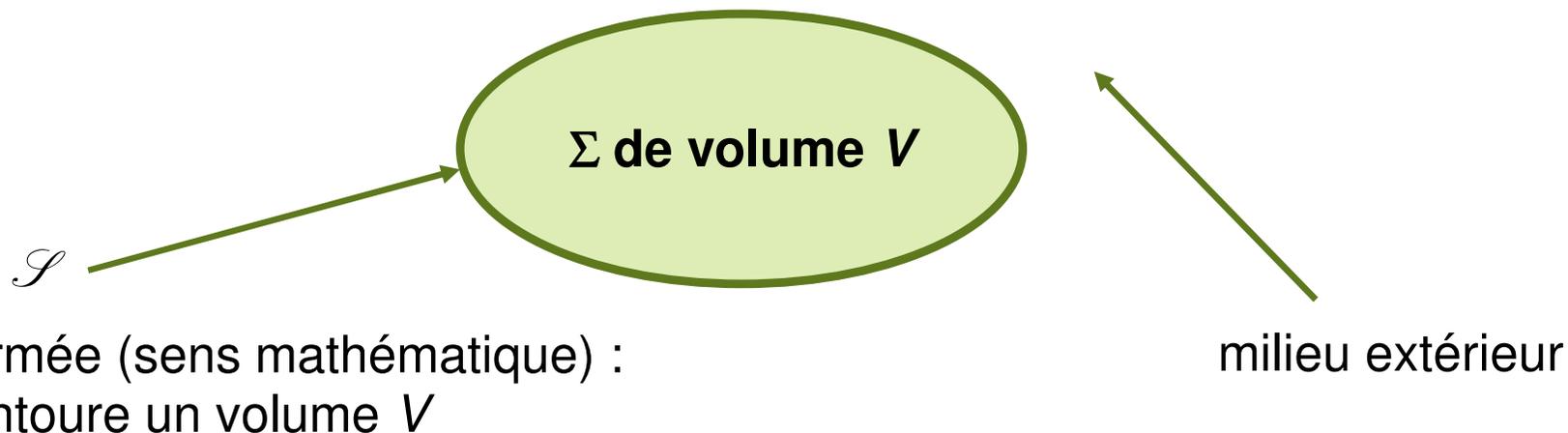


THERMODYNAMIQUE : RÉVISIONS

1. SYSTÈME THERMODYNAMIQUE

1.1 État d'un système thermodynamique

Σ système macroscopique contient $N > 10^{23}$ « molécules » (atomes, ions, ...)



Σ est **fermé** s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur à travers \mathcal{S}
sinon Σ est **ouvert**

Σ est **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur à travers \mathcal{S}

micro-état de Σ : donnée de la position et du vecteur vitesse des molécules, nécessite un nombre $\gggggg > 1$ de paramètres !

macro-état de Σ : donnée de quelques paramètres : **paramètres d'état** (pression, température, volume, énergie...), permet une étude macroscopique

paramètres d'état **extensifs** x : proportionnels au volume V de matière homogène (masse, énergie...)

paramètres d'état **intensifs** X : indépendants de V (pression, température, tout rapport de grandeurs extensives comme la masse volumique).



la *théorie cinétique des gaz parfaits* permet de relier les paramètres d'état ($pV = nRT$)

le plus souvent, les relations entre paramètres d'état sont issues de l'expérience (relations phénoménologiques appelées *équations d'état*).

$$Y(x, X, \dots)$$

paramètres d'état nécessaires pour décrire l'état du système

tout autre paramètre d'état Y est une fonction de ces paramètres x, X, \dots : *fonction d'état*

l'état d'un système est défini lorsque ce dernier est à l'équilibre thermodynamique :

à l'équilibre thermodynamique, les paramètres d'état sont indépendants du temps, et les paramètres d'état intensifs sont uniformes

1.2 Bilan différentiel d'une grandeur extensive

$$\Delta x = x(t_2) - x(t_1) = x^r + x^p$$

variation de la grandeur extensive x du système Σ entre les instants t_1 et t_2

grandeur produite entre t_1 et t_2 , > 0 s'il y a production, < 0 s'il y a destruction

grandeur reçue par Σ de la part du milieu extérieur entre t_1 et t_2 , > 0 si Σ reçoit, < 0 si Σ cède

Pour une transformation *élémentaire* entre deux instants infiniment proches t et $t + dt$:

$$dx = x(t + dt) - x(t) = \delta x^r + \delta x^p$$

grandeur produite entre t et $t + dt$
(forme différentielle)

