

THERMODYNAMIQUE

Champ de pression d'un fluide au repos (hydrostatique)

- Principe fondamental de la statique des fluides

$$\frac{dP}{dz} \cdot \vec{e}_z = \rho \vec{g} S$$

- loi du nivellement barométrique des fluide homogène et incompressible ($\rho = \text{constante}$)

$$P_A - P_B = \pm \rho g \cdot (z_A - z_B)$$

+ pour $\vec{g} = g \cdot \vec{e}_z$ avec $\vec{e}_z$ vecteur unitaire vertical descendant
 - pour $\vec{g} = -g \cdot \vec{e}_z$ avec $\vec{e}_z$ vecteur unitaire vertical ascendant

- force élémentaire s'exerçant sur un élément de surface $\overrightarrow{df_{(M)}} = P_{(M)} \cdot \overrightarrow{dS_{(M)}}$

- Variable extensive : additive lors de la réunion de deux sous-systèmes (m, V, n...)
 Variable intensive : non additive lors de la réunion de plusieurs sous-systèmes (P, T, p...)

Gaz parfait

- loi des gaz parfait (ou de Boyle-Mariotte)

$$PV = nRT$$

($PV = Nk_B T$ à l'échelle moléculaire ; k_B : constante de Boltzmann, N: nombre de molécules de gaz)

- pression partielle $P_i = \frac{n_i R T}{V}$ et pression totale $P = \sum_i P_i$ (loi de Dalton)

Coefficients thermoélastiques :

- de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

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

- pour un GP $\alpha = \frac{1}{T}$ et $\chi_T = \frac{1}{P}$

Premier principe de la thermodynamique

- Premier principe pour un système fermé :

$$\Delta U = Q + W$$

ou pour une transformation infinitésimale :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

forme généralisée à un système avec énergie mécanique macroscopique :

$$\Delta E_{\text{totale}} = \Delta E_m + \Delta U = Q + W \quad (W : \text{travail des forces non conservatives})$$

- fonction enthalpie :

$$H = U + PV$$

- travail élémentaire d'une force :

$$\delta W = +\vec{f} \cdot d\vec{l}$$

- travail électrique :

$$\delta W = u_{AB} \cdot dq = u_{AB} \cdot i_{AB} dt$$

- travail des forces de pression :

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

si transformation réversible ou quasi-statique, $P=P_{ext} \Rightarrow \delta W = -PdV$

si transformation isochore ($V=cte$) $\Rightarrow W=0$

si transformation monobare ($P_{ext}=cte$) $\Rightarrow W = -P_{ext} \Delta V$

si transformation isobare quasi-statique ($P=P_{ext}=cte$) $\Rightarrow W = -P \Delta V$

si transformation isotherme quasi-statique ($T=T_{ext}=cte$) $\Rightarrow W = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

- Transfert thermique ou Chaleur :

transformation isochore $Q_V = \Delta U$

transformation isobare $Q_P = \Delta H$

transformation adiabatique $Q=0$

Coefficients thermodynamiques :

- C_P, C_V : capacités thermiques à P ou V constant

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = n \cdot C_{vm} = m \cdot c_v$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = n \cdot C_{pm} = m \cdot c_p$$

C_{pm}, C_{vm} : capacités thermiques molaires

c_p, c_v : capacités thermiques massiques

pour un GP monoatomique : $C_V=3R/2$ et $C_P=5R/2$

pour un GP diatomique : $C_V=5R/2$ et $C_P=7R/2$

pour une phase condensée (liquide ou solide) : $C_p \approx C_v = C \approx cste$

- Energie du G.P. : Un G.P. suit les deux lois de **Joule**:

1^{ère} : U ne dépend que de T $\Rightarrow dU = C_V dT$

2^{ème} : H ne dépend que de T $\Rightarrow dH = C_P dT$

- Relation de **Mayer** : $C_P - C_V = nR$

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

$$c_p - c_v = \frac{R}{M} = r$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\Rightarrow C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$dH = \gamma dU$$

- Loi de **Laplace** : GP, $\gamma=cte$, transformation adiabatique et réversible (ou quasi-statique) :

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

- Energie d'une phase condensée (liquide ou solide) :

$$dU \approx dH = C \cdot dT = m \cdot c \cdot dT$$

Second principe de la thermodynamique

Existence d'une fonction d'état S (entropie) extensive et non conservative vérifiant :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr} \text{ avec } \delta S_{ech} = \frac{\delta Q_{ext}}{T_{ext}} \text{ et } \delta S_{cr} \geq 0$$

ou pour une transformation $\Delta S = S_{ech} + S_{cr}$

transformation réversible $dS = \frac{\delta Q_{ext}}{T_{source}}$

irréversible $dS > \frac{\delta Q_{ext}}{T_{source}}$

transformation adiabatique réversible $dS = 0$

transformation adiabatique irréversible $dS > 0$

identités thermodynamiques fondamentales $\Rightarrow$

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= Tds + VdP \end{aligned}$$

Machines thermiques

➤ 1^{er} principe : $\Delta U = 0 = W + \sum_i Q_i$

➤ 2nd principe : $\Delta S = 0 \geq \sum_i \int \frac{\delta Q_i}{T_i}$ inégalité de **Clausius**

(avec égalité si réversibilité)

machines dithermes (source froide T_2 , source chaude T_1)

