

THERMODYNAMIQUE

notes de Cours

L. LE MOYNE

**Professeur des Universités. Habil. Dr. Eng. (ENSAM) -
Département Energétique Propulsion Electronique et Environnement
Insitut Supérieur de l'Automobile et des Transports - Université de Bourgogne, France
luis.le-moyne@u-bourgogne.fr
luis.lemoyne@free.fr**

Plan du cours

1. Introduction

1.1 *Objet de la thermodynamique*

1.2 *Notions de base*

- 1.2.1 Energie
- 1.2.2 Système
- 1.2.3 Variables thermodynamiques
- 1.2.4 Equilibre thermodynamique
- 1.2.5 Equation d'état
- 1.2.6 Temps de relaxation
- 1.2.7 Transformation réversible
- 1.2.8 Transformation quasi-statique
- 1.2.9 Travail et Chaleur

2. Notions de Physique Statistique

2.1 *Aspects microscopiques de la matière*

- 2.1.1 Energie Interne
- 2.1.2 Etats microscopiques et macroscopiques
- 2.1.3 Désordre, Entropie
- 2.1.4 Fonction d'état
- 2.1.5 Température, Pression

2.2 *Principes thermodynamiques*

- 2.2.1 Equilibre thermique
- 2.2.2 Transfert d'Energie
- 2.2.3 Accroissement d'entropie
- 2.2.4 Zero de température, entropie et énergie

2.3 *Théorie cinétique des gaz parfaits monoatomiques*

- 2.3.1 Gaz Parfait
- 2.3.2 Hypothèses statistiques
- 2.3.3 Pression
- 2.3.4 Température
- 2.3.5 Energie interne
- 2.3.6 Equation d'état du gaz parfait
- 2.3.7 Entropie
- 2.3.8 Limites du modèle des gaz parfait

2.4 *Phénomènes de transport, diffusion*

- 2.4.1 Trajectoires des particules
- 2.4.2 Interprétation microscopique
- 2.4.3 Coefficients de diffusion
- 2.4.4 Equations de bilan

2.5 *Reversibilité, adiabaticité, quasi-statisme*

3. Thermodynamique formelle

3.1 *Variables thermodynamiques généralisées*

3.2 *Transformées de Legendre en thermodynamique, enthalpie, énergie libre*

3.3 *Coefficients calorimétriques et thermoélastiques (fluides)*

- 3.3.1 Relations entre coefficients :

4. Thermodynamique du gaz parfait

4.1 *Expressions de l'énergie interne, entropie*

4.2 *Transformations réversibles de gaz parfaits*

4.3 *Mélanges idéaux de gaz parfaits*

- 4.3.1 Fraction molaire
- 4.3.2 Pression partielle
- 4.3.3 Volume partiel
- 4.3.4 Fraction massique
- 4.3.5 Masse molaire

5. Equilibre et stabilité des systèmes thermodynamiques

5.1 *Potentiels thermodynamiques*

- 5.1.1 Evolution à température et volume constants
- 5.1.2 Evolution à température et pression constantes
- 5.1.3 Exergie
- 5.2 *Stabilité*
 - 5.2.1 stabilité thermique
- 6. Systèmes ouverts**
 - 6.1 *Principes en système ouvert*
 - 6.2 *Potentiel chimique*
 - 6.2.1 Expression pour un gaz parfait
 - 6.2.2 Expression pour des solides et liquides
 - 6.3 *Bilans locaux*
 - 6.4 *Transformations réversibles des gaz parfaits en système ouvert*
 - 6.5 *Applications*
 - 6.5.1 Théorème de Bernoulli
 - 6.5.2 Tuyères
- 7. Changement d'état du corps pur**
 - 7.1 *Diagrammes, courbes limites*
 - 7.2 *Point triple, point critique, pression saturante*
 - 7.3 *Equilibre d'un corps pur sous deux phases*
 - 7.3.1 Transitions de première espèce
 - 7.3.2 Chaleur latente ou enthalpie de transition
- 8. Thermochimie**
 - 8.1 *Réaction chimique*
 - 8.1.1 Avancement
 - 8.1.2 Vitesse de réaction
 - 8.1.3 Affinité
 - 8.1.4 Equilibre chimique - sens d'évolution
 - 8.2 *Loi d'action de masse*
 - 8.3 *Thermodynamique de la réaction*
 - 8.3.1 Chaleur de réaction
 - 8.3.2 Enthalpie de réaction
 - 8.3.3 Enthalpie standard
 - 8.3.4 Enthalpie de formation
 - 8.3.5 Variation des chaleurs de réaction avec la température
 - Réaction à Volume constant
 - Réaction à Pression constante
 - 8.3.6 Variation de la constante de réaction avec la température
 - 8.3.7 Réactions particulières
- 9. Machines thermiques**
 - 9.1 *Cycles thermodynamiques*
 - 9.2 *Rendements, efficacité*
 - 9.3 *Classifications*
 - 9.4 *Enoncés historiques du deuxième principe*
 - 9.4.1 Clausius
 - 9.4.2 Thomson
 - 9.4.3 Carnot
 - 9.5 *Cycle de Carnot*
 - 9.6 *Cycle de Joule (moteur)*
 - 9.7 *Cycle de Rankine inversé (frigo)*
 - 9.8 *Utilisation pratique des diagrammes*

1. Introduction

1.1 *Objet de la thermodynamique*

La thermodynamique est une théorie qui traite des échanges d'énergie entre corps matériels (solides, liquides, gaz,...). Elle permet de prévoir et d'expliquer les états dans lesquels peuvent être observés ces corps au cours de diverses transformations. A partir de simples bilans d'énergie et de sens d'évolution elle permet de décrire les états d'un système lors de ses transformations. Elle prévoit que tout échange énergétique ne peut se faire que selon deux modes, travail ou chaleur. Dans ce cadre général elle permet donc d'aborder tout problème physique où interviennent des forces (électricité, gravité, pression, etc...) sur des corps matériels et de prévoir l'évolution de ces corps en manipulant le travail des forces considérées. Mais pour cela la façon dont les forces agissent sur les corps doit être connue; l'expression d'une force sur tel ou tel corps est fournie par une théorie spécifique à cette force (mécanique, électricité, magnétisme, chimie, etc...) qui va permettre d'exprimer, pour le calcul thermodynamique, l'apport énergétique de cette force sur le corps étudié. Quant aux apports de chaleur, ils sont déterminés par la thermique (conduction, convection et rayonnement).

Pour résumer, la thermodynamique traite des bilans d'énergie ; l'expression particulière de cette énergie pour une force donnée doit être recherchée dans une théorie spécifique à la force en question et pour la chaleur, dans la thermique..

Cette approche énergétique semble de peu d'intérêt pour les points matériels étudiés en mécanique car l'expression de l'effet d'un ensemble de forces sur un point permet en général de prévoir l'évolution de ce système ponctuel idéal. La thermodynamique prend tout son intérêt lorsque le corps étudié est constitué d'un grand nombre de particules assimilables à un point matériel. Dans ce cas, l'évolution particulière de chaque point est très difficile à obtenir à cause du nombre, mais aussi de peu d'intérêt si on ne peut pas l'assimiler à l'évolution de tout l'ensemble, ce qui est rarement le cas dans la réalité. Alors, la mécanique du point matériel fournira l'expression de l'apport énergétique sur la particule et la thermodynamique permettra d'en rendre compte au niveau global pour prévoir l'évolution de tout le système.

1.2 *Notions de base*

1.2.1 Energie

L'énergie n'a pas de définition formelle adéquate.

1.2.2 Système

En thermodynamique on désignera par système le ou les corps, solides, liquides ou gazeux, situés à l'intérieur d'une surface fermée. Le reste désigne tout ce qui est situé à l'extérieur de cette surface, et l'univers désigne la réunion du système et du reste.

1.2.3 Variables thermodynamiques

Une variable thermodynamique est une grandeur qui caractérise le système thermodynamique global. Ce dernier peut être défini par la donnée de toutes ses variables thermodynamiques. Les variables de base sont le volume (occupé par le système) et le nombre de particules (qui constituent le système).

1.2.4 Equilibre thermodynamique

On dit qu'un système est en équilibre thermodynamique lorsque toutes les variables thermodynamiques du système sont indépendantes du temps. Sinon, on dit qu'il est en évolution, ou encore qu'il subit une transformation.

1.2.5 Equation d'état

A l'équilibre thermodynamique il existe une relation appelée équation d'état entre les variables thermodynamiques X_i tel que :

$$f(X_1, \dots, X_i, \dots) = 0$$

ex : capacité diélectrique $Q = C \cdot \varphi$

1.2.6 Temps de relaxation

Lorsqu'un système évolue d'un état d'équilibre vers un autre, il passe par une série d'états transitoires. Ce régime transitoire (à opposer au régime stationnaire) a lieu pendant une durée appelée temps de relaxation.

1.2.7 Transformation réversible

Une transformation amenant un système d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final est réversible si il est possible d'amener le système **et l'univers** de l'état final à l'état initial.

1.2.8 Transformation quasi-statique

Une transformation est quasi-statique si à tout instant le système est dans un état d'équilibre. Si les variations sont infinitésimales la transformation quasi-statique est réversible

1.2.9 Travail et Chaleur

L'énergie ne peut être échangée que sous deux formes, travail lorsque une force est appliquée, ou chaleur dans le cas où aucune force ne s'applique.

2. Notions de Physique Statistique

2.1 Aspects microscopiques de la matière

La matière est constituée de molécules, d'atomes, formés eux-mêmes de protons, neutrons, électrons, formés à la fois de particules plus fines, etc... Un système thermodynamique sera constitué de ces particules et son énergie sera la résultante des énergies de ses constituants.

2.1.1 Energie Interne

Chaque particule possède une énergie qui est susceptible d'être transformée si elle interagit avec d'autres particules lors de collisions en particulier. On peut distinguer pour chaque particule, son énergie cinétique (de translation et de rotation), son énergie potentielle sous l'effet de forces dérivant d'un potentiel, et son énergie constitutive, i.e. l'équivalent énergétique de la masse de la particule (si la particule était détruite cette énergie serait libérée). L'énergie de la particule peut être exprimée sous la forme (i étant un indice relatif à la particule) :

$$E_i = E_{c_i} + E_{p_i} + E_{m_i}, \quad \text{avec } E_{c_i} = \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \frac{1}{2} I_i \omega_i^2, \quad E_{m_i} = m_i c^2, \quad \text{dans un}$$

référentiel lié au système (barycentre des particules).