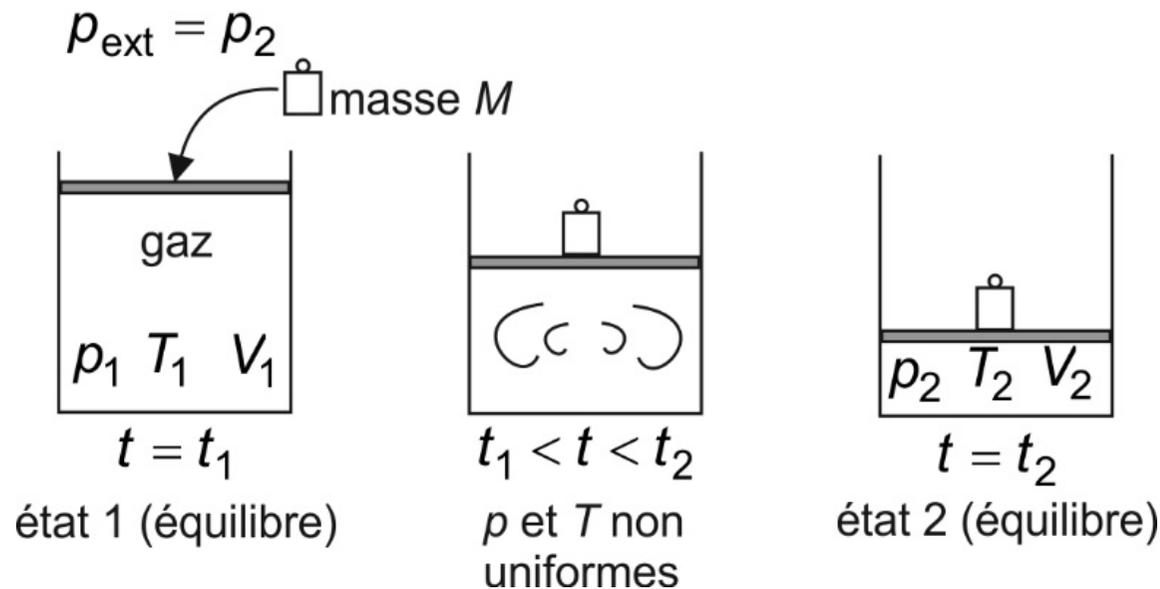
grandeur reçue entre t et $t + dt$
(forme différentielle)

variation de x entre t et $t + dt$
(différentielle)

Certaines grandeurs extensives sont **conservatives** (masse, charge, énergie totale) : $\delta x^p = 0$

