est} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (\text{relative à l'enthalpie libre}).$$

Démonstration : Pour un fluide homogène, on a, tous calculs faits comme ci-dessus : $dG = -V dP - S dT$. Comme G est une fonction d'état, on a par identification puis par le théorème de Schwarz : $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$, $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ (quatrième relation de Maxwell).

Complément : On peut déduire de ce qui précède la *seconde relation d'Helmoltz* :

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right)_P$$

• **Détente de Joule-Gay Lussac** – Expérience. Deux enceintes indéformables adiabatiques 1 et 2 reliées par un robinet : la première contenant un gaz réel sous faible pression et à température T_0 , la seconde étant vide initialement. On ouvre le robinet, le gaz se répand de façon irréversible dans 2 pour occuper les deux enceintes. On constate que la température finale T est très proche de T_0 (quelques degrés).

– Interprétation. On applique le 1er principe au système *indéformable* et *adiabatique* formé par 1 et 2 : $W = 0$ (indéformable) et $Q = 0$ (adiabatique), d'où $\Delta U = 0$ pour le système total, donc aussi pour le gaz (extensivité de U). Donc **la détente de Joule-Gay Lussac est une détente irréversible dans le vide à énergie interne constante.**

– Cas du GP. U ne dépend que de T , donc **la température ne varie pas au cours d'une détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz parfait.**

– Cas du gaz de Van der Waals. On a $dU = nC_v dT + \frac{a}{V^2} dV$, d'où $\Delta U = 0 \Rightarrow nC_v(T - T_0) = a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$. Si $V_1 = V_2 = V_0$, on obtient $\Delta T = T - T_0 = - \frac{a}{2nC_v V_0}$.

NB : 1) Numériquement, $T_0 = 20^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar} \Rightarrow \Delta T = -0,3\text{K}$. 2) Cette expérience permet de mesurer la constante a .

• **Détente de Joule-Kelvin (ou Joule-Thomson)** – Expérience. Gaz s'écoulant dans un manchon calorifugé horizontal, suffisamment lentement pour que les pressions soient considérées comme uniformes en régime permanent. Le gaz passe à travers une paroi poreuse qui provoque un ralentissement par frottement et une diminution de pression. On note P_1 la pression avant et P_2 après. On constate une faible diminution de la température, qui est d'autant plus faible que P_1 est faible (ce qui permet de conclure que pour un GP, i.e. $P \rightarrow 0$, la température reste constante).

– Interprétation. On considère le système ouvert Σ délimité par $C_1 D_1$ en amont et $A_2 B_2$ en aval de la paroi poreuse : régime stationnaire $\Rightarrow$ masse de Σ à l'instant t_1 = masse de Σ à l'instant t_2 .

On considère le système fermé Σ' constitué de Σ et de la masse entrante m entre les instants t_1 et t_2 . En amont à t_1 , elle occupe le volume V_1 associé à $A_1 B_1 C_1 D_1$ et en aval à t_2 le volume V_2 associé à $A_2 B_2 C_2 D_2$. Ainsi Σ' occupe-t-il le volume $A_1 B_1 B_2 A_2$ à t_1 et le volume $C_1 D_1 D_2 C_2$ à t_2 .

Le premier principe appliqué à Σ' donne, vu que $Ec_e = \Delta Ep_e = 0$ (faible vitesse + conduite horizontale) : $\Delta U_{(1 \rightarrow 2)} = U_2 - U_1$ avec U_i énergie interne dans les conditions (T_i, V_i, P_i) (en effet, l'énergie interne de Σ s'élimine entre t_1 et t_2 car le volume est "commun" aux deux instants extrêmes). Par ailleurs, $Q = 0$ (adiabatique) et Σ' reçoit en amont un travail de forces pressantes (poussée du gaz) $W_1 = - \int P_1 dV = -P_1(0 - V_1) = P_1 V_1$ et en aval un travail de forces pressantes (détente du gaz) $W_2 = - \int P_2 dV = -P_2(V_2 - 0) = -P_2 V_2$. Le bilan se traduit donc par $U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$, soit **$\Delta H = 0$** : **la détente de Joule-Thomson est une détente irréversible isenthalpique.**

– Cas d'un GP. H ne dépend que de T , donc **la température ne varie pas au cours d'une détente de Joule-Thomson d'un gaz parfait.**

• **Lois de Joule**

– On dit qu'un fluide quelconque satisfait la *première loi de Joule* si son énergie interne ne dépend que de la température, i.e. si **$l = P$** (l = coefficient calorimétrique).

– On dit qu'un fluide quelconque satisfait la *seconde loi de Joule* si son enthalpie ne dépend que de la température, i.e. si **$h = -V$** (h = coefficient calorimétrique).

NB : Un gaz parfait satisfait les deux lois de Joule.

Démonstration : En effet, on a $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = l - P$, d'où le résultat annoncé pour la première loi de Joule, et on a $\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = h + VP$, d'où le résultat annoncé pour la seconde loi de Joule.

• **Loi de Laplace** On considère une transformation quasistatique et adiabatique d'un GP dont le coefficient γ est indépendant de T .

Alors $PV^\gamma = \text{cte}$ ou $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$ ou $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$

Démonstration : Le premier principe devient $dU = nC_v dT = \delta W$ car $\delta Q = 0$ (transformation adiabatique). Or pour une transformation quasistatique, dans tout état intermédiaire on a $P = P_e$, d'où $\delta W = -P_e dV = -P dV$. On en déduit $nC_v dT = -P dV$ soit $n \frac{R}{\gamma-1} dT = -nRT \frac{dV}{V}$ et en simplifiant : $\frac{dT}{T} = -(\gamma-1) \frac{dV}{V}$. On obtient le résultat en intégrant.

• **Source de chaleur** Une *source de chaleur* est un système de **grande taille constante** et de **capacité thermique infinie** $\Rightarrow$ permet uniquement des transferts thermiques ($V = \text{cte}$), et ce sans que sa température ne varie (C infinie) : $T_e = \text{cte}$. De plus, on a pour une telle source $\delta Q = dU$, donc ... $\Rightarrow$ A COMPLETER !!!

• **Non équivalence du travail et de la chaleur (transfert thermique)** Le travail "peut servir à augmenter l'énergie de toute forme", alors que la chaleur (transfert thermique) ne conduit directement qu'à l'augmentation de l'énergie interne du système $\Rightarrow$ non équivalence des deux.

Par ailleurs, on ne peut pas transformer simplement la chaleur en travail. La transformation de chaleur en travail peut se limiter au changement d'état du système récepteur de chaleur, mais la transformation de chaleur en travail nécessite en plus le changement d'état d'autres corps participant à la transformation (par exemple fluide réfrigérant dans les machines frigorifiques). Plus précisément, c'est le fluide moteur qui change d'état dans une transformation ouverte, et d'autres corps auxquels le fluide moteur cède une partie de la chaleur reçue de la source chaude dans une transformation fermée.