Il résulte que l'énergie propre ou **interne** du système est égal à la somme de l'énergie de chaque particule ; pour un système constitué de n particules :

$$U = \sum_{i=1}^n E_i$$

2.1.2 Etats microscopiques et macroscopiques

Au niveau atomique, la mécanique quantique décrit ces particules comme des entités ne pouvant occuper qu'un nombre discret de niveaux énergétiques. A cette énergie de chaque particule correspond entre autres, une agitation perpétuelle au niveau microscopique. Au niveau macroscopique cette agitation est imperceptible la plupart du temps et un corps peut sembler immobile alors que les milliards de particules qui le composent s'agitent, s'entrechoquent et échangent donc de l'énergie en constante évolution. Au niveau microscopique chaque particule voit son état énergétique se transformer suite aux interactions avec les autres particules. L'état microscopique du système, c'est à dire l'ensemble des états des particules constituantes change sans cesse. Par contre, au niveau macroscopique, si l'énergie globale du système demeure inchangée et si le système est à l'équilibre, son état macroscopique est unique, même pour la succession d'un grand nombre d'états microscopiques. Appelons Ω le nombre total d'états microscopiques qui correspondent à un seul état macroscopique. Ce nombre peut être très grand mais comme les niveaux énergétiques des particules sont discrets, ce nombre n'est pas infini.

2.1.3 Désordre, Entropie

Dans un système totalement condensé où les particules seraient totalement immobiles, l'énergie des particules ne pourrait pas varier car aucune interaction n'aurait lieu. Chaque particule ne pourrait accéder qu'à un seul état énergétique et ainsi le nombre d'états microscopiques serait égal à 1 : $\Omega = 1$

Par ailleurs, la position et le niveau énergétique de chaque particule étant déterminé, on pourrait dire que le système est totalement ordonné, l'information sur le système serait maximale car tout serait connu pour ce système.

Au contraire, si ces mêmes particules commençaient à s'agiter, à cause de leur grand nombre et des erreurs faites en les observant il serait impossible de suivre pour chacune la position et le niveau énergétique. Le système serait d'autant plus désordonné que l'agitation et les interactions entre particules seraient importantes et le désordre ou manque d'information sur le système grandirait en conséquence. Comme le nombre d'états microscopiques est lié lui aussi au nombre de collisions entre particules provoquant une modification des niveaux énergétiques, et par conséquent au degré d'agitation des particules, ce nombre d'états microscopiques peut être considéré comme une fonction croissante du désordre.

Si l'on réunit deux systèmes ayant accès à des nombres d'états microscopiques Ω_1 et Ω_2 , le nombre total d'états accessibles au nouveau système sera $\Omega_1 \Omega_2$. Afin de rendre ces notions additives lors de réunions de systèmes on définit l'entropie S comme :

$$S = k_B \log \Omega \quad \text{avec } k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$$

Cette grandeur est nulle pour un système totalement ordonné et d'autant plus grande que le système est désordonné et ses particules soumises à un grand nombre de collisions. Elle mesure le manque d'information et le nombre d'états microscopiques possibles pour un système dans un état macroscopique donné. D'une façon indirecte elle rend compte de la mobilité ou du degré de liberté des particules.

2.1.4 Fonction d'état

L'énergie interne et l'entropie, ainsi que les fonctions dérivées qui seront définies ultérieurement, sont des fonctions de l'état du système. Cet état est caractérisé par un nombre et un type de particules, un volume, et les niveaux énergétiques accessibles aux particules. Si cet état est modifié, les fonctions d'état subiront des variations, mais si le système se retrouve dans le même état, les fonctions d'état prendront les mêmes valeurs.

2.1.5 Température, Pression

La température et la pression d'un système composé de n particules sont des variables thermodynamiques qui caractérisent respectivement le degré d'agitation des particules et la quantité de mouvement résultante des chocs des particules sur une surface (frontière) du système.

La température est proportionnelle à la moyenne des énergies cinétiques des particules :

$$T = \text{cste} \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_{c_i}$$

La pression est la force par unité de surface résultant des collisions :

Pendant un temps dt , un élément de surface du système ds est bombardé par un grand nombre de particules, lesquelles subissent une collision sur la surface - paroi pendant un temps très court Δt . La RFD donne :

$$\frac{d(m_i v_i)}{dt} = F, \text{ ou aussi, } \int_0^i \frac{d(m_i v_i)}{dt} \cdot dt = \int_0^i F \cdot dt ; \text{ et } dF = p \cdot ds$$

2.2 Principes thermodynamiques

2.2.1 Equilibre thermique

Soient deux systèmes en contact thermique l'un avec l'autre, c'est à dire pouvant échanger de la quantité de mouvement par collisions entre leurs particules. Ces deux systèmes évoluent vers un état d'équilibre qui sera caractérisé par une distribution globalement uniforme de la quantité de mouvement des particules. Celui des deux systèmes dont les particules possédaient la plus grande quantité de mouvement va perdre cette forme d'énergie et la céder à l'autre système lorsque les chocs successifs entre particules auront globalement « ralenti » les premières et « accéléré » les deuxièmes pour atteindre l'équilibre. La température étant liée à l'énergie cinétique des particules, lorsque l'équilibre aura été atteint, l'uniformisation de l'énergie de mouvement entre les deux systèmes se traduira par l'égalité de la température des deux systèmes. Cela aura lieu pendant un temps de relaxation caractérisant l'état de déséquilibre transitoire lorsque les deux systèmes sont mis en contact thermique. Sans intervention extérieure, la relation fondamentale de la dynamique appliqué au niveau microscopique, fera que la température de deux corps différents évoluera vers une nouvelle valeur intermédiaire qui dépendra de la différence de température et du nombre et des caractéristiques des particules de chaque corps. A la fois, si deux systèmes sont en équilibre thermique, tout système en équilibre thermique avec l'un sera en équilibre thermique avec l'autre car les énergies cinétiques des particules seront uniformément distribuées sur les trois systèmes.

2.2.2 Transfert d'Energie

L'énergie totale d'un système, comme pour les particules qui le constituent peut s'écrire comme la somme de trois types d'énergie, cinétique, potentielle et constitutive. Ce dernier terme est pour le système thermodynamique sa propre énergie interne résultant de la somme des énergies de ses particules. Son énergie cinétique et son énergie potentielle

quant à elles sont exprimées dans un référentiel extérieur au système et sont relatives au système global et non plus à chacune de ses particules.

Lorsqu'une force agit sur le système son énergie varie. Par exemple la gravitation accélérera un système lors de sa chute et fera varier l'énergie cinétique et l'énergie potentielle globales du système. Si le mouvement d'ensemble du système diffère du mouvement individuel des particules qui le constituent, l'action de la force de gravitation fera aussi varier l'énergie interne du système.

Au niveau microscopique, la variation de l'énergie interne va se traduire par une variation de l'énergie de toutes ou d'une partie des particules constituant le système. Aussi, toutes les particules subissant une variation de leur énergie peuvent la subir de façon différente selon leur taille, leur masse, leur charge, etc... L'énergie interne peut se distribuer de façon non uniforme selon les particules à l'intérieur du système. La figure 1 représente une distribution possible des niveaux d'énergie dans un système. Lorsque l'énergie interne de ce système augmente, la variation peut être décomposée selon deux schémas différents :

Figure 2, les niveaux extrêmes de la distribution restent constants, la forme de la distribution change.

Figure 3, les niveaux extrêmes de la distribution changent, la forme de la distribution reste inchangée.

La transformation selon la figure 2 fait intervenir une variation non-uniforme des niveaux d'énergie, les particules avec les niveaux extrêmes ne sont pas affectées alors que celles avec les niveaux intermédiaires voient leur énergie augmenter. Ce schéma de transformation implique que toutes les particules ne sont pas affectées, c'est le cas par exemple de transferts thermiques où l'élévation de température (et donc d'énergie) résulte de collisions et où l'aspect local (contact, surface exposée) est important.

La transformation selon la figure 3 n'a lieu que si toutes les particules sont affectées, cela exclut le caractère localisé d'une interaction ; c'est le cas d'une force agissant sur les particules, d'une variation du nombre de particules ou d'une variation de volume puisque tous les niveaux énergétiques doivent être réorganisés pour uniformiser dans le système les distributions d'énergie.

Le schéma selon la figure 2 est appelé transfert de chaleur et celui selon la figure 3 transfert de travail. Toute variation d'énergie du système pourra s'écrire comme une combinaison de ces deux schémas. Le bilan d'énergie appliqué au système pourra s'écrire (premier principe) :

$\Delta(U + E_c + E_p) = W + Q$, où Δ désigne l'écart des grandeurs entre deux états du système, W l'énergie apportée sous forme de travail et Q celle apportée sous forme de chaleur.

Lorsqu'une force agit sur les particules d'un système, la physique fournit l'expression de l'énergie apportée au système en fonction des variables du système. Cette énergie est en général apportée à tous les niveaux énergétiques sous forme de travail : mécanique, électrique, magnétique, chimique, etc...