1.3 Transformations réversibles / irréversibles

- premier exemple

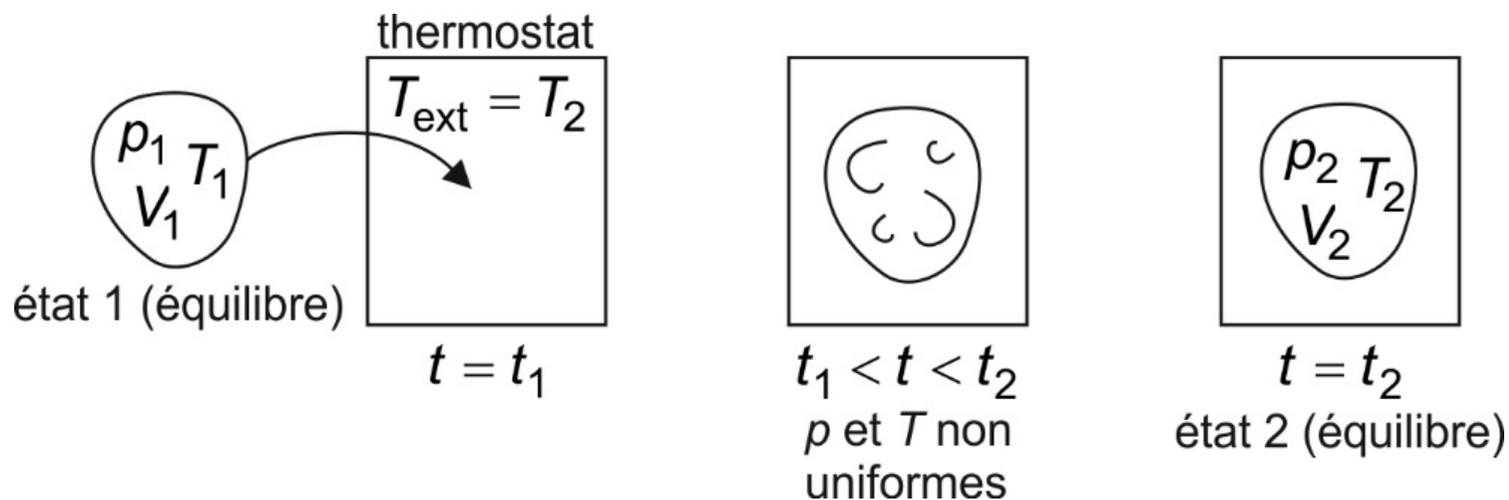


équilibre initial rompu en posant une masse M sur le piston (ce qui revient à imposer $p_{\text{ext}} = p_2 \neq p_1$)

lors de la transformation, p et T non uniformes, et fluctuent d'autant plus que M est importante (grande différence $p_2 - p_1$).

on ne peut pas représenter l'évolution du gaz sur un diagramme (p, V) ou (p, T) ; seuls les états *d'équilibre* sont représentables par des points sur ces diagrammes.

● deuxième exemple



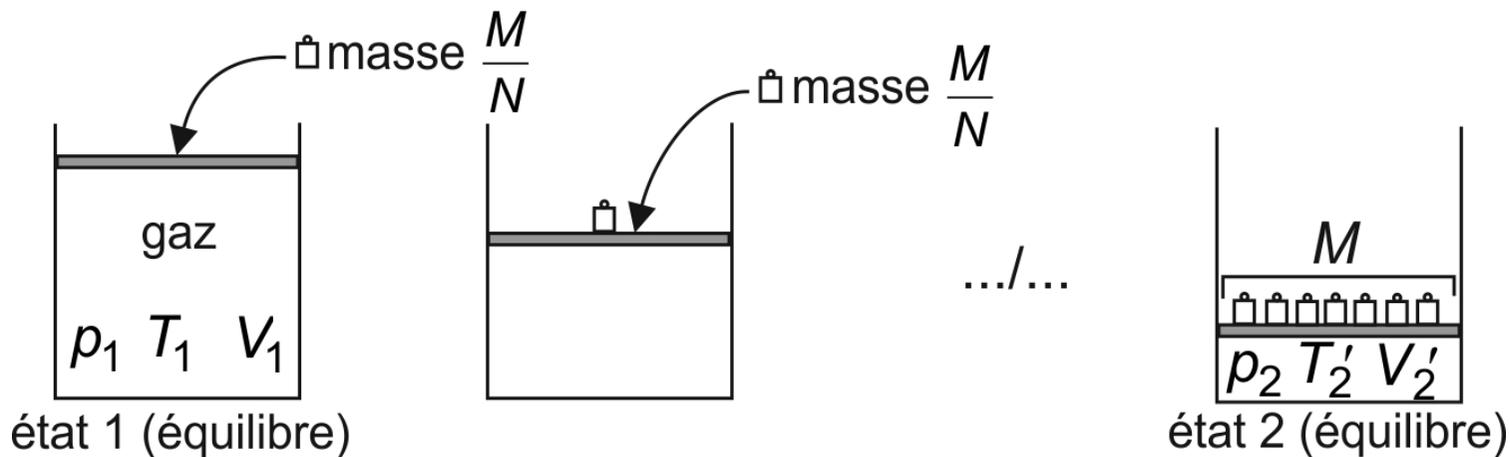
équilibre initial rompu en plaçant le système dans un thermostat à $T_{\text{ext}} = T_2 \neq T_1$)

lors de la transformation, p et T non uniformes, et fluctuent d'autant plus que M est importante (grande différence $T_2 - T_1$).

on ne peut pas représenter l'évolution du gaz sur un diagramme (p, V) ou (p, T) ; seuls les états *d'équilibre* sont représentables par des points sur ces diagrammes.