On appelle *compensation* ce changement d'état (du fluide moteur ou d'autres corps selon le type de transformation fermée/ouverte). Expérimentalement, on constate qu'il est impossible de transformer de la chaleur en travail sans compensation, tandis que le travail peut se transformer en chaleur sans aucune compensation.

Cette non équivalence $\Rightarrow$ les transformations naturelles ne se déroulent que dans un sens (celui de la disparition totale du travail potentiellement possible). Le premier principe traduit l'équivalence *quantitative* du travail et de la chaleur tandis que le second principe traduit leur non équivalence *qualitative*.

• **Évolution monotherme avec une source de chaleur : principe de Lord Kelvin (PRECIS)** Dans une transformation monotherme (transfert thermique avec une seule source de chaleur), "l'expérience montre que l'on ne peut pas transformer, simplement, de la chaleur en énergie non calorifique".

Énoncé de Lord Kelvin : un système échangeant un transfert thermique avec une seule source de chaleur ne peut au cours d'un cycle que recevoir du travail et fournir un transfert thermique : $W \geq 0$ et $Q \leq 0$ dans un cycle monotherme

$\Rightarrow$ Ce principe permet de démontrer le principe de Carnot sur les systèmes dithermes.

• **Évolution ditherme - Cycle de Carnot (PRECIS)** Un système est dit *ditherme* lorsqu'il échange de la chaleur (transfert thermique) avec deux sources de chaleur exactement, et seulement avec ces sources. on note S_1 la source chaude de température T_1 et S_2 la source froide de température $T_2 < T_1$. Le cycle ditherme ne comprend donc que des transformations isothermes ou adiabatiques. Le système effectue un transfert thermique avec S_1 , sa température est constante et égale à $T_1 \Rightarrow$ isotherme. Pour faire passer la température du système à T_2 , il faut nécessairement une transformation adiabatique puisqu'on ne veut pas que le système échange de la chaleur avec d'autres sources que S_1 et S_2 . Idem de T_2 à T_1 . D'où le cycle : isotherme à T_1 - adiabatique de T_1 à T_2 - isotherme à T_2 - adiabatique de T_2 à T_1 . $\rightarrow$ Cycle de Carnot.

• **Principe de Carnot - Théorème de Carnot (PRECIS)** Le principe de Lord Kelvin permet de démontrer le principe de Carnot (indépendamment de la démonstration avec l'entropie et l'inégalité de Clausius) : **un système qui fournit du travail en n'échangeant de la chaleur qu'avec deux sources au cours d'un cycle ne peut que recevoir de la chaleur de la source chaude et en céder à la source froide.**

Le théorème de Carnot concerne les rendements : **un moteur thermique ayant un fonctionnement irréversible a un rendement inférieur à celui d'un moteur réversible fonctionnant entre les mêmes source de chaleur.**

En corollaire, on peut également dire que *tous les moteurs thermiques réversibles fonctionnant entre les mêmes sources de chaleur ont le même rendement.*

• **Rendement d'un moteur ditherme (de Carnot) (À COMPLETER)**

On utilise toujours la convention : S_1 source chaude à T_1 fournissant le transfert thermique Q_1 , et S_2 source froide à T_2 fournissant le transfert thermique Q_2 .

Alors : $\eta = \frac{W}{-Q_1}$. Le rendement théorique maximum vaut $\eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ (cycle réversible).

• **Cycle de Beau de Rochas (cycle théorique du moteur à essence)** Cycle 1234 avec deux adiabatiques réversibles : 12 (V diminue) et 34 (V augmente), et deux isochores : 23 (P augmente) et 41 (P diminue). $\Rightarrow$ ne sont représentés que les temps 2 (*compression* 12) et 3 (*combustion* 23 : reçoit Q + détente 34) et une partie de l'échappement/admission entre 41 (donne Q'). On pose $a = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$: taux de compression.

On a (1er Principe) $W + Q + Q' = 0$ sur un cycle, d'où $\eta = \frac{W_{\text{fourni par le gaz}}}{Q_{\text{fournie par la source chaude}}} = \frac{-W}{Q} = \frac{-(-Q - Q')}{Q} = 1 + \frac{Q'}{Q}$.

Sur les isochores $Q = \Delta U_{23} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_3 - T_2)$ et $Q' = \Delta U_{41} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_1 - T_4)$ d'où $\eta = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}$

On cherche à exprimer le rendement en fonction de a seulement. Adiabatiques réversibles $\Rightarrow T_4 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$ et $T_1 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$
 $\Rightarrow T_1 - T_4 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} - T_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$.

Enfin, en tenant compte de $V_2 = V_3$ et $V_1 = V_4$, soit $a = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$, on obtient : $T_1 - T_4 = (T_2 - T_3) \frac{1}{a^{\gamma-1}}$. D'où $\eta = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}}$

• **Rendement et puissance pour le cycle de Beau de Rochas** Le rendement du cycle de Beau de Rochas augmente avec le taux de compression $a = \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$ (cf. point précédent), mais celui-ci doit être limité pour des raisons technologiques (sinon il y a risque de cognement du moteur). Ainsi $5 < a < 12$.

Par ailleurs, le rendement du cycle théorique est de l'ordre de 0,45 à 0,5 alors que le rendement global (incluant le travail effectif sur l'arbre) n'est plus que de 0,25 à 0,32.

Pour une voiture ou un camion, la puissance atteinte pour un tel cycle est de l'ordre de 300 kW ; pour un avion, on atteint 3000 kW.

• **Cycle Diesel** Cycle 4 temps où l'on ne représente que les 3 derniers temps 1234 (le 1er temps étant l'admission de l'air seul) $\Rightarrow$ 2ème temps : 12 *compression* adiabatique réversible, 3ème temps : 23 *échauffement* isobare + 34 *détente* adiabatique réversible, 4ème temps : 41 *refroidissement* isochore. On pose $a = \frac{V_1}{V_2}$ et $b = \frac{V_4}{V_3}$.

On a (1er Principe) $W + Q_{23} + Q_{41} = 0$ sur un cycle, d'où $\eta = \frac{W_{\text{fourni par le gaz}}}{Q_{\text{fournie par la source chaude}}} = \frac{-W}{Q_{23}} = \frac{-(-Q_{23} - Q_{41})}{Q_{23}} = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}}$.