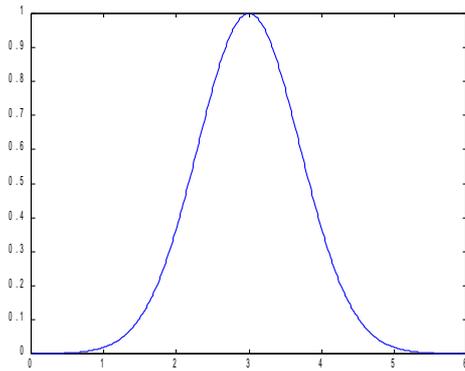


Figure 1

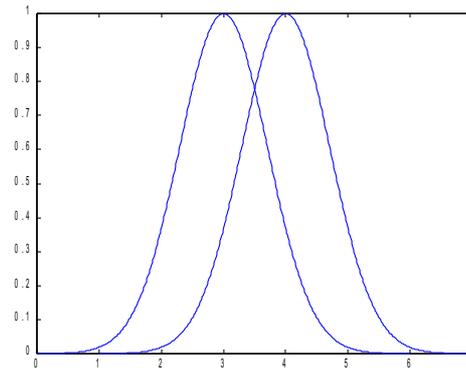


Figure 2

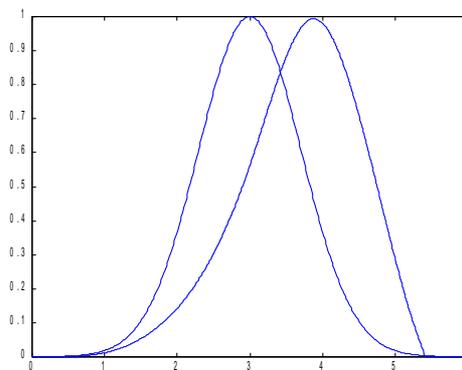


Figure 3

2.2.3 Accroissement d'entropie

Lorsqu'un système est isolé, sans échange d'aucune nature avec l'extérieur, ses particules sont amenées à entrer en collision les unes avec les autres. Avec le temps, ces collisions font s'accroître les imprécisions sur la connaissance de la position et du niveau énergétique de chaque particule. Le désordre du système et par conséquent son entropie augmentent. Pour ordonner le système il faudrait pouvoir observer les particules pour les classer, les suivre, etc...Or toute observation résulte d'un échange avec l'extérieur, au moins d'un photon pour pouvoir illuminer les particules. Il en résulte que l'information dont on dispose sur un système isolé ne peut que décroître avec le temps (à la limite rester constante). L'univers étant un système isolé, l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter. L'entropie d'un système peut décroître à condition que les échanges avec l'extérieur résultent dans un accroissement de l'entropie de l'ensemble (deuxième principe).

Pour un système isolé : $\Delta S \geq 0$

2.2.4 Zero de température, entropie et énergie

On a vu que pour un état totalement condensé où les particules d'un système n'étaient soumises à aucun mouvement, le nombre de microétats accessibles était réduit à un. Il en découle que l'entropie d'un tel état est nulle. Il en va de même pour la température puisque l'énergie cinétique de toutes les particules est nulle aussi. La température définie comme mesure de l'agitation des particules ne peut donc pas être négative. L'énergie interne d'un tel état serait minimale mais non nulle car l'énergie constitutive des particules, même

immobiles, ne peut varier tant que les particules existent (i.e. en dehors de réactions chimiques et nucléaires).

2.3 Théorie cinétique des gaz parfaits monoatomiques

L'objet de cette théorie est de proposer un modèle physique qui décrit le comportement des gaz dans des conditions ordinaires. Elle fournit une interprétation statistique qui relie les phénomènes microscopiques particuliers aux grandeurs thermodynamiques globales.

2.3.1 Gaz Parfait

On définit un gaz parfait comme un corps constitué d'un grand nombre de particules répondant à trois hypothèses :

1. Les particules sont assimilables à des sphères dures dont le diamètre est négligeable devant la distance moyenne qui les sépare. (Dilution)
2. Les interactions entre particules sont localisées, limitées à des collisions. (Absence de potentiel et d'interactions à distance) .
3. Les distributions des vecteurs position et des vecteurs quantité de mouvement des particules selon trois directions orthogonales sont aléatoires dans un état d'équilibre. (Chaos moléculaire).

Ce modèle s'adapte très bien aux gaz réels dans certaines conditions.

2.3.2 Hypothèses statistiques

Afin de pouvoir réaliser des calculs statistiques il est nécessaire de préciser les distributions aléatoires de position et quantité de mouvement. Pour cela on retient les hypothèses de Maxwell suivantes :

1. Uniformité de la répartition des particules en absence de champ extérieur. Si le gaz parfait n'est soumis à aucun champ extérieur, le nombre de particules par unité de volume est en moyenne le même en tout point du gaz. Si dans un volume V il existe n particules, la concentration moyenne est : $n_v = \frac{n}{V}$
2. Isotropie des vitesses. Les distributions de vitesse sont équivalentes dans toutes les directions.
3. Indépendance des composantes de vitesse. Les distributions de vitesse selon chaque direction sont indépendantes les unes des autres.

2.3.3 Pression

Considérons un élément de la paroi d'un gaz parfait de surface ds , orienté suivant la normale extérieure $\mathbf{n}_{ex} = \mathbf{e}_z$. Pendant un temps dt , cet élément est bombardé par un grand nombre de particules qui frappent la paroi pendant un temps très court Δ . La RFD donne :

$$\frac{d(m_i v_i)}{dt} = F, \text{ ou aussi, } \int_0^{\Delta} \frac{d(m_i v_i)}{dt} \cdot dt = \int_0^{\Delta} F \cdot dt ; \text{ et } dF = p \cdot ds$$

Si les collisions n'étaient pas élastiques les particules perdraient de l'énergie en frappant la paroi et il y aurait accumulation de particules près de la paroi. Cela n'étant pas le cas dans la réalité, on peut considérer les collisions comme élastiques. Dans ce cas, la norme de la vitesse est conservée ainsi que ses composantes suivant le plan de la surface (cf. mécanique). Ainsi, en intégrant l'équation précédente et en projetant sur la normale, on obtient la variation de quantité de mouvement de la particule incidente :

$$(mv)' - (mv) = \int_0^t F_z dt = m(v'_z - v_z) = 2mv_z$$

On en déduit la quantité de mouvement M_p cédée à la paroi par la particule en fonction de l'angle d'incidence avec la normale θ :

$$M_p = -\left((mv'_z)' - (mv_z)\right) e_z = 2mv \cos\theta \cdot e_z$$

La quantité de mouvement acquise par la paroi pendant dt est en moyenne le produit de la cession due à une seule particule par le nombre moyen de collisions pendant dt . Or si les particules se déplacent avec une vitesse v , la distance parcourue pendant dt en direction de la paroi sera $v \cdot dt \cdot \cos\theta$. Les particules qui frapperont la paroi seront contenues dans un volume $v \cdot dt \cdot \cos\theta \cdot ds$. En moyenne, la moitié des particules se déplacera vers la paroi et l'autre moitié en sens inverse. Si la concentration de particules est n_v , alors pendant un temps dt le nombre de particules qui auront frappé la paroi sera :

$$\frac{n_v}{2} v \cos\theta dt ds$$

Alors pour la quantité de mouvement acquise par la paroi en moyenne :

$$M_p = \frac{n_v}{2} v \cos\theta dt ds \cdot 2mv \cos\theta e_z = \frac{n}{V} mv_z^2 \cdot dt ds \cdot e_z$$

Comme les distributions de vitesse sont équivalentes :

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}, \text{ et } \overline{v^2} = \overline{v_q^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_z^2}$$

on a :

$$F = \frac{1}{dt} M_p = \frac{n}{V} mv_z^2 ds \cdot e_z = \frac{n}{V} ds \cdot \frac{mv_q^2}{3} \cdot e_z = p ds \cdot e_z$$

$$\text{d'où : } p = \frac{n}{V} \frac{mv_q^2}{3}$$

2.3.4 Température

L'énergie cinétique moyenne des particules peut s'écrire, pour des particules identiques :

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Ec_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2n} \sum_{i=1}^n v^2 = \frac{m}{2} \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v^2 = \frac{m}{2} \overline{v_q^2}$$

ainsi,

$$T = \frac{2}{3 \cdot k_B} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Ec_i = \frac{mv_q^2}{3 \cdot k_B} \text{ en choisissant la cste pour un gaz monoatomique.}$$

2.3.5 Energie interne

L'énergie interne d'un gaz parfait est égale à la somme des énergies cinétiques et des énergies de masse des particules en absence d'un champ extérieur. Si aucune réaction n'a lieu les énergies de masse restent constantes et donc à une constante près :

$$U = \sum_{i=1}^n Ec_i = n \frac{mv_q^2}{2}$$

Aussi, à une constante près :

$$U = \frac{3}{2} nk_B T$$

On appelle capacité calorifique à volume constant c_v , tel que $U = nc_v T$ à une constante près. Pour un gaz parfait monoatomique $c_v = \frac{3}{2} k_B$, pour un gaz diatomique $c_v = \frac{5}{2} k_B$.

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

2.3.6 Equation d'état du gaz parfait

Des relations précédentes il est possible de déduire une loi d'état liant les variables thermodynamiques de gaz parfait n, V, p et T :

$$p = \frac{n}{V} k_B T, \quad \text{et} : pV = nk_B T$$

où n est le nombre de particules (très grand).

$$\text{Si on exprime } n \text{ en moles : } n_{\text{mol}} = \frac{n}{N_A} \text{ on obtient : } pV = n_{\text{mol}} N_A k_B T$$

On définit la constante des gaz parfaits : $R = N_A k_B$, l'équation d'état devient : $pV = n_{\text{mol}} RT$

Si on exprime n comme la masse du gaz parfait : $m = n_{\text{mol}} M = \frac{n}{N_A} M$ où M est la masse

molaire, on obtient l'expression : $pV = mrT$ avec $r = \frac{R}{M}$

En fonction de la masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$: $p = \rho rT$

2.3.7 Entropie

Pour calculer l'entropie à partir de la définition statistique il faut connaître le nombre d'états microscopiques accessibles Ω .

Pour un gaz monoatomique, le nombre d'états et de positions que peuvent occuper les particules ne dépend que de l'énergie totale U et du volume qu'elles occupent V .