Transformations quasi-statiques

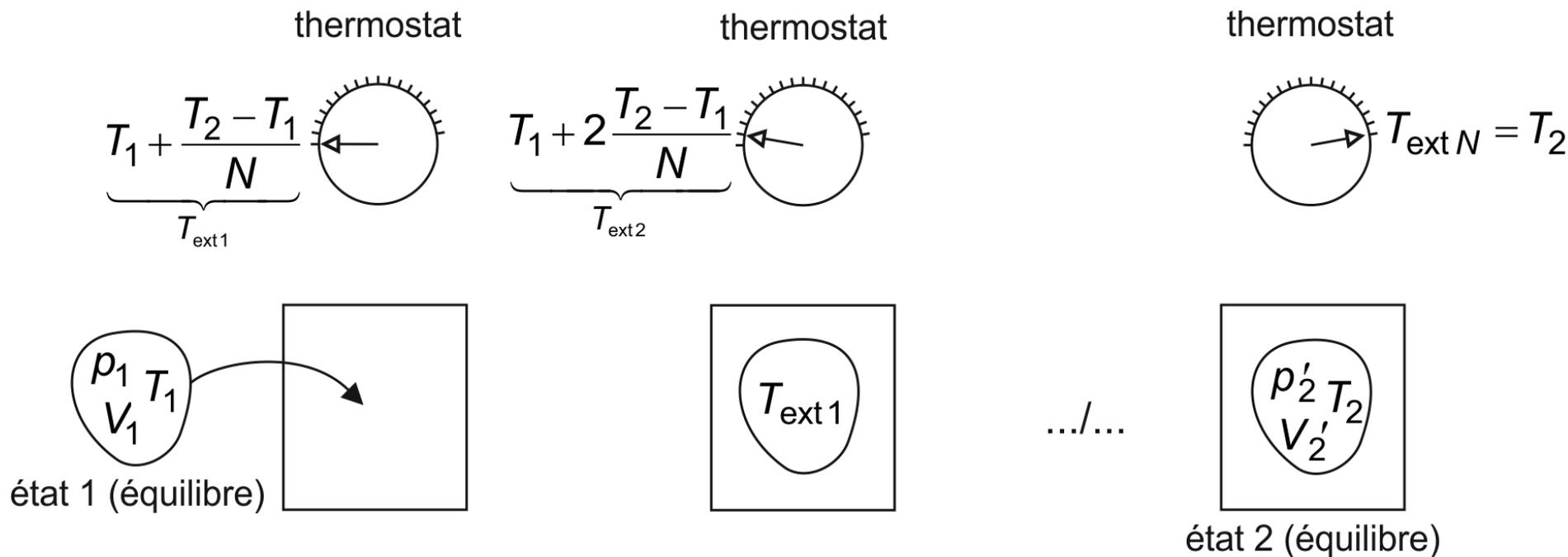
- premier exemple



on attend l'équilibre intermédiaire avant de rajouter une petite masse

$N + 1$ états d'équilibre pour lesquels la pression est imposée par le milieu extérieur.
 À la fin $p = p_2$ mais *a priori* $T'_2 \neq T_2$ et $V'_2 \neq V_2$

• deuxième exemple



on attend l'équilibre intermédiaire avant de changer la température du thermostat

$N + 1$ états d'équilibre pour lesquels la température est imposée par le milieu extérieur. À la fin $T = T_2$ mais *a priori* $p'_2 \neq p_2$ et $V'_2 \neq V_2$

dans les deux cas, on peut placer $N + 1$ points, correspondant à la transformation subie par le système étudié, sur un diagramme (p, V) ou (p, T) .

dans la limite théorique où $N \rightarrow \infty$, le système est alors constamment en équilibre mécanique (à tout instant $p = p_{\text{ext}}$ s'il existe des parois mobiles) et thermique (à tout instant $T = T_{\text{ext}}$, s'il existe des parois diathermanes : non calorifugées).

On peut parler de sa pression p et de sa température T puisque ces grandeurs sont homogènes.

dans le cas $N \rightarrow \infty$, si l'on inverse les contraintes externes (p_{ext} passe de p_2 à p_1 , ou T_{ext} passe de T_2 à T_1 , le système repasse exactement par les mêmes états que lors de la transformation directe. On dit dans ce cas que la transformation est *réversible*

Un système subit une transformation réversible s'il est constamment en équilibre thermodynamique :

$$\Rightarrow \begin{cases} p = p_{\text{ext}} & \text{en présence de parois mobiles} \\ T = T_{\text{ext}} & \text{en présence de parois diathermanes} \end{cases}$$

1.4 Réversibilité / irréversibilité en Physique

point matériel M soumis à des actions connues, avec C.I. :
$$\begin{cases} \overrightarrow{OM}(t=0) \\ \vec{v}(t=0) \end{cases}$$

\Rightarrow il décrit une trajectoire entièrement déterminée et à $t = t_0$:
$$\begin{cases} \overrightarrow{OM}(t=t_0) = \overrightarrow{OM}_0 \\ \vec{v}(t=t_0) = \vec{v}_0 \end{cases}$$