Sur l'isobare 23 : $Q_{23} = \Delta H_{23} = \frac{n\gamma R}{\gamma-1}(T_3 - T_2)$ et sur l'isochore 41 : $Q_{41} = \Delta U_{41} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_1 - T_4)$ d'où $\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}$

On cherche à exprimer le rendement en fonction de a et b seulement. Adiabatiques réversibles $\Rightarrow T_4 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_3}{b^{\gamma-1}}$ et $T_1 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{a^{\gamma-1}} \Rightarrow T_1 - T_4 = \frac{T_2}{a^{\gamma-1}} - \frac{T_3}{b^{\gamma-1}}$.

Enfin, on tenant compte de $P_2 = P_3$ (isobare) et $V_1 = V_4$ (isochore), on déduit $T_3 = \frac{V_3}{V_2} T_2 = \frac{V_3}{V_4} \times \frac{V_1}{V_2} T_2 = \frac{a}{b} T_2$, d'où $\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{\frac{1}{a^{\gamma-1}} - \frac{a}{b^{\gamma-1}}}{\frac{a}{b} - 1}$. Après simplifications, on trouve : $\eta = 1 + \frac{b^{\gamma} - a^{\gamma}}{b^{\gamma-1}a^{\gamma} - a^{\gamma-1}b^{\gamma}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{b^{-\gamma} - a^{-\gamma}}{b^{-1} - a^{-1}}$

• **Rendement et puissance pour le cycle de Diesel** Le rendement théorique du cycle Diesel est de l'ordre de 0,6 et le rendement global de l'ordre de 0,4. La puissance fournie par le moteur Diesel peut atteindre 40000 kW.

2 Compléments sur les gaz parfaits

• **C_V et C_P ne dépendent que de la température** Pour un gaz parfait, les capacités calorifiques à volume ou pression constante ne dépendent pas de la température.

Démonstration : Cela résulte des relations de Clapeyron : $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$ d'après l'équation d'état du GP. De même pour C_P .

• **Définition du gaz parfait à partir des lois de Joule** On peut définir un gaz parfait comme un fluide qui vérifie les deux lois de Joule : son énergie interne et son enthalpie ne dépendent que de la température. On retrouve alors l'équation d'état du gaz parfait sous la forme $PV = nRT$.

Démonstration : Pour un fluide qui satisfait les deux lois de Joule, les coefficients calorimétriques l et P valent $l = P$ et $h = -V$. Des première et deuxième relations de Clapeyron, on déduit que $P = T\varphi(V)$ et $V = T\psi(P)$, d'où $P\psi(P) = V\varphi(V)$ et donc il existe une constante K telle que $\psi(P) = \frac{K}{P}$ (ou $\varphi(V) = \frac{K}{V}$). Ainsi $PV = KT$. On utilise un cas particulier pour déterminer la constante K : dans les CNTP, on a pour une mole : $K = \dots = R = 8,315 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ainsi pour une mole, $PV = RT$.

3 Thermochimie

• **Fonctions d'état généralisées (PRECIS)** "La notion de potentiel thermodynamique étend au domaine thermodynamique le concept d'énergie potentielle."

$$dU = -P dV + T dS + \sum X_i dx_i$$

$$H = U + PV - \sum X_i x_i \Rightarrow dH = V dP + T dS - \sum x_i dX_i$$

$$F = U - TS \Rightarrow dF = -P dV - S dT + \sum X_i dx_i$$

$$G = H - TS = U + PV - \sum X_i x_i - TS \Rightarrow dG = V dP - S dT - \sum x_i dX_i$$

On peut aussi généraliser les relations de Maxwell et celles de Helmholtz.

• **Potentiels chimiques - Relation de Gibbs-Duhem (PRECIS)** Le système étudié est composé d'un certain nombre de constituants dont le nombre de moles vaut n_i . L'énergie interne généralisée vaut $dU = -P dV + T dS + \sum \mu_i dn_i$. Les nombres μ_i , définis par $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j \neq n_i}$, sont appelés *potentiels thermodynamiques* des constituants i dans le système à l'équilibre. La **relation de Gibbs-Duhem** s'énonce $-V dP + S dT + \sum n_i d\mu_i = 0$.

En utilisant H : $dH = V dP + T dS + \sum \mu_i dn_i$, on obtient $\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_j \neq n_i}$.

En utilisant F : $dF = -P dV - S dT + \sum \mu_i dn_i$, on obtient $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j \neq n_i}$.

En utilisant G : $dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$, on obtient $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i}$

NB : On utilise parfois les *fractions molaires* x_i à la place du nombre de moles : $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$.

• **Équilibre d'un système hétérogène (PRECIS)** On considère un système fermé hétérogène, formé de N constituants pouvant se présenter sous φ phases différentes (chacune pouvant échanger de la matière avec les autres). On suppose que le système est en équilibre à température et pression constantes. Alors pour chaque constituant, le potentiel chimique a même valeur pour toutes phase : $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi$ pour tout $i = 1, \dots, N$.

Démonstration : Longue...

• Règle de Gibbs (PRECIS)

– On appelle *variance* d'un système thermodynamique en équilibre physique ($\Rightarrow$ pas de réaction chimique) le nombre minimum de variables intensives qu'il faut se donner pour connaître entièrement le système.

– La *règle de Gibbs* ou *règle des phases* énonce : $V = N + 2 - \varphi$ avec N nombre de constituants et φ nombre de phases.

– *Exemples* : 1. Corps pur en équilibre sous 3 phases : $N = 1, \varphi = 3 \Rightarrow V = 0$ (cas du point triple).

2. Corps pur en équilibre sous 2 phases ($N = 1, \varphi = 2$) ou mélange de 2 liquides partiellement miscibles ($N = 2, \varphi = 3$) $\Rightarrow V = 1$.

3. Corps pur monophasé ($N = 1, \varphi = 1$), mélange de 2 liquides non miscibles ($N = 2, \varphi = 2$), mélange de deux solides ne formant pas un alliage (id.) $\Rightarrow V = 2$.

NB : Pour un corps pur seul ($N = 1$), on a $\varphi = 3 - \varphi \geq 0$, d'où $\varphi \geq 3$: un corps pur ne peut pas exister sous plus de 3 phases.

• Principe de modération : lois de Van't'Hoff et Le Chatelier (PRECIS)

Principe de modération (Le Chatelier) : quand on impose une contrainte à un système, celui-ci évolue afin de s'opposer à cette contrainte.

Loi de Van't'Hoff : une élévation de température à pression constante d'un système en équilibre fait évoluer le système vers une transformation endothermique (pour abaisser la température), et inversement.

Loi de Le Chatelier : une élévation de pression à température constante d'un système en équilibre fait évoluer le système vers une transformation provoquant une diminution de volume (pour abaisser la pression), et inversement.

Démonstration de la règle de Gibbs : ...

• **Enthalpie standard de formation (PRECIS)** Les *conditions standards* sont définies par : $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298,15 \text{ K} = 25 \text{ C}$. L'*enthalpie de formation standard* d'un corps pur simple pris sous sa forme la plus stable dans les conditions standards est égale à 0 Jmol^{-1} .