De plus, comme il n'y a pas d'interaction entre les particules sauf lors de collisions, les apports sont séparés :

$$\Omega = \text{ctse.} f(V) \cdot g(U)$$

Si chaque particule occupe un volume élémentaire b , le nombre de cases qu'elle peut occuper est V/b . Donc N particules peuvent occuper $(V/b)^N$ cases. Ainsi,

$$f(V) = \text{ctse.} V^N.$$

De même, si chaque particule a une énergie u , celle ci peut se répartir selon trois directions disponibles et selon un seul sens sur deux disponibles. Le nombre de niveaux énergétiques qu'elle peut occuper est $(U/u)^{3/2}$. N particules pourront occuper les cases énergétiques :

$$g(U) = \text{ctse.} U^{\frac{3N}{2}},$$

$$\text{et donc } \Omega = \text{ctse.} (V)^N \cdot (U)^{\frac{3N}{2}}$$

Alors,

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \left(N \ln(V) + \frac{3N}{2} \ln(U) \right) + \text{ctse} = k_B N \ln(V) + \frac{3N}{2} k_B \ln(T) + \text{ctse}$$

$$= nR \ln(V) + \frac{3}{2} nR \ln(T) + \text{ctse}$$

ou, en tenant compte de la loi d'état : $S = nR \left(\frac{5}{2} nR \ln(T) - \ln(P) \right) + \text{cste}$

La différentielle de S peut alors prendre la forme suivante lors d'un accroissement infinitésimal :

$$dS = nR \frac{1}{V} dV + \frac{3N}{2} k_B \frac{1}{U} dU = nR \frac{1}{V} dV + \frac{1}{T} dU = \frac{P}{T} dV + \frac{1}{T} dU$$

Il apparaît dans ce cas les relations suivantes :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v \quad \text{et} \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad \text{et} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (dU = TdS - PdV)$$

Ces résultats, établis pour des particules sphériques (gaz monoatomique) se généralisent au cas de tous les gaz suffisamment dilués et sont vérifiés expérimentalement. Un calcul similaire pourrait même être envisagé pour les liquides, les solides et les gaz réels avec une complexité beaucoup plus importante.

Dans le cas général, pour un système immobile on a :

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

D'après la définition du travail des forces de pression : $\delta W = -PdV$

comme, $dS = \frac{P}{T} dV + \frac{1}{T} dU$, on a en même temps : $dU = TdS - PdV$ et $dU = -PdV + \delta Q$.

On en déduit que pour une transformation infinitésimale :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Ces résultats sont eux aussi généralisables à tout système thermodynamique en évolution quasi-statique.

2.3.8 Limites du modèle des gaz parfait

Le modèle du gaz parfait est excellent tant que la pression d'un fluide reste assez faible pour que l'on puisse négliger les forces d'interaction moléculaire. Ces forces étudiées par J. Van der Waals dérivent d'une énergie potentielle dont le minimum est atteint pour des molécules distantes d'une distance r_0 de l'ordre du diamètre des molécules et qui s'annule pour une distance r_1 :

$$E_p(r) = 4E_0 \left[\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right]$$

lorsque la distance entre molécules devient trop faible $r < r_0$, les molécules se repoussent et tout se passe comme si une portion du volume total était inaccessible aux particules, on corrige ainsi la loi d'état des gaz parfaits avec un covolume molaire b pour tenir compte de cet effet :

$$p(V - n_{\text{mol}} b) = n_{\text{mol}} RT$$

lorsque la distance est suffisante $r > r_0$, les molécules s'attirent. Cet effet n'est sensible que pour les molécules proches des parois car pour celles à l'intérieur du gaz la résultante est nulle. A la pression qu'exerce le gaz sur les parois on doit alors enlever un terme de pression interne proportionnelle au nombre de collisions, donc au nombre de molécules par unité de volume et à l'énergie d'interaction, elle-même proportionnelle au nombre de molécules par unité de volume :

$$\left(p + n_{\text{mol}}^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - n_{\text{mol}} b) = n_{\text{mol}} RT$$

2.4 Phénomènes de transport, diffusion

Les particules constituant un système thermodynamique peuvent posséder différentes caractéristiques. Elles peuvent par exemple être plus ou moins massives, chargées électriquement ou magnétiquement, rapides ou lentes, etc... Lorsque au sein du système en absence d'actions extérieures, il existe des zones différentes où les particules ont des caractéristiques différentes, lors des collisions successives et des interactions entre particules, le système aura tendance à s'homogénéiser en transportant les particules de caractéristiques différentes d'une zone à l'autre. Lorsque les propriétés des particules sont partout les mêmes, le système sera à l'équilibre.

En présence d'actions extérieures, les particules sensibles à ces actions seront déplacées au sein du système et transporteront d'une zone à l'autre du système leurs caractéristiques.

2.4.1 Trajectoires des particules

Dans un modèle simple de gaz qui reproduit les hypothèses du paragraphe précédent, une particule suit une trajectoire rectiligne pendant un certain temps avant d'entrer en collision avec une autre particule pendant un temps très court, ce qui modifie sa trajectoire ponctuellement jusqu'à une nouvelle collision et ainsi de suite. La trajectoire de la particule apparaît donc comme une ligne brisée dont les segments ont en moyenne une longueur l , appelée libre parcours moyen. Cette distance sépare deux collisions successives de la particule d'un temps τ , appelé durée moyenne de collision, son inverse fréquence de collision. Si la particule se déplace à une vitesse moyenne v , $\tau = \frac{l}{v}$.

Le libre parcours moyen dépend de la concentration des particules et de l'importance relative de leur taille par rapport au volume. Cet effet est quantifié par la section efficace de collision, σ homogène à une surface et telle que : $\sigma n_v l = 1$

2.4.2 Interprétation microscopique

Considérons une surface s à l'intérieur du système à travers laquelle passent des particules « chargées » avec une grandeur X . Si par unité de volume il y a n_v particules, en moyenne $\frac{n_v}{3}$ particules auront une vitesse dirigée selon la normale à s . Seules $\frac{n_v}{6}$ seront orientées dans le même sens que la normale. Au bout d'un temps dt les particules qui traversent s dans le sens positif sont celles qui se trouvaient à une distance maximale de $l=vdt$ de s . Leur nombre est donc $s \cdot vdt \cdot \frac{n_v}{6}$, et elles transportent chacune la quantité $X(x-l)$ si on repère les abscisses x à partir du centre de s . Celles qui traversent s dans l'autre sens sont aussi nombreuses mais transportent la quantité $X(x+l)$.

Le bilan total de X à travers s est donc : $\Delta X = s \cdot vdt \cdot \frac{n_v}{6} \cdot [X(x-l) - X(x+l)]$

Par unité de temps, on obtient le flux de X à travers s : $\phi_x = \frac{1}{dt} \frac{n_v}{6} s \cdot vdt \cdot [X(x-l) - X(x+l)]$

Si l est petit devant l'échelle de variation de X , on peut faire un développement limité. A

$$\text{l'ordre 1 : } X(x-l) - X(x+l) = \left[X(x) - l \frac{\partial X}{\partial x} \right] - \left[X(x) + l \frac{\partial X}{\partial x} \right] = -2l \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)$$

$$\text{Ainsi : } \phi_x = -n_v \frac{l \cdot v}{3} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right) \cdot s$$

$$\text{On peut définir le courant volumique : } J_x = e_x \frac{\phi_x}{s} = -n_v \frac{l \cdot v}{3} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right) \cdot e_x$$

$$\text{et le coefficient de diffusion de la grandeur } X : D_x, \text{ tel que : } J_x = -D_x \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right) \cdot e_x$$

2.4.3 Coefficients de diffusion

Selon la nature de la grandeur X , le phénomène de transport peut être identifié à certains phénomènes physiques :

1. Nombre de particules : $X=n$. Dans ce cas le coefficient de diffusion est appelé coefficient de diffusion moléculaire, $D = \frac{l \cdot v}{3}$. Le flux moléculaire s'écrit : $J_n = -D \left(\frac{\partial n_v}{\partial x} \right) \cdot e_x$, c'est la loi de Fick
2. Quantité de mouvement : $X=mv$. Dans ce cas le coefficient de diffusion est appelé viscosité, $\eta = m \cdot n_v \frac{l \cdot v}{3}$. Le flux de quantité de mouvement s'écrit : $J_{mv} = -\eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right) \cdot e_x$
3. Energie cinétique : $X=mv^2$. Dans ce cas le coefficient de diffusion est appelé conductivité thermique, $\lambda = k_B \cdot \frac{n_v}{2} \frac{l \cdot v}{3}$. Le flux de quantité de mouvement s'écrit : $J_{mv} = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \cdot e_x$, c'est la loi de Fourier
4. Charge Electrique : $X=q$. Dans ce cas le coefficient de diffusion est appelé conductivité électrique. Le flux de quantité de charge est le courant électrique : $J_q = I = \frac{dq}{dt} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \cdot e_x$, c'est la loi d'Ohm

2.4.4 Equations de bilan

Effectuons le bilan de la quantité X dans un volume élémentaire dV (petit devant le volume total mais contenant un grand nombre de particules) pendant un temps dt .

La variation de X pendant dt est : $dX = \delta X^r + \delta X^p$, où X^r est la quantité de X reçue (algébriquement) et X^p la quantité de X produite (suite à des réactions diverses).

Ces termes peuvent s'écrire :

$$dX = d \int_V \rho_x dV, \quad \delta X^r = dt \int_s J_x (-n) ds, \quad \delta X^p = dt \int_V \sigma_x dV, \text{ où } n \text{ est la normale sortante à}$$

la frontière s de V , ρ_x la quantité de X par unité de volume et σ_x le taux volumique par unité de temps de production de X par les éventuelles réactions.

$$\text{Ainsi, on obtient pour le bilan de } X : \frac{d}{dt} \int_V \rho_x dV = - \int_s J_x n ds + \int_V \sigma_x dV$$

En utilisant la formule d'Ostrogradsky pour transformer l'intégrale de surface en intégrale de volume on peut exprimer localement le bilan : $\frac{d\rho_X}{dt} + \text{div}(J_X) = \sigma_X$. Or dans le cas de flux dans l'espace, $J_X = -n_v \frac{1}{3} \text{grad}(X)$, ainsi :

Si $X=n$, on obtient l'équation de diffusion : $\frac{dn_v}{dt} = \Delta(Dn_v) + \sigma_n$

Si $X=mv$, on obtient le bilan de quantité de mouvement : $\frac{d\rho_u}{dt} = \Delta(\eta \rho u) + \sigma_{\rho u}$

Si $X=mv^2$, on obtient l'équation de la chaleur : $\frac{dT}{dt} = \Delta\left(\frac{\lambda}{\rho c_v} T\right) + \frac{\sigma_U}{\rho c_v}$

Des équations de bilan similaires peuvent être écrites pour l'énergie interne et l'entropie.