➤ moteur : $W < 0$ $Q_1 > 0$ $Q_2 < 0$

$$\begin{cases} W + Q_1 + Q_2 = 0 \\ \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \end{cases} \quad \boxed{\eta = \frac{-W}{Q_1}} \quad \text{théorème de Carnot}$$

en coordonnées de **Clapeyron** : sens horaire

moteur de **Carnot** (2 isothermes réversibles + 2 isentropiques)

$$\eta_r = \frac{-W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

moteur irréversible $\boxed{\eta_{ir} < \eta_r}$

➤ récepteur réfrigérateur et pompe à chaleur : $W > 0$ $Q_1 < 0$ $Q_2 > 0$

en coordonnées de **Clapeyron** : sens trigonométrique

réfrigérateur : efficacité : $e = \frac{Q_2}{W}$ (peut être $>$ ou $<$ à 1) $\boxed{e \leq e_r = \frac{T_2}{T_1 - T_2}}$

pompe à chaleur : efficacité : $e = \frac{-Q_1}{W} > 1$ $\boxed{e \leq e_r = \frac{T_1}{T_1 - T_2}}$

Détente dans les gaz

➤ détente de **Joule Gay-Lussac** : $\boxed{\text{détente adiabatique irréversible dans le vide (} W=0, Q=0)}$

$$\boxed{\Delta U = 0} \quad \Rightarrow \text{pour un GP } T_2 = T_1 ; \text{ pour un gaz réel } T_2 < T_1$$

➤ détente de **Joule Thomson** : $\boxed{\text{détente adiabatique irréversible à travers une paroi poreuse}}$

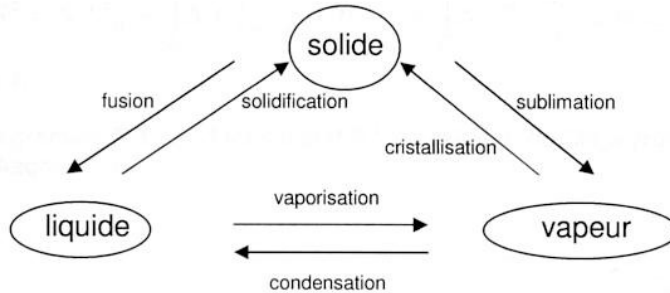
$$\boxed{Q=0, W=P_1 V_1 - P_2 V_2}$$

$$\Delta H = 0$$

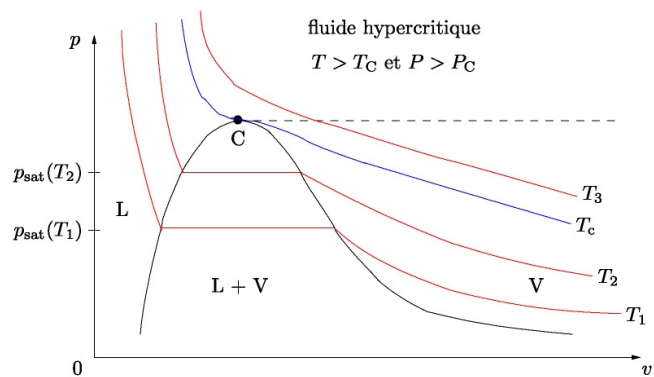
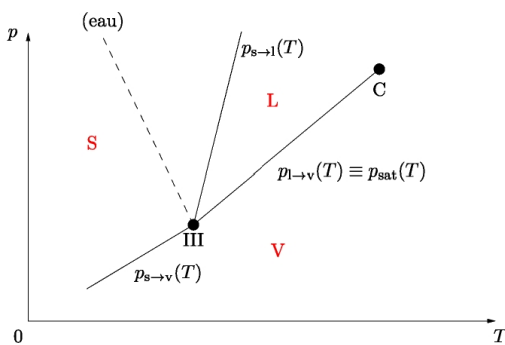
$\Rightarrow$ pour un GP $T_2 = T_1$; pour un gaz réel $T_2 < \text{ou} > T_1$

Changement d'état d'un corps pur

➤ Présentation des changements d'état :



➤ Diagrammes thermodynamique (P,T) et (P,v)



➤ Variation d'enthalpie au cours d'un changement d'état isotherme, isobare

variation d'enthalpie massique au cours du changement d'état $1 \rightarrow 2$, sous la pression $P_{1 \rightarrow 2}$ à la température $T_{1 \rightarrow 2}$:

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{m} = h_2 - h_1 = L_{1 \rightarrow 2}(T_{1 \rightarrow 2})$$

$L_{1 \rightarrow 2}(T_{1 \rightarrow 2})$ est appelée la chaleur latente de changement d'état $1 \rightarrow 2$, sous la pression $P_{1 \rightarrow 2}$ à la température $T_{1 \rightarrow 2}$, soit encore la chaleur reçue par unité de masse de corps pur lors du changement d'état $1 \rightarrow 2$.

formule de Clapeyron :

La chaleur latente est reliée aux variables d'état intensives par la relation dite de Clapeyron :

$$L_{1 \rightarrow 2}(T_{1 \rightarrow 2}) = T_{1 \rightarrow 2} \cdot (v_2 - v_1) \cdot \frac{dP_{1 \rightarrow 2}}{dT}$$

➤ Variation d'entropie au cours d'un changement d'état isotherme, isobare

entropie massique de changement d'état $1 \rightarrow 2$, sous la pression $P_{1 \rightarrow 2}$ à la température $T_{1 \rightarrow 2}$:

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta S_{1 \rightarrow 2}}{m} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T_{1 \rightarrow 2})}{T_{1 \rightarrow 2}}$$