Pour un corps pur sous forme dissoute, L'*enthalpie standard de formation* $H_{f,m}^0$ (en J.mol^{-1}) correspond à la formation d'une mole de ce corps.

À toute réaction chimique, totale ou équilibrée, on peut associer une variation d'enthalpie standard notée ΔH_T^0 .

• **Relation entre ΔH_T^0 et ΔU_T^0 (PRECIS)** Pour un système évoluant à pression constante (sans travail à part travail de refoulement de l'atmosphère), on a $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$.

a. Si la réaction ne met en jeu que des liquides ou des solides, alors $\Delta V \simeq 0$, donc dans les conditions standard : $\Delta H \simeq \Delta U$

b. Si la réaction met en jeu des produits gazeux, alors $P\Delta V = \Delta n RT$, donc dans les conditions standard : $\Delta H_T^0 = \Delta U_T^0 + \Delta n RT$

4 Équilibre d'un corps pur sous 2 phases

- **Variance d'un corps pur sous 2 phases (PRECIS)** La variance d'un système composé d'un corps pur en équilibre sous 2 phases vaut 1 : il n'y a qu'une seule variable d'état intensive indépendante.

Démonstration : $N = 1, \varphi = 2 \Rightarrow V = 2 + 2 - 3 = 1$.

Autre démonstration : le potentiel chimique du corps pur doit être égal à l'équilibre dans les deux phases : $\mu^{\varphi_1}(P, T, x_1) = \mu^{\varphi_2}(P, T, x_2)$. Or ici, on a des corps purs donc (?) $x = 1$ n'est pas une variable d'état. Donc on a $\mu^{\varphi_1}(P, T) = \mu^{\varphi_2}(P, T)$ et il y a une relation entre T et P : $P = f(T)$.

- **Relation de Clapeyron (PRECIS)** On considère le changement de phase d'un corps pur à la température T . On appelle L_{12} la chaleur latente de changement de phase de la phase 1 à la phase 2, et v_1 et v_2 les volumes massiques du corps pur sous les phases 1 et 2. Alors on a la relation de Clapeyron :

$$L_{12} = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT} \quad \left(\frac{dP}{dT} \text{ représente la pente de la tangente à la courbe } P = f(T) \text{ en } (T, P) \right).$$

- **Changements de phase de 1ère et de 2nde espèce (PRECIS)** On dit que le changement de phase d'un corps pur est de première

espèce si $L_{12} \neq 0$, et de seconde espèce si $L_{12} = 0$. Comme on a toujours expérimentalement $\frac{dP}{dT} \neq 0$, on en déduit :

– changement de première espèce $\Rightarrow v_2 \neq v_1$. Par ailleurs, $L_{12} = T\Delta s$ (s entropie massique), donc on a aussi $s_1 = s_2$. Enfin $s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P$ et $u = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T$, donc **un changement de phase de 1ère espèce est caractérisé par une discontinuité de l'entropie, du volume massiques et des dérivées partielles de g .**

– changement de seconde espèce $\Rightarrow$ continuité de g et de ses dérivées partielles, continuité du volume massique et de l'entropie massique. $\Rightarrow$ la formule de Clapeyron est impuissante pour l'étude des changements de phase de seconde espèce.

- **Équilibre solide-liquide : fusion/solidification (PRECIS)**

– **Courbe de fusion :** On définit la *chaleur latente de fusion* par $L_f = T(v_l - v_s) \frac{dP}{dT}$, avec $L_f > 0$ (expérimentalement) et T toujours positive, d'où 2 courbes $P = f(T)$:

(i) $v_l > v_s$ (cas général) alors courbe pratiquement rectiligne ($\frac{dP}{dT}$ très grand); (ii) $v_s > v_l$ (cas de l'eau principalement).

– **Variation d'entropie :** $\underbrace{L_f}_{>0} = \underbrace{T}_{>0} (s_l - s_s) \Rightarrow s_l > s_s$: cf. interprétation de l'entropie comme mesure du désordre.

– **Phénomène de surfusion :** présence de phase liquide à une température inférieure à la température de solidification (à la pression du système).

- **Équilibre solide-vapeur : sublimation/condensation (PRECIS)**

– **Courbe de sublimation :** On définit la *chaleur latente de sublimation* par $L_s = T(v_v - v_s) \frac{dP}{dT}$, avec $L_s > 0$ (expérimentalement), T toujours positive, et $v_v \gg v_s$, d'où 1 seule courbe $P = f(T)$: $\frac{dP}{dT} > 0$. NB : De $v_v \gg v_s$ on tire $L_s \simeq T v_v \frac{dP}{dT}$.

– **Variation d'entropie :** $\underbrace{L_s}_{>0} = \underbrace{T}_{>0} (s_v - s_s) \Rightarrow s_v > s_s$: cf. interprétation de l'entropie comme mesure du désordre.

- **Équilibre liquide-vapeur : vaporisation/liquéfaction (PRECIS)**

– **Courbe de vaporisation (ou de pression de vapeur saturante) :** On définit la *chaleur latente de vaporisation* par $L_v = T(v_v - v_l) \frac{dP}{dT}$, avec $L_v > 0$ (expérimentalement), T toujours positive, et $v_v \geq v_l$, d'où 1 seule courbe $P = f(T)$: $\frac{dP}{dT} > 0$. NB : Très souvent, on a $v_v \gg v_l$, et donc $L_v \simeq T v_v \frac{dP}{dT}$. La vapeur en présence de liquide est appelée *vapeur saturante* : la pression de la vapeur saturante est donc la pression du système à l'équilibre liquide-vapeur.

- **Diagramme d'état d'un corps pur (PRECIS)** Les trois courbes se coupent en un point appelé *point triple*. En ce point, la variance

est nulle, et l'on a $L_s = L_f + L_v$. De plus, on a $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sublimation}} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vaporisation}}$, d'où la forme du diagramme...

5 Étude des systèmes ouverts et des machines thermiques

• **Débit massique** Le *débit massique* à travers une surface S est à chaque instant la quantité $D_m = \frac{\delta_m}{dt}$ avec δ_m masse algébrique

traversant S en dt . Si le fluide considéré a une vitesse uniforme sur S et une masse volumique μ , on a $D_m = \mu S v$

Si un système ouvert comporte N accès orientés vers l'intérieur, la variation de masse dm pendant dt vaut $\frac{dm}{dt} = \sum_{k=1}^N D_{m,k}$

NB : En régime permanent, cette dernière relation devient bien sûr $\sum_{k=1}^N D_{m,k} = 0$.