2.5 Reversibilité, adiabaticité, quasi-statisme

Les équations écrites précédemment traduisent la façon dont les grandeurs thermodynamiques et mécaniques sont transportées dans le temps au sein d'un système. En examinant ces équations il en ressort un caractère fondamental. En effet, si l'on remplace la variable temporelle t par $-t$, c'est à dire si l'on fait s'écouler le temps à l'envers, on n'obtient pas la même équation. Autrement dit ces phénomènes ne sont pas invariants par inversion du temps, il ne sont pas réversibles. Au niveau microscopique cela résulte de l'accroissement du désordre consécutif à la multiplication des collisions et de la perte d'information sur l'état des particules qui s'ensuit. Au niveau macroscopique cela découle soit de l'existence de frottements visqueux ou solides dont le travail se transforme systématiquement en chaleur, soit de la non-uniformité des grandeurs intensives dans le système (phénomènes de transport)

A la limite ces transformations pourraient être réversibles si à chaque instant on pouvait considérer que le système est dans le même état qu'à l'instant précédent à une différence infinitésimale près. Dans ce cas la transformation inverse ne ramènerait pas le système au même état mais à un état très proche, pratiquement le même. On comprend alors que pour que les transformations soient réversibles il est nécessaire de les effectuer par une succession de paliers infiniment proches, c'est la transformation quasi-statique.

Par ailleurs il apparaît dans l'établissement de ces équations que le transport de certaines grandeurs peut être bloqué mais pas d'autres. Si un système est constitué de particules qui ne sont pas porteuses de la charge qui constitue la grandeur X , ces corps sont isolants vis-à-vis de X . Mais il est impossible de considérer des isolants de masse, quantité de mouvement ou d'énergie interne, puisque la nature matérielle même des particules impose qu'elles soient porteuses de ces charges. Il en résulte que en présence de corps matériels il est impossible de bloquer les transferts thermiques par exemple. Cela peut néanmoins être approché lors de la transformation d'un système si l'échelle de temps de la transformation est très inférieure à celle des transferts de masse, quantité de mouvement ou de température. On peut ainsi approcher une transformation adiabatique (sans transfert de chaleur) en l'effectuant suffisamment vite pour que les gradients d'énergie cinétique dans le système n'aient pas eu le temps de diffuser de façon significative.

3. Thermodynamique formelle

Un système thermodynamique peut être décrit, à l'échelle macroscopique par ses variables d'état. Ces grandeurs ne sont pas indépendantes les unes des autres et sont en particulier liées par la loi d'état du système.

Un nombre fini de variables d'état macroscopiques doit suffire à décrire un système borné. Il est possible d'exprimer les variables thermodynamiques dans des relations les liant traduisant soit des lois d'état soit les principes thermodynamiques.

L'énergie interne apparaît clairement comme une fonction de la température puisque cette dernière apparaît comme premier terme de son expression. Si les énergies cinétiques et potentielles du système ne varient pas, le premier principe prend la forme :

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

Le travail W résulte de l'application d'une force, il peut prendre différentes formes :

$\delta W = -pdV, Edq, \mu dn, -MdB, -\gamma dA$, etc... (forces de pression, électriques, potentiel chimique, magnétique, tension superficielle). Il vient,

$$dU = \delta Q - pdV + Edq + \mu dn - MdB - \gamma dA + \dots, \text{ selon les forces s'appliquant au système.}$$

Le deuxième principe traduit que les variations d'entropie d'un système isolé ne peuvent être que positives ou nulles. Mais un système isolé ne peut pas échanger de la chaleur et du travail avec l'extérieur. On décompose alors la variation d'entropie du système non isolé en deux termes : $\Delta S = S^r + S^p$, respectivement l'entropie reçue et l'entropie produite. Ce deuxième terme représente l'entropie du système non liée à l'échange avec l'extérieur, on peut alors traduire le deuxième principe par : $S^p \geq 0$. Une transformation réversible sera telle que : $S^p = 0$. Le terme d'entropie reçue sera lié aux échanges d'énergie avec

l'extérieur, on pose comme pour le cas du gaz parfait : $S^r = \int \frac{\delta Q}{T}$, où l'intégrale est relative à la transformation.

Pour une transformation réversible, $S^p = 0$, et les deux principes peuvent se mettre sous la forme :

$$dU = TdS - pdV + Edq + \mu dn - MdB - \gamma dA + \dots$$

3.1 Variables thermodynamiques généralisées

D'un point de vue mathématique U peut être considérée comme une différentielle totale exacte :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right) dX_i, \text{ les } X_i \text{ sont les variables extensives du système (elles}$$

doublent si le système double de taille, V, q, A). On définit alors les variables intensives :

$$Y_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right) \text{ conjuguées de } X_i, \text{ telles que } P, E, \mu; \text{ aussi, } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) dS + \sum_i Y_i dX_i.$$

On peut définir thermodynamiquement les grandeurs :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \quad E = \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right) \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right) \quad M = - \left(\frac{\partial U}{\partial B} \right) \quad \gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)$$

On peut aussi exprimer S en fonction de ces variables :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) dU + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right) dX_i = \frac{dU}{T} + \sum_i Z_i dX_i, \text{ avec } Y_i = -TZ_i$$

3.2 Transformées de Legendre en thermodynamique, enthalpie, énergie libre

D'un point de vue mathématique, si U est fonction de S, V, q, etc..., elle peut être exprimée en fonction de P, E, T, etc.. puisque ces variables sont liées aux variables de U.

L'intérêt de ce changement de variable réside dans le fait que certaines grandeurs sont plus faciles à mesurer dans la pratique que d'autres, et que dans certains cas il peut être plus simple d'effectuer certains calculs avec d'autres variables. La transformée de Legendre permet d'effectuer ce changement de variables sans perdre d'information :

Soit f une fonction de x, $y=f(x)$. On définit la variable conjuguée de x comme $p = \frac{df}{dx}$. La transformée de Legendre de f L_f est la fonction de p définie par $L_f(p) = y - p \cdot x = f(x) - \frac{df}{dx}(x) \cdot x$

En thermodynamique, pour des systèmes divariants (fonction de deux variables) on peut définir les transformées de Legendre suivantes : U(S, V)

$$\text{Enthalpie } H = U - \frac{dU}{dV} V = U + PV ; H(S, P) : dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$\text{Énergie libre } F = U - \frac{dU}{dS} S = U - TS ; F(T, V) : dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

$$\text{Enthalpie libre } G = U - \frac{dU}{dS} S - \frac{dU}{dV} V = H - TS ; G(T, P) : dG = -SdT + VdP$$

3.3 Coefficients calorimétriques et thermoélastiques (fluides)

Les expressions des paragraphes précédents sont l'expression des deux premiers principes de la thermodynamique. Indépendamment de ces principes, les fonctions thermodynamiques U, S, H, F et G sont naturellement fonction des variables thermodynamiques T, P, V, n, etc. Lorsqu'on définit l'apport de la variation de telle ou telle variable à une fonction donnée, cette variation doit être quantifiée toutes choses égales par ailleurs pour isoler son effet sur la fonction. On définit les coefficients calorimétriques et thermoélastiques comme les contributions des variables thermodynamiques aux fonctions lorsque toutes les autres variables sont fixées. En particulier, pour des systèmes divariants, ils sont définis pour une valeur constante de la deuxième variable indépendante :

Coefficients calorimétriques :

$$\text{Capacité calorifique à volume constant : } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

$$\text{Capacité calorifique à pression constante : } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{Rapport des capacités calorifiques : } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\text{Chaleurs latentes : } l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v, k = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Coefficients thermoélastiques :

$$\text{Coefficient de dilatation volumique : } \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{Coefficient relatif de pression : } \alpha_P = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

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

3.3.1 Relations entre coefficients :

Pour des dérivées partielles, on peut montrer la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1, \text{ ce qui se traduit ici par : } \alpha_V = P \alpha_P \kappa_T$$

$$\text{Relation de MAYER : } C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Relations coefficients calorimétriques-thermoélastiques :

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TP \alpha_P = T \frac{\alpha_V}{\kappa_T} \quad k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -TV \alpha_V$$

$$C_p - C_v = l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = TV \frac{\alpha_V^2}{\kappa_T} \quad C_v = TV \frac{\alpha_V^2}{(\gamma - 1) \kappa_T} \quad C_p = \gamma TV \frac{\alpha_V^2}{(\gamma - 1) \kappa_T}$$

4. Thermodynamique du gaz parfait

Le modèle de gaz parfait développé par une approche microscopique a permis d'aboutir à une loi d'état et à une propriété fondamentale, à savoir que l'énergie interne ne dépend que de la température pour un gaz parfait.

4.1 Expressions de l'énergie interne, entropie

$$U = \frac{3}{2}nk_B T + \text{cste}, \quad \text{On a alors les relations suivantes :}$$

$$\Delta U = n \left(\frac{3}{2} k_B \right) \Delta T = n c_v \Delta T = n_{\text{mol}} C_v \Delta T = m c_v \Delta T$$

$$H = U - \frac{dU}{dV} V, \text{ et pour un gaz parfait } \frac{dU}{dV} = 0, \text{ H étant néanmoins fonction de P,}$$

$$\Delta H = n_{\text{mol}} C_p \Delta T = m c_p \Delta T$$

Pour l'entropie d'une transformation réversible lorsque les forces de pression travaillent :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} \text{ (1}^{\text{er}} \text{ et 2}^{\text{ème}} \text{ principes) donc :}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_v dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R dV}{V} = n R \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = m r \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Alors, pour un gaz parfait la relation de Mayer donne :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R, \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{\gamma - 1},$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}, \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1,67 \text{ pour des gaz monoatomiques, } \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

pour des gaz diatomiques à molécules rigides

$$l = P, \quad k = -V, \quad \kappa_T = \frac{1}{P}, \quad \kappa_S = \frac{1}{\gamma P}$$

4.2 Transformations réversibles de gaz parfaits

Soit une transformation telle que $\delta Q = a dH$ (apport de chaleur proportionnel à l'enthalpie).