• **Équation d'état du G.P. en grandeurs massiques** $PV = nRT \iff P \frac{V}{m} = \frac{n}{m} RT \iff P v = \frac{R}{M} T \iff [Pv = rT]$ avec v = volume

massique (inverse de la masse volumique) et $r = \frac{R}{M}$ (constante des G.P. massique = $287 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour un G.P. diatomique). Par

ailleurs, de $\mu = \frac{1}{v}$, on tire $P = \mu r T$

• **Premier principe en système ouvert : système à deux accès sans E.c.** On considère un système ouvert Σ avec une entrée et une sortie évoluant en régime permanent entre t et $t + dt$. On note avec un indice e (resp. s) les grandeurs associées à l'entrée (resp. la sortie). Si l'on néglige la variation d'E.c. associée au mouvement macroscopique du fluide, le premier principe s'énonce en fonction de l'entropie massique : $D_m(h_s - h_e) = P$ où P est la puissance des forces autres que les forces de pression. On peut aussi énoncer le principe pour une unité de masse avec ce qu'on appelle le *travail indiqué massique* w_i : $h_s - h_e = w_i$

Il s'agit d'un bilan "spatiale" entre la sortie s et l'entrée e , pas d'une variation temporelle puisqu'on suppose le système en régime permanent.

Démonstration : À l'instant t , on considère le système formé du fluide contenu dans Σ et du système Σ_e constitué du fluide qui va pénétrer dans Σ pendant dt . La masse de Σ_e vaut $dm = D_m dt = \mu_e S_e v_e dt$. À l'instant $t + dt$, on note Σ_s le système contenant à l'instant $t + dt$ la matière sortie de Σ entre t et $t + dt$. Mais le système Σ' formé de $\Sigma \cup \Sigma_e = \Sigma \cup \Sigma_s$ est fermé. On peut donc lui appliquer le premier principe.

Faisons un bilan du travail reçu par le fluide contenu dans Σ' : travail des forces de pression en amont et en aval, travail des forces autres que la pression noté P . Au total, Σ' reçoit donc durant dt : $\delta W = P dt + p_e S_e v_e dt - p_s S_s v_s dt$. Or $v dt = dl$ donc $S_e v_e dt = dV_e$ volume de Σ_e , et de même pour Σ_s , donc $\delta W = P dt + p_e dV_e - p_s dV_s$.

Le premier principe appliqué à Σ' se traduit par $U_{\Sigma'}(t+dt) - U_{\Sigma'}(t) = \delta W$. Par extensivité, on a $U_{\Sigma'}(t+dt) = U_{\Sigma}(t+dt) + dm u_{\Sigma_s}$ et $U_{\Sigma'}(t) = U_{\Sigma}(t) + dm u_{\Sigma_e}$ avec u énergie interne massique. Or Σ est en régime permanent, donc $U_{\Sigma}(t+dt) = U_{\Sigma}(t)$. D'où finalement $dm u_{\Sigma_s} - dm u_{\Sigma_e} = P dt + p_e dV_e - p_s dV_s$, soit $dm u_{\Sigma_s} + p_s dV_s - dm u_{\Sigma_e} - p_e dV_e = P dt$. On reconnaît l'enthalpie massique $h = u + \frac{pV}{m}$, d'où $dm(h_s - h_e) = P dt$. En simplifiant par dt on retrouve le débit massique, donc l'équation $D_m(h_s - h_e) = P$.

• **Premier principe en système ouvert : système en mouvement** Avec les mêmes notations que précédemment, on obtient le bilan

énergétique donné par le premier principe : en débit massique $D_m \left[\left(h_s + \frac{1}{2} v_s^2 + g z_s \right) - \left(h_e + \frac{1}{2} v_e^2 + g z_e \right) \right] = P$ ou pour une

unité de masse de fluide $\left(h_s + \frac{1}{2} v_s^2 + g z_s \right) - \left(h_e + \frac{1}{2} v_e^2 + g z_e \right) = w_i$

• **Premier principe en système ouvert : autre démonstration** en R.P., la masse comprise entre AB et CD à l'instant t se retrouve entre $A_1 B_1$ et $C_1 D_1$ à $t + dt$. La masse comprise entre $A_1 B_1$ et CD est dans le *même état thermodynamique* entre les deux instants, donc tout se passe comme si la masse dm était transvasée de l'entrée (volume $AA_1 BB_1$) à la sortie (volume $CC_1 DD_1$).

Le travail reçu en amont vaut $P_1 dm v_1$, en aval $-P_2 dm v_2$, et reçu autre que par force de pression $w_i dm$ (travail indiqué massique), d'où $dm \left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} \right) - dm \left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} \right) = dm(w_i + q_e) + dm(P_1 v_1 - P_2 v_2)$. Avec $dm = D_m dt$ et $h = u + Pv$, il vient $\left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} \right) - \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} \right) = w_i + q$.

• **Diagrammes utilisés** – *Diagramme de Watt* : pression P en fonction du volume V offert au fluide. Le système de référence est la machine ! C'est le seul diagramme utilisable pour un système dont la masse varie (car la définition d'une grandeur massique n'a alors pas de sens !). Une aire correspond au travail des forces extérieures de pression. Très utilisé pour les systèmes mettant en jeu un travail de transvasement : l'aire du cycle correspond à ce travail.

– *Diagramme de Clapeyron* : pression P en fonction du volume massique v du fluide. Le système de référence est le fluide. Ce diagramme n'est utilisable que pour un système clos dont la masse est constante ou pour un système ouvert en R.P. (car la masse admise sur chaque cycle de la machine est invariable). Une aire correspond à un travail massique w_e des forces extérieures de pression.

– *Diagramme entropique* : température T en fonction de l'entropie massique s du fluide. Le système de référence est le fluide. Ce diagramme n'est utilisable que pour un système clos dont la masse est constante ou pour un système ouvert en R.P. Une aire correspond à la quantité de chaleur massique q mise en jeu.

– **Diagramme enthalpique (ou de Mollier)** : enthalpie massique h en fonction de l'entropie massique s du fluide. Le système de référence est le fluide. Ce diagramme n'est utilisable que pour un système clos dont la masse est constante ou pour un système ouvert en R.P. Une aire n'a pas d'interprétation immédiate.

• **Processus réversibles dans les machines** Les seuls processus réversibles qu'on peut rencontrer dans les machines sont les *isothermes* et les *isentropiques*. Donc le seul cycle réversible est le cycle de Carnot (deux isothermes reliées par deux isentropiques). En pratique, le fluide subit nécessairement compression ou détente, donc une variation de température et le cycle ne peut être isotherme. Il est plus facile d'approcher le processus isentropique en calorifugeant l'installation et en limitant les pertes.

• **Organes mécaniques** Ils sont toujours adiabatiques et isobares (et isothermes s'il y a changement d'état). En conséquence, la quantité de chaleur avec l'extérieur sera toujours égale à une variation d'enthalpie.