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP = \delta Q + VdP, \text{ donc } dH = \frac{VdP}{1-a} = \frac{nRT dP}{1-a} = n C_p dT$$

$$\text{en intégrant : } \frac{R}{1-a} \int \frac{dP}{P} = C_p \int \frac{dT}{T}, \text{ soit } \frac{\gamma - 1}{(1-a)\gamma} \ln \frac{P}{P_0} = \ln \frac{T}{T_0}.$$

$$\text{En posant } \frac{k-1}{k} = \frac{\gamma-1}{\gamma(1-a)}, \text{ on a } P^{1-k} T^k = \text{cste}, \text{ de même, } PV^k = \text{cste}.$$

On peut distinguer alors plusieurs cas de transformation :

1. $a = 0 \Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow k = \gamma$, adiabatique réversible (sans apport de chaleur)
2. $a = 1 \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow k = 0$, isobare réversible (à pression constante)
3. $a = \frac{1}{\gamma} \Rightarrow k = 0 \Rightarrow dV = 0$, isochore réversible (à volume constant)
4. $a \rightarrow \infty \Rightarrow \delta H = 0 \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow k = 1$, isotherme réversible (à température constante)

5. a et k quelconques, polytropique réversible (tout varie),
- $$dP < 0, dT > 0 \rightarrow k > \gamma$$
- $$dP < 0, dT < 0 \rightarrow k < \gamma$$
- $$dP > 0, dT > 0 \rightarrow k < \gamma'$$
- $$dP > 0, dT < 0 \rightarrow k > \gamma$$

Le travail reçu au cours de ces transformations est :

$$W = \int - PdV = \Delta U - Q = nC_v \Delta T - nC_p \Delta T = \frac{nR}{k-1} \Delta T$$

Variation d'entropie :

$$\Delta S = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = m \left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + r \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

pour une isotherme : $W = \int - PdV = - \int \frac{nRTdV}{V} = -nRT \ln \frac{V}{V_0}$, $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

pour une isobare : $W = \int - PdV = -P \int dV = -P(V - V_0)$

pour une adiabatique, $\Delta S = 0$

4.3 Mélanges idéaux de gaz parfaits

Le mélange idéal de gaz parfait est lui même un gaz parfait.

$$P(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2)RT$$

4.3.1 Fraction molaire

du gaz i : $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$

4.3.2 Pression partielle

du gaz i dans le mélange, $P_i = x_i \cdot P$, ($\sum_i P_i = P$, loi de Dalton)

4.3.3 Volume partiel

Volume du gaz i seul à P et T, $V_i = x_i \cdot V$, $PV_i = n_i RT$

4.3.4 Fraction massique

$$y_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

4.3.5 Masse molaire

$$M = \sum_i x_i M_i$$

5. Équilibre et stabilité des systèmes thermodynamiques

Le sens d'une évolution d'un système est déterminé par le deuxième principe selon lequel, pendant un temps dt , $dS = \delta S^r + \delta S^p$, $\delta S^p \geq 0$, $\delta S^r = \frac{\delta Q}{T}$. On a en écrivant le 1^{er} principe :

$$T\delta S^p = TdS - \delta Q = TdS - d(U + E_c + E_p) + \delta W \geq 0.$$

5.1 Potentiels thermodynamiques

Pour un système thermiquement isolé, la condition d'évolution réelle du système est :

$dS = \delta S^p \geq 0$. Le système est à l'équilibre si $dS=0$, $\left(\frac{dS}{dq}\right)_e = 0$. Cet équilibre est stable (tout

écart de la grandeur q se traduit par un retour à l'état d'équilibre) si $\left(\frac{d^2S}{dq^2}\right)_e < 0$. Cela

correspond à l'état où l'entropie du système est **maximum**.

5.1.1 Evolution à température et volume constants

Lorsque le volume est constant, $\delta W = 0$, $dS = \delta S^p + \frac{\delta Q}{T} = dS - \frac{dE}{T}$, soit

$\delta S^p = -\frac{d(E - TS)}{T}$ si T est constante. Comme $T > 0$, la condition d'évolution devient, $dF \leq 0$ si $E_c + E_p$ est constant.

5.1.2 Evolution à température et pression constantes

Lorsque la pression est constante, $dE = \delta Q - d(PV)$. Il en résulte que,

$\delta S^p = -\frac{d(E + PV - TS)}{T}$. Comme $T > 0$, la condition d'évolution devient, $dG \leq 0$ si $E_c + E_p$ est constant.

5.1.3 Exergie

On appelle exergie d'un système matériel en relation avec un milieu extérieur indicé 0, $E_w = E + P_0V - T_0S + \text{cste}$

La constante est en générale choisie de façon à ce que l'exergie soit nulle lorsque l'énergie, le volume et l'entropie du système sont égales à celles du milieu extérieur :

$$E_w = E - E_0 + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0)$$

L'exergie est une fonction d'état du système en relation avec le milieu extérieur.

Le travail reçu par le système peut être décomposé en deux termes, le travail de la force de pression extérieure $-P_0dV$, et le travail restant (utilisable par exemple pour mouvoir une machine) W_u . Au cours d'une transformation à la température T_0 , on a :

$$d(U + E_c + E_p) = dE = -P_0dV + \delta W_u + T_0d(S - S^p), \text{ ce qui donne :}$$

$dE_w + T_0dS^p = W_u$, or $\delta S^p \geq 0$, donc $dE_w \leq W_u$. Le travail que peut fournir le système à l'extérieur est $W_{f,u} = -W_u \leq -dE_w$. L'exergie quantifie donc le travail utile maximal que peut fournir un système (donc de l'énergie mécanique) à l'extérieur dans les conditions du milieu extérieur.

On peut définir l'exergie reçue et l'exergie produite : $\delta E_w^r = -W_{f,u}$, $\delta E_w^p = -T_0\delta S^p$, avec

$$dE_w = \delta E_w^r + \delta E_w^p$$

5.2 Stabilité

Comme on a vu la stabilité de l'équilibre thermodynamique d'un système dépendant de la variable q , s'écrit : $\left(\frac{d^2S}{dq^2}\right)_e < 0$

5.2.1 stabilité thermique

Pour un deux systèmes 1 et 2 en contact thermique, sans échange de travail et isolés de l'extérieur l'équilibre thermique est atteint lorsque $T_1 = T_2$. L'entropie totale du système est $S = S_1 + S_2$, son énergie interne est $U = U_1 + U_2$ (comme le système total est isolé $dU=0$, $dU_1 = -dU_2$). On a,

$$\begin{aligned} \frac{d^2S}{dU_1^2} &= \frac{d}{dU_1} \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{d}{dU_1} \left(-\frac{dS_2}{dU_2}\right) = \frac{d}{dU_1} \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{d}{dU_2} \frac{dS_2}{dU_2} \\ &= \frac{d}{dU_1} \frac{1}{T_1} + \frac{d}{dU_2} \frac{1}{T_2} = -\frac{1}{T_1^2} \left(\frac{1}{C_{v,1}} + \frac{1}{C_{v,2}}\right) \end{aligned}$$

, négatif selon les valeurs des capacités calorifiques.

6. Systèmes ouverts

Dans le cas de systèmes thermodynamiques échangeant outre de la chaleur et du travail avec l'extérieur, de la masse, il est nécessaire de prendre en compte les modifications énergétiques et entropiques dues à l'apport de masse. On appelle système fermé un système n'échangeant pas de masse avec l'extérieur, par opposition à un système ouvert.

6.1 Principes en système ouvert

Soit un système thermodynamique occupant à l'instant t un volume V , et recevant à travers une surface d'entrée S_e une masse de l'extérieur δm_e pendant un temps dt . Pendant ce temps il perd une masse δm_s par une surface S_s . L'énergie totale du système est E , tandis qu'à l'entrée et à la sortie du système, la densité massique d'énergie est e_e et e_s . Pendant dt la variation de masse du système est : $dM = \delta m_e - \delta m_s$. Le bilan d'énergie du système est : $dE = \delta W + \delta Q + e_e \delta m_e - e_s \delta m_s$, que l'on peut écrire comme : $dE + [e \delta m]_e^s = \delta W + \delta Q$

On peut distinguer dans le travail reçu, celui des forces de pression du reste, travail utile pour autre chose que le transvasement de la masse dans le système. Le travail des forces de pression à l'entrée est : $-P_e dV_e = -P_e v_e \delta m_e$. Le travail des forces de pression reçu par le système entre l'entrée et la sortie est : $P_e v_e \delta m_e - P_s v_s \delta m_s$. Le travail de la force de pression extérieure est : $-P_0 dV$, d'où le bilan d'énergie, $dE + [(e + pv) \delta m]_e^s = \delta W_u - P_0 dV + \delta Q$, ce qui s'écrit aussi :

$$\boxed{dE + [(e_c + e_p + h) \delta m]_e^s = \delta W_u - P_0 dV + \delta Q}, \text{ en termes de puissance,}$$

$$\frac{dE}{dt} + [q_m (e_c + e_p + h)]_e^s = P_u - P_0 \frac{dV}{dt} + P_{th}$$

Si s est l'entropie massique et T_0 la température uniforme à la frontière du système, le bilan d'entropie du système peut s'écrire de la même façon : $dS + [s \delta m]_e^s = \delta S^p + \frac{\delta Q}{T_0}$

Pour l'exergie on a ainsi :
$$dE_w + \left[(e_c + e_p + h - T_0 s) \delta m \right]_c^s = \delta W_u - T_0 \delta S^p$$

6.2 Potentiel chimique

Pour un système ouvert il peut y avoir variation du nombre de particules, dont dépendent toutes les fonctions d'état du système. On peut définir le potentiel chimique comme :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}, \text{ Energie nécessaire pour faire varier le}$$

nombre de particules d'une unité :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \mu dN & dF &= -SdT - PdV + \mu dN \\ dH &= TdS + VdP + \mu dN & dG &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned}$$

6.2.1 Expression pour un gaz parfait

dG étant une différentielle totale, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial v}{\partial n} \right)_{T,P} = \frac{RT}{P}$ pour un gaz parfait.