– **Échangeurs** : traversés par deux courants de fluide, généralement en sens inverse, avec des débits massiques différents. Par exemple, si le courant chaud va de 1 à 2 avec le débit massique D_{mc} et le courant froid de 3 à 4 avec le débit massique D_{mf} alors $Q_e = \Delta H = 0 \Rightarrow D_{mc}(h_2 - h_1) + D_{mf}(h_4 - h_3) = 0$ ce qui permet par exemple de calculer le rapport des débits massiques en fonction des enthalpies massiques.

• **Équations de la thermodynamique et machines thermiques**

– Pour un système ouvert en régime permanent (débit massique constant), on a

$dh + de_c = \delta q_e + \delta w_i$	1 ^{er} principe en système ouvert
$dh = T ds + v dP$	L'enthalpie est une fonction d'état
$T ds = \delta q_e + \delta q_f$	Expression du 2 nd principe

– Pour un système clos, on a

$du + de_c = \delta q_e + \delta w_i$	1 ^{er} principe en système clos
$du = T ds - P dv$	L'énergie interne est une fonction d'état
$T ds = \delta q_e + \delta q_f$	Expression du 2 nd principe

• **Tuyères adiabatiques réversibles (isentropique)** Une *tuyère* est un profil correctement calculé sans partie mobile (donc $w_i = 0$) destiné à faire acquies au fluide de l'E.c. au détriment de sa pression et de sa température. On supposera en outre le fonctionnement de la tuyère *réversible*. Dans le cas (le plus fréquent) où la tuyère est *isentropique* ($\delta q_e = \delta q_f = 0$), on a donc $de_c = -dh = -v dP$ d'où $d\left(h + \frac{1}{2}c^2\right) = 0$ et donc $\frac{1}{2}c^2 + c_p T = \text{cte}$. La relation obtenue $\frac{1}{2}c^2 + \frac{\gamma r}{\gamma - 1}T = \text{cte}$ est appelée *équation de Saint Venant*.

• **Compresseurs et turbines adiabatiques irréversibles** Lorsque un compresseur ou une turbine fonctionne en régime irréversible, on a $w_i = h_2 - h_1$ et l'on accède à la variation d'enthalpie par le calcul (cas du G.P.) ou à partir des tables et diagrammes dans le cas général, et on accède à q_f (irréversibilité) à partir d'une aire dans le diagramme entropique.

• **Mélange dans un écoulement** On considère un système à deux entrées et une sortie (on note 1 et 2 les grandeurs relatives aux 2 entrées, et sans indice celles relative à la sortie unique). On se place en régime permanent, alors $D_m = D_{m1} + D_{m2}$ traduit la conservation de la masse. Par ailleurs, le mélangeur ne contient pas de parties mobiles donc $w_i = 0$ et le mélange est supposé se faire de façon *adiabatique* donc $q_e = 0$. On montre qu'alors $h = \frac{D_{m1}h_1 + D_{m2}h_2}{D_{m1} + D_{m2}}$

On montre aussi que pour un mélange fixe, l'énergie interne massique et le volume massique vérifient des équations de type barycentrique : $u = \frac{m_1u_1 + m_2u_2}{m_1 + m_2}$ $v = \frac{m_1v_1 + m_2v_2}{m_1 + m_2}$ (en écrivant que la variation d'énergie interne est nulle et que la masse et le volume total du système se conservent).

Dans le cas d'un gaz parfait, on a $u = c_v(T - T_0)$ et $Pv = rT$, d'où l'on tire pour le mélange dans l'écoulement

$T = \frac{D_{m1}T_1 + D_{m2}T_2}{D_{m1} + D_{m2}}$ et l'on a accès au paramètre v par l'équation d'état connaissant la pression dans la chambre de mélange.

• **Échangeur thermique (ou récupérateur de chaleur)** Dans certaines installations thermiques, on introduit un échange interne de chaleur entre le flux thermique de la source chaude et celui de la source froide (afin d'améliorer le rendement). On prélève une partie des gaz à la fin de la détente pour préchauffer l'air avant la chambre de combustion.

Dans le cas d'un fonctionnement *isobare* et *adiabatique*, on a $q_p = \Delta h$ et donc le premier principe s'écrit $D_{m1}(h_2 - h_1) + D_{m2}(h_4 - h_3) = 0$ où h_1 (resp. h_2) est l'enthalpie massique d'entrée (resp. de sortie) de D_{m1} , et h_3 (resp. h_4) celui de l'entrée (resp. de la sortie) de D_{m2} , les deux fluides circulant en sens inverse.

Cette relation est également valable pour un système assurant le refroidissement et la condensation d'une vapeur (appelé *récupérateur de chaleur*).

• **Isobare et isochore dans le diagramme entropique** Le diagramme entropique est le diagramme $T = T(s)$ (T en abscisse, s en ordonnées). Des identités thermodynamiques, on déduit $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}$, d'où $\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v}{\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p} = \gamma > 1$:

les isochores sont *plus inclinées* que les isobares

Par ailleurs, en partant des deux expressions de dh données par la seconde identité thermodynamique et l'expression de dh pour un gaz parfait, on en déduit que pour un G.P., une isobare est une *exponentielle* On passe de l'isobare P_1 à l'isobare P_2 par une translation

horizontale de valeur $s_2 - s_1 = -r \ln \left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ (car c'est l'expression de Δs pour une isotherme T en coordonnées T, P).

De même, en partant des deux expressions de du données par la seconde identité thermodynamique et l'expression de du pour un gaz parfait, on en déduit que pour un G.P., une isochore est une *exponentielle* On passe de l'isochore v_1 à l'isochore v_2 par une translation

horizontale de valeur $s_2 - s_1 = r \ln \left(\frac{v_2}{v_1}\right)$ (car c'est l'expression de Δs pour une isotherme T en coordonnées T, v).

On choisit l'origine $s = 0$ si $P = 1$ bar et $T = T_0$ température du point triple, car le choix de l'origine correspondant à un choix physique (3^{ème} principe) oblige à considérer un fluide qui n'est plus gazeux (et encore moins parfait).

• **Utilisation du diagramme entropique** – Une aire $\int_1^2 T ds$ représente le transfert thermique échangé avec l'extérieur ou dissipé par frottements. Application aux calculs de q_f : si $q_e = 0$, on linéarise l'expression ci-dessus pour obtenir : $q_f = \frac{T_1 + T_2}{2}(s_2 - s_1)$.

– Détermination d'une enthalpie massique le long d'une isobare $P = \text{cte}$: de l'identité thermodynamique, on obtient alors $dh = \int_1^2 T ds$, soit $h_2 - h_1 = \text{aire sous l'isobare } P = \text{cte}$

– On peut déduire du diagramme un grand nombre de quantités comme w_i pour des compressions isotherme réversible, isentropique, adiabatique irréversible, réversible avec refroidissement, etc.