$$\text{Alors, à } T \text{ constante, } \mu(T, P_2) = \mu(T, P_1) + \int_1^2 \frac{RT}{P} dP = \mu(T, P_1) + RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{pour un mélange, } \mu_i(T, P_2) = \mu_i(T, P_1) + \int_1^2 \frac{RT}{P} dP = \mu_i(T, P_1) + RT \ln \frac{P_{2i}}{P_1}$$

6.2.2 Expression pour des solides et liquides

On généralise l'expression précédente en utilisant l'activité a_i : $\mu(T, P_2) = \mu(T, P_1) + RT \ln a_i$

Pour un soluté : $a_i = \frac{[X_i]}{C_0}$, avec $C_0 = 1 \text{ mol/l}$

Pour un gaz i dans un mélange : $a_i = \frac{P_i}{P_0}$, avec $P_0 = 1 \text{ Pa}$

Pour un solide : $a_i = 1$

Pour un solvant : $a_i = 1$

6.3 Bilans locaux

Considérons un volume élémentaire dans un fluide délimité par la surface S pendant un temps dt . L'énergie reçue par V en fonction du courant d'énergie J_e est :

$$\delta E^r = - dt \int_V \text{div}(J_e) dV$$

Le volume dV échange de la masse à travers S lorsque la vitesse relative de la masse à l'extérieur et à l'intérieur est v . La masse reçue par V est :

$$\delta E^{cv} - dt \int_S \rho ev dS = - dt \int_V \text{div}(\rho ev) dV$$

Le bilan d'énergie s'écrit : $dE = \delta E^r + \delta E^{cv} = d \int_V \rho e dV = - dt \int_V (\text{div}(\rho ev) + \text{div}(J_e)) dV$,

$$\text{localement : } \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \text{div}(\rho ev) + \text{div}(J_e) = 0$$

De même pour l'entropie :

$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \text{div}(\rho sv) + \text{div}(J_s) = \sigma_s$, σ_s étant le taux de production volumique d'entropie par unité de temps (>0).

6.4 Transformations réversibles des gaz parfaits en système ouvert

En régime stationnaire lorsque les parois du système sont indéformables ($dV=0$), le premier principe s'écrit pour des grandeurs massiques en négligeant les variations d'énergie cinétique et potentielle : $[h]_e^s = \delta w_u + \delta q$. Or $dh=du+d(pv)=vdp+dq$, donc :

$$w_u = \Delta h - q = \int_e^s v dp$$

si on ne néglige pas énergie cinétique et potentielle on appelle travail de transvasement,

$$w_t = \int_e^s v dp = w_u + [e_c + e_p]_e^s$$

Pour une transformation polytropique de gaz parfait, $w_t = \int_e^s v dp = \frac{kr}{k-1} \Delta T$

Pour une transformation isotherme, $w_t = \int_e^s v dp = rT \ln \frac{P_2}{P_1}$

Pour une transformation adiabatique, $w_t = \int_e^s v dp = \frac{\gamma r}{\gamma - 1} \Delta T = \Delta h$

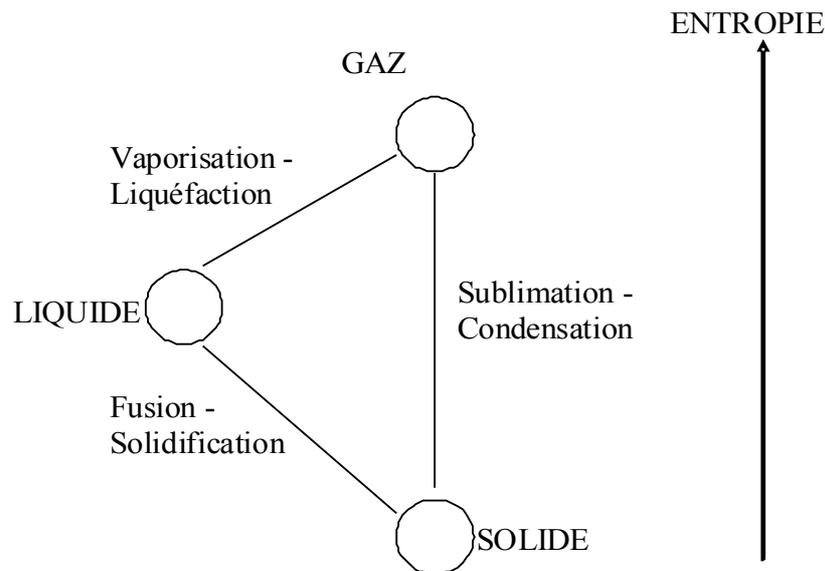
6.5 Applications

6.5.1 Théorème de Bernouilli

6.5.2 Tuyères

7. Changement d'état du corps pur

L'expérience montre qu'un corps ne subsiste pas dans le même état physique pour toutes les conditions de pression et température. A pression constante, lorsqu'on élève continûment la température d'un solide, celui fond puis le liquide résultant se vaporise. Les molécules constituant le corps, sont de plus en plus agitées par augmentation de leur énergie cinétique et vont jusqu'à rompre les liens qui les unissent partiellement (liquide) ou totalement (gaz). Sous une même phase solide ou liquide, les molécules peuvent être organisées de façon différente, chacune de ces organisations constitue aussi une phase.



7.1 Diagrammes, courbes limites

Diagramme tridimensionnel - Projections

Les diagrammes thermodynamiques représentent les courbes iso-valeurs des grandeurs ou fonctions thermodynamiques d'un kilogramme de corps pur en fonction des variables thermodynamiques. Différentes phases peuvent figurer dans un même diagramme. Ils sont le résultat d'un grand nombre de mesures expérimentales menées dans des conditions d'essais déterminées.

7.2 Point triple, point critique, pression saturante

Dans certaines conditions de pression et température, certains corps peuvent exister sous trois phases. Ces conditions sont appelées point triple.

Les phases gazeuses et liquides d'un corps coexistent dans une zone des diagrammes comprise entre la courbe de saturation et la courbe d'ébullition. Ces courbes se rejoignent en un point appelé point critique à partir duquel toute augmentation de température fait passer le corps dans un état dit fluide où l'on ne distingue plus gaz et liquide, les propriétés du corps varient de façon continue, contrairement au passage des courbes d'ébullition ou saturation où l'apparition d'une bulle de vapeur ou d'une goutte d'eau font varier de façon brutale certaines propriétés du corps et chaque phase est bien distincte.

A une température donnée, si l'on augmente la pression d'un gaz en se rapprochant de la courbe de saturation, la première goutte liquide apparaît à une pression dite de saturation (sur la courbe de saturation), liquide et gaz subsistent alors à une pression constante égale à la pression de saturation.

7.3 Equilibre d'un corps pur sous deux phases

Soit une masse m d'un corps pur en équilibre sous deux phases 1 et 2 subissant une transformation adiabatique isotherme et isobare n'échangeant avec l'extérieur que le travail des forces de pression. L'enthalpie libre totale est :

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2 = m_1 g_1 + (1 - m_1) g_2.$$

En introduisant la fraction massique (ou molaire puisque c'est un corps pur), l'enthalpie libre massique est : $g(T, P, x) = x(g_1 - g_2) + g_2$. A l'équilibre, $\frac{dg}{dx} = 0$, donc $g_1 = g_2$. Comme l'enthalpie libre de chaque phase est ici une fonction de P et T uniquement, cette égalité définit une relation $P=f(T)$ à l'équilibre. Il en résulte que toute évolution isotherme est isobare et réciproquement pour tout corps pur en équilibre sous deux phases.

7.3.1 Transitions de première espèce

Ce sont des changements de phase au cours desquels g est continue mais pas ses dérivées premières.

7.3.2 Chaleur latente ou enthalpie de transition

La chaleur latente ou enthalpie massique de transition est la chaleur à fournir pour réaliser de façon réversible à température et pression constantes la transition de phase d'une unité de masse.

$$I_{12} = \int \delta Q_p = \int dU + PdV = \int dU + d(PV) = \int dH = \Delta h_{12} = T \Delta S_{12}$$

Lorsque la transition de phase conduit à une augmentation de l'entropie, les chaleurs latentes de transition sont positives (fusion, vaporisation, sublimation).

Pour un corps en équilibre sous deux phases, $g_1 = g_2$. Pour une transformation infinitésimale de cet équilibre on peut écrire : $g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2$. On en déduit, $dg_1 = dg_2$.

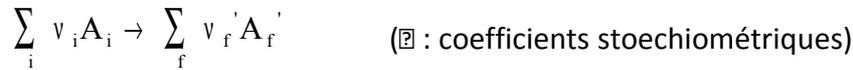
D'où $\left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P dT$, si v est le volume massique,

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T, \quad \frac{dP_{12}}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad \text{d'où : } \Delta h_{12} = T(v_1 - v_2) \frac{dP_{12}}{dT} \text{ (Clapeyron).}$$

8. Thermochimie

8.1 Réaction chimique

Une réaction chimique est un processus qui transforme des corps dans un état d'équilibre appelés réactifs en des corps différents dans un autre état d'équilibre appelés produits. Schématiquement :



8.1.1 Avancement

On appelle avancement de la réaction : $d\xi = \frac{dn'_f}{\nu'_f} = -\frac{dn_i}{\nu_i}$ (n : nombre de moles)

8.1.2 Vitesse de réaction

On appelle vitesse de réaction : $v = \frac{d\xi}{dt}$

Si au cours de la réaction il n'y a pas d'apport extérieur de masse, celle-ci se conserve entre les réactifs et les produits : $\delta M = \sum_{k=i,f} M_k dn_k = \sum_{k=i,f} M_k \nu_k d\xi = 0$. Si il y a réaction $d\xi \neq 0$,

alors $\sum_{k=i,f} M_k \nu_k = 0$ (M : masse molaire).

8.1.3 Affinité

La variation d'enthalpie libre de la réaction, à température et pression constantes est :

$$dG = \sum_{k=i,f} \mu_k dn_k = \sum_{k=i,f} \mu_k \nu_k d\xi = -A d\xi, \text{ avec l'affinité : } A = -\sum_{k=i,f} \mu_k \nu_k = \sum_i \mu_i \nu_i - \sum_f \mu'_f \nu'_f$$

8.1.4 Equilibre chimique - sens d'évolution

D'après le deuxième principe, pour une transformation à **pression et température constantes** d'un système isolé, la condition d'évolution est $dG < 0$. La réaction chimique a donc lieu dans le sens prévue par la flèche (sens 1) si :

$$\sum_i \mu_i \nu_i > \sum_f \mu'_f \nu'_f, \text{ elle a lieu dans le sens inverse si :}$$

$$\sum_i \mu_i \nu_i < \sum_f \mu'_f \nu'_f$$

Lorsque $\sum_i \mu_i \nu_i = \sum_f \mu'_f \nu'_f$, il y a équilibre chimique ($dG=0$).