Installation motrice à turbine à gaz

• **Principe d'une turbine** Le travail est obtenu à partir de la détente d'une masse gazeuse à haute température (1000 à 1200 K) et sous pression (5 à 15 bars). Il est récupéré sous forme mécanique sur l'arbre de la turbine.

L'installation comprend un compresseur alimenté en énergie en prélevant du travail directement sur l'arbre de la turbine, ainsi qu'une chambre de combustion fonctionnant le plus souvent de façon isobare (mais parfois c'est de façon isochore), et une turbine à aubages à combustion interne de laquelle les gaz brûlés sont évacués vers l'extérieur (détente).

On peut considérer la turbine comme une machine ouverte dans laquelle un gaz décrit un cycle fermé recevant q_c de la chambre de combustion et fournit q_f à l'atmosphère.

On donne en général le taux de compression du compresseur $\tau = \frac{P_2}{P_1}$ (le taux de détente dans la turbine vaut alors $\frac{1}{\tau}$) et les rendements indiqués isentropiques η_c et η_t du compresseur et de la turbine, définis par

$\eta_c = \frac{\text{Travail indiqué isentropique}}{\text{Travail indiqué adiabatique}} = \frac{h_{2'} - h_1}{h_2 - h_1}$ et

$\eta_t = \frac{\text{Travail indiqué adiabatique}}{\text{Travail indiqué isentropique}} = \frac{h_4 - h_3}{h_{4'} - h_3}$: ils caractérisent le degré d'irréversibilité de la compression et de la détente adiabatique.

• **1. Compresseur de turbine** Il s'agit d'une machine ouverte (avec transvasement) qui fonctionne de manière *isentropique* si la compression est supposée idéale (phase 1-2') et de façon *adiabatique* dans tous les cas (phase 1-2), entre P_1 et P_2 . Ainsi $T ds = \delta q_f$ et $dh = \delta w_c$. On déduit de la loi de Laplace la valeur de $T_{2'}$ dans le cas idéal, donc le travail indiqué isentropique $w'_c = h_{2'} - h_1$, puis finalement le travail indiqué adiabatique de la transformation réelle à partir du rendement indiqué isentropique qui est connu. Cela permet de connaître la température réelle T_2 .

• **2. Chambre de combustion de turbine** La chambre de combustion fonctionne de manière *isobare* ($P_2 = P_3$). Dans ce cas le transfert thermique au gaz vaut $q_c = q_{23} = h_3 - h_2$ et si le gaz est un G.P. : $q_c = q_{23} = h_3 - h_2 = cp(T_3 - T_2)$

En général, la température de sortie T_3 est une donnée (car c'est une limite technologique qui dépend de la nature du revêtement de la chambre de combustion).

• **3. Turbine à gaz** Dans la turbine (machine avec *transvasement*), la masse gazeuse *se détend* en cédant du travail aux aubages, de façon *isentropique* si la détente est supposée idéale (phase 3-4') et de façon *adiabatique* dans tous les cas (phase 3-4). Ainsi $T ds = \delta q_f$. En utilisant comme dans pour le compresseur la relation de Laplace pour le cas idéal on en déduit $T_{4'}$, puis le travail indiqué isentropique $w'_t = h_{4'} - h_3$, puis le travail indiqué réel en utilisant le rendement indiqué isentropique qui est connu. Cela permet d'en déduire la température réelle T_4 .

• **4. Rendement de l'installation : travail utile** Comme le compresseur utilise une partie de l'énergie fournie par la turbine, le *travail utile disponible* vaut $w_u = |w_t| - w_c$. Le rendement de l'installation qui vaut $\eta = \frac{\text{Travail utile}}{\text{transfert coûteux}} = \frac{w_u}{q_c}$ peut donc s'exprimer en fonction des enthalpies h_1, h_2, h_3 et h_4 connues et donc des températures correspondantes dans le cas du G.P.

• **5. Amélioration de l'installation : turbine à régénération** Dans l'installation précédente, la température des gaz à la sortie T_4 est supérieure à la température d'entrée dans la chambre de combustion T_2 , d'où l'idée d'améliorer le rendement en récupérant une partie de l'enthalpie de ces gaz d'échappement pour réchauffer l'air avant qu'il ne passe dans la chambre de combustion. On utilise pour cela un échangeur thermique.

L'échangeur thermique est une machine ouverte fonctionnant en adiabatique. En régime permanent on a (vu) : $D_t(h_6 - h_5) + D_c(h_3 - h_2) = 0$, et comme les débits sont supposés égaux ici, on obtient $(h_6 - h_5) + (h_3 - h_2) = 0$. On distingue les échangeurs idéaux pour lesquels le rapport $\sigma = \frac{h_3 - h_2}{h_5 - h_2}$ (appelé *efficacité* ou *degré de récupération*) vaut 1, et les échangeurs réels pour lesquels $0,4 < \sigma < 0,8$. Les calculs de rendement de l'installation doivent être adaptés en conséquence...

• **Puissance de l'installation** En régime permanent, on a la relation entre puissance, travail et débit : $P_u = w_u D_m$ (pour l'ensemble de l'installation). Une turbine à gaz peut développer des puissances de l'ordre de 100 MW. Elle est à la base du turboréacteur, ou bien utilisée comme moteur de navire ou locomotive, etc.

Par ailleurs, au niveau de la chambre de combustion, si l'on note d_m le débit massique du carburant et I son *pouvoir calorifique isobare massique*, on a la relation $D_m q_{34} = d_m I$ permettant de calculer le débit du carburant à adopter.

Diagrammes d'état du corps pur

• **Formule de Clapeyron**  Un changement d'état est isobare et isotherme, mais le volume *n'est pas imposé* ! En règle général, les deux phases ont des masses volumiques différentes, et donc des volumes massiques également différents. Si on note l_{12} la quantité de chaleur à fournir pour effectuer le changement d'état de 1 vers 2, appelée *chaleur latente*, on a la formule de Clapeyron :

$$l_{12} = T \frac{dP_S}{dT} (v_2 - v_1) \text{ avec } P_S = \text{pression de vapeur saturante}$$

Démonstration : En variables (T, v) , on a $\delta q = c_V dT + l dv$. Or ici la transformation est isotherme, donc δq se réduit à $l dv$, d'où $l_{12} = \int_1^2 l dv$. Mais on connaît par ailleurs l'expression de l : $l_{12} = \int_1^2 T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$. Comme on est ici à la pression de vapeur saturante qui ne dépend que de la température T constante durant le changement d'état, on obtient après intégration l'expression annoncée : $l_{12} = T \frac{dP_S}{dT} (v_2 - v_1)$.