8.2 Loi d'action de masse

On sait que $\mu(T, P_2) = \mu(T, P_1) + RT \ln a_i$ à Température constante.

A l'équilibre donc, si 0 désigne un état de référence connu,

$$\sum_i \mu_i^0(T) \nu_i + \sum_i \nu_i RT \ln a_i = \sum_f \mu'_f{}^0(T) \nu'_f + \sum_f \nu_f RT \ln a_f$$

$$\text{or } \Delta G^0 = \sum_k \mu'_k \nu'_k - \sum_k \mu_k \nu_k, \text{ donc } 0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod (a'_k)^{\nu'_k}}{\prod (a_i)^{\nu_i}}$$

On pose $K(T) = \frac{\prod (a'_k)^{\nu'_k}}{\prod (a_i)^{\nu_i}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$: constante de la réaction.

8.3 Thermodynamique de la réaction

La réaction est schématisée par la relation : $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_f \nu_f' A_f'$

8.3.1 Chaleur de réaction

Lorsque la réaction a lieu à volume constant en système fermé, l'énergie interne du système comprenant les réactifs et les produits peut varier. On appelle chaleur de réaction $Q = \Delta U$ entre le début et la fin de la réaction à Volume constant.

Lorsque la réaction a lieu à pression constante, la chaleur de réaction est : $Q = \Delta H$

Quand on amène un système contenant des gaz parfaits (V, P, T, n_1) par deux transformations, une à V constant et une autre à P constant vers les états respectifs (V, P_2, T, n_2) et (V_3, P, T, n_3) à même température et même composition chimique, on a les relations suivantes :

$$H_2 = U_2 + P_2 V$$

$$H_3 = U_3 + P V_3$$

or

$$P_2 V = n_2 RT$$

$$P V_3 = n_3 RT$$

donc

$$\Delta H = \Delta U + (n_3 - n_2) RT$$

Pour les composés liquides et solides les transformations à P ou V constants sont équivalentes puisque P est indépendant de V , alors $\Delta H = \Delta U$.

Dans le cas général : $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT$

8.3.2 Enthalpie de réaction

L'enthalpie de réaction $\Delta H_r^T(T, P)$ est la variation d'enthalpie du système réactifs+produits lorsque la réaction s'effectue selon le schéma de réaction et que les produits sont revenus à la température et pression initiales des réactifs.

8.3.3 Enthalpie standard

Si l'enthalpie de réaction est mesurée à la pression de référence $p=1\text{bar}$, on l'appelle enthalpie standard $\Delta H^0(T)$

8.3.4 Enthalpie de formation

On appelle enthalpie de formation $(\Delta H_f^T)_i(T, P)$ du corps pur i l'enthalpie de la réaction qui conduit à la formation du corps pur i à partir de corps simples.

8.3.5 Variation des chaleurs de réaction avec la température

Réaction à Volume constant

$$\left. \begin{aligned} \Delta U_r^T &= U_f^T - U_i^T = Q_v^T \\ \Delta U_r^{T+dT} &= U_f^{T+dT} - U_i^{T+dT} = Q_v^{T+dT} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Delta U_r}{\partial T} = \sum_f \nu_f \frac{\partial U_f}{\partial T} - \sum_i \nu_i \frac{\partial U_i}{\partial T} = \sum_f \nu_f (C_v)_f - \sum_i \nu_i (C_v)_i$$

Réaction à Pression constante

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_r^T &= H_f^T - H_i^T = Q_p^T \\ \Delta H_r^{T+dT} &= H_f^{T+dT} - H_i^{T+dT} = Q_p^{T+dT} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} = \sum_f \nu_f \frac{\partial H_f}{\partial T} - \sum_i \nu_i \frac{\partial H_i}{\partial T} = \sum_f \nu_f (C_p)_f - \sum_i \nu_i (C_p)_i$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^T = \Delta H_r^{T_0} + \int_{T_0}^T \left(\sum_f \nu_f (C_p)_f - \sum_i \nu_i (C_p)_i \right) dT$$

$$\text{avec } \Delta H_r^{T_0} = \sum_f \nu_f (\Delta H_F^{T_0})_f - \sum_i \nu_i (\Delta H_F^{T_0})_i$$

Enthalpie Sensible :

$$(H_s^T)_i = \int_{T_0}^T (C_p)_i dT$$

Enthalpie Totale :

$$(H_t^T)_i = (\Delta H_F^{T_0})_i + (H_s^T)_i$$

8.3.6 Variation de la constante de réaction avec la température

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_r}{RT} = - \frac{1}{RT} (\Delta H_r - T \Delta S_r)$$

à P constante :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \ln K_p &= \frac{\Delta H_r}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d}{dT} \Delta H_r + \frac{1}{R} \frac{d}{dT} \Delta S_r \\ &= \frac{\Delta H_r}{RT^2} - \frac{1}{RT} (\Delta C_p)_r + \frac{1}{RT} (\Delta C_p)_r \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \ln K_p = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

Si l'on connaît l'enthalpie de réaction à une température donnée il est possible de la calculer pour la réaction ayant lieu à une autre température.

8.3.7 Réactions particulières

Potentiel d'ionisation : $\Delta_r H(T,P)$ de la réaction $X_g \rightarrow X_g^+ + e^-$

Electro-affinité : $\Delta_r H(T,P)$ de la réaction $X + e^- \rightarrow X^-$

Energie de liaison de la molécule AB : $\Delta_r H(T,P)$ de la réaction $A_g + B_g \rightarrow AB_g$

Pouvoir Calorifique : $\Delta_r H(T,P)$ de la réaction de combustion $XH_n + O_2 \rightarrow XO_2 + H_2O$

9. Machines thermiques

Une machine thermique est le lieu où un système thermodynamique (en général des fluides) échange de la masse, du travail ou de la chaleur avec l'extérieur pour transformer les corps constituant le système ou fournir de la chaleur ou du travail à l'extérieur. Lorsque cette machine fournit un travail à l'extérieur, elle est appelée moteur. Les machines ne sont pas des systèmes isolés, elle sont en contact avec des systèmes extérieurs leur fournissant en général de la chaleur. Ces systèmes sont alors appelés sources thermiques, leurs températures sont plus d'une part plus faibles que la température moyenne de la machine (source froides) et d'autre part plus élevées (sources chaudes).

9.1 Cycles thermodynamiques

Un cycle thermodynamique est une succession de transformations qui amènent un système thermodynamique d'un état initial, à différents états intermédiaires, pour aboutir à un état final qui est identique à l'état initial. Le système thermodynamique subit différentes transformations mais fini dans le même état qu'avant ces transformations. Il est important de considérer néanmoins que le système peut échanger des particules avec l'extérieur et que ce ne sont pas toujours les mêmes molécules qui sont ramenées à l'état initial, bien que le système, ensemble de molécules, puisse être considéré - lui - comme identique. Pour une évolution cyclique, le système revient au bout d'un cycle au même état que le cycle précédent, toute fonction d'état est donc égale à l'état initial et final, leurs variations au bout d'un cycle sont nulles.

9.2 Rendements, efficacité

Pour obtenir d'une machine thermique du travail ou de la chaleur il est nécessaire de lui fournir de la chaleur ou du travail. Cette conversion énergétique se fait avec plus ou moins de pertes ; l'énergie introduite sous forme de travail ou de chaleur est supérieure à l'énergie récupérée sous sa forme convertie. Ces pertes sont minimales lorsque le rendement ou l'efficacité sont maximaux et maximales dans le cas contraire. Une bonne machine thermique effectue la conversion avec le minimum de pertes, donc avec le rendement maximal. On définit le rendement comme le rapport de l'énergie que fournit la machine sur celle qu'il faut lui fournir pour effectuer un cycle.

9.3 Classifications

9.4 Enoncés historiques du deuxième principe

9.4.1 Clausius

La chaleur passe spontanément d'un corps chaud à un corps froid (l'inverse ne peut pas se produire instantanément).

Pour un système isolé constitué de 2 corps de température différente en contact thermique on a, si $T_1 > T_2$, $dU = 0 = dU_1 + dU_2 = \delta Q_1 + \delta Q_2$ et

$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = dS^p > 0$, donc $\delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \Rightarrow \delta Q_1 < 0$: Le corps froid

reçoit une chaleur positive, le corps chaud reçoit une chaleur négative (il perd de la chaleur).

9.4.2 Thomson

Un système en contact avec une seule source thermique ne peut au cours d'un cycle que recevoir du travail et fournir de la chaleur (il ne peut pas fournir du travail).

Pour une évolution cyclique, le système revient au cours d'un cycle au même état que le cycle précédent, toute fonction d'état est donc égale à l'état initial et final. En particulier :

$\Delta E = 0 = W + Q$ et $\Delta S = 0 = \frac{Q}{T_s} + S^p$ où T_s est la température de la source. $T_s > 0$ donc $Q < 0$ et $W > 0$ puisque $S^p > 0$. Le système reçoit un travail positif (il ne fournit pas) et reçoit une chaleur négative (il en fournit).

9.4.3 Carnot

Le rendement d'un moteur ditherme réversible est au plus égale à un moins le rapport des températures de la source froide sur la source chaude.

Pour un moteur ditherme (sources f et c), au cours d'un cycle $W < 0$, $Q_f < 0$ et $Q_c < 0$. Le rendement est le rapport : $\eta_m = \frac{-W}{Q}$. Or pour un cycle $\Delta E = 0 = W + Q_c + Q_f$ et

$$\Delta S = 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S^p, \text{ donc } \eta_m = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S^p}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

9.5 Cycle de Carnot

9.6 Cycle de Joule (moteur)

9.7 Cycle de Rankine inversé (frigo)

9.8 Utilisation pratique des diagrammes