Remarque : le changement d'état étant isobare, la chaleur latente l_{12} est en fait *une variation d'enthalpie massique* : $l_{12} = h_2 - h_1 = T(s_2 - s_1)$.

Dans le cadre de la vaporisation, *i.e.* passage L→V, on a donc $l_v = T \frac{dP_S}{dT} (v_V - v_L)$.

• **Diagramme de changement d'état** Pour quelques corps dont l'eau, le solide est moins dense que le liquide, et la courbe de fusion a une pente négative. On ne peut observer la sublimation (S-G) qu'en dessous de la température du point triple. On ne peut observer la vaporisation (L-V) qu'entre les températures du point triple et du point critique. Au-delà, liquide et vapeur se confondent : c'est le domaine du *fluide hypercritique*.

• **Étude de l'équilibre liquide-vapeur** Ce changement d'état L-V peut se faire par : vaporisation dans le vide, vaporisation dans un gaz, évaporation à l'air libre, ébullition par chauffage à l'air libre. Les deux premières méthodes se font en vase clos et conduisent donc à un équilibre. Les deux autres se font en milieu ouvert et ne conduisent pas à un équilibre (on a disparition totale du liquide). On limite l'étude au premier cas : vaporisation dans le vide.

La vaporisation dans le vide menée expérimentalement montre que :

- elle est instantanée ;
- elle s'arrête lorsqu'est atteint l'équilibre L-V pour $P = P_S(T)$.

Quand $P_{vap}(T) < P_S(T)$, la vapeur est dite *sèche* et assimilable à un gaz parfait *si on n'est pas trop près de l'équilibre*, car pour $P_{vap}(T) = P_S(T)$, la vapeur, dite *saturante*, ne peut plus être assimilée à un gaz parfait.

 P_S ne dépend que de T et pas de la quantité de matière.

Remarque : on parle aussi de vapeur *saturante sèche* quand elle est "à la fois" sèche et saturante (*i.e.* à la limite de l'équilibre L-V), et de *liquide saturant* pour désigner le liquide à la limite de l'équilibre avec la vapeur (*i.e.* la phase liquide en équilibre avec 1 seule bulle de vapeur).

• **Isothermes d'Andrews de l'équilibre L-V** Sur le diagramme de changement d'état dans un diagramme de Clapeyron, on a 3 types d'isotherme (de gauche à droite sur la diagramme) :

1. Pour $T < T_C$, l'isotherme présente un palier horizontal (donc isobare) correspondant au changement d'état.
2. Pour $T = T_C$, l'isotherme critique présente un point d'inflexion au point critique C , ce qui se traduit mathématiquement par les deux équations $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_C} = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_C} = 0$.
3. Pour $T > T_C$, l'isotherme décroît régulièrement et tend vers l'hyperbole ($P = rT/v$) loin de la courbe où le gaz (fluide hypercritique) est alors assimilable à un gaz parfait.

On obtient 4 domaines qui donnent les domaines du liquide, de la vapeur, de l'équilibre liquide-vapeur et du fluide hypercritique :

- a. À gauche de la *courbe d'ébullition* (i.e. la partie croissante de la courbe de saturation à gauche) et sous l'isotherme critique $T = T_C$, on est en présence de la phases liquide L.
- b. À droite de la *courbe de rosée* (i.e. la partie décroissante de la courbe de saturation à droite) et sous l'isotherme critique $T = T_C$, on est en présence de la phase vapeur V.
- c. À l'intérieur de la courbe de saturation (courbe d'ébullition+courbe de rosée), on est à l'équilibre liquide-vapeur L-V, avec un *titre massique* (voir définition ci-dessous) égal ici à $x = \frac{AM}{AB}$ avec $M \in [AB]$ où $[AB]$ est l'isotherme horizontale entre la courbe d'ébullition (point A) et la courbe de rosée (point B).
- d. Au-dessus de l'isotherme critique $T = T_C$, on est dans le domaine du fluide hypercritique.

• **Titre massique en vapeur dans l'équilibre L-V** Soit m une masse de corps pur en équilibre L-V. On définit le *titre massique* (en vapeur) $x = \frac{m_V}{m} = \frac{m_V}{m_L + m_V}$ On a $x = 0$ pour le liquide saturant, $x = 1$ pour la vapeur sèche saturante et $0 < x < 1$ pour la vapeur saturante.

On peut aussi écrire comme relation : $\frac{m_V}{m_L} = \frac{v - v_L}{v_V - v} = \frac{AM}{MB}$ avec $M \in [AB]$ où $[AB]$ est l'isotherme horizontale entre la courbe d'ébullition (point A) et la courbe de rosée (point B), et v = volume du mélange.

• **Entropie du mélange liquide-vapeur** En convenant que l'entropie est nulle pour le liquide saturant (titre massique $x = 0$) à la température T_0 du point triple, et en supposant que la chaleur massique c_l du liquide saturant est constante (i.e. pas trop près du point critique), on a l'entropie donnée par $s(T, x) = c_l \ln \frac{T}{T_0} + \frac{x l_v}{T}$ (seconde formule fondamentale de la thermodynamique appliquée).

Diagrammes avec changement d'état

• **Diagramme entropique** Dans un tel diagramme, les *paliers* de changement d'état sont horizontaux et correspondent à des transformations *isobares et isothermes*. Le point critique est au sommet de la courbe de saturation.

La courbe de saturation a une allure beaucoup plus symétrique dans ce diagramme que dans celui de Clapeyron ("ce qui en fait l'intérêt"). Les courbes *isotitres* (i.e. à titre massique x constant) partent toutes du point critique C . En particulier, les courbes d'ébullition ($x = 0$) et de rosée ($x = 1$) sont des isotitres particulières. Les autres sont telles que $0 < x < 1$.

En utilisant la formule donnant l'entropie du mélange L-V, on en déduit l'expression de x en fonction de l'entropie :

$$x = \frac{AM}{AB} = \frac{s_M - s_L}{s_V - s_L}.$$

Dans la zone de la phase liquide L, on ne peut pratiquement pas distinguer courbe d'ébullition et isobare (forte incompressibilité de la phase liquide). En général, on confondra toujours ces deux courbes. Sur le palier de changement d'état L-V, la pression est constante : les isobares de l'équilibre sont horizontaux. Au-delà de l'équilibre dans le domaine de la phase vapeur V, les isobares ont des allure exponentielle loin de la courbe de saturation (gaz assimilable à un gaz parfait).

• **Utilisation du diagramme entropique** Le diagramme entropique sert à représenter qualitativement et simplement les cycles de base relatifs aux cycles industriels de la vapeur d'eau (chauffage isobare, vaporisation isobare et isotherme, détente adiabatique ou isentropique...). D'un point de vue quantitatif, le diagramme (T, S) permet d'accéder aux quantités de chaleur massiques.