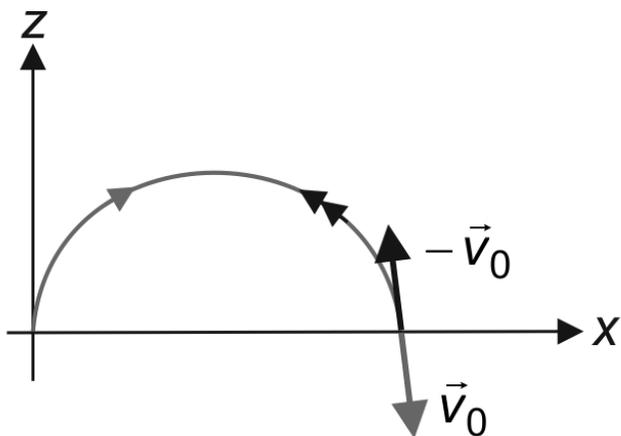
si à $t = t_0$ on inverse le vecteur vitesse :
$$\begin{cases} \overrightarrow{OM}(t=t_0^+) = \overrightarrow{OM}_0 \\ \vec{v}(t=t_0^+) = -\vec{v}_0 \end{cases}$$

\Rightarrow nouvelle trajectoire. Deux cas :

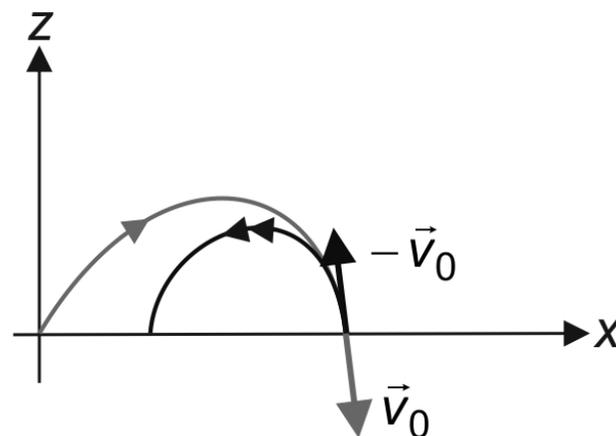
>>> la nouvelle trajectoire est confondue avec celle pour $0 \leq t \leq t_0$: mouvement **réversible**. Les équations sont alors invariantes par le changement $t \rightarrow -t$

exemple : mouvement sans frottement dans le champ de pesanteur $\frac{d^2 \overrightarrow{OM}}{dt^2} = \vec{g}$

oscillateur harmonique $\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0$



trajectoire d'une particule dans un champ de pesanteur : mouvement réversible



trajectoire d'une particule dans un champ de pesanteur avec frottements : mouvement irréversible

>>> la nouvelle trajectoire n'est pas confondue avec celle pour $0 \leq t \leq t_0$: mouvement **irréversible**.

Les équations sont alors modifiées par le changement $t \rightarrow -t$

exemple : mouvement avec frottement linéaire dans le champ de pesanteur

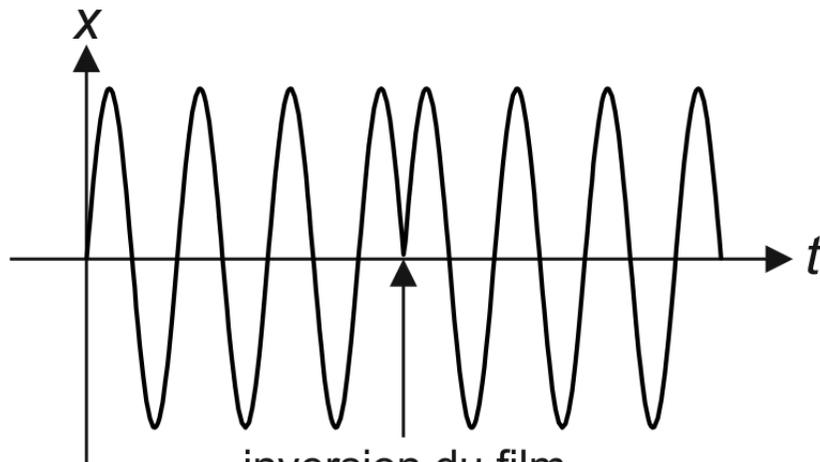
$$\frac{d^2 \overrightarrow{OM}}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d \overrightarrow{OM}}{dt} = \vec{g}$$

oscillateur harmonique amorti $\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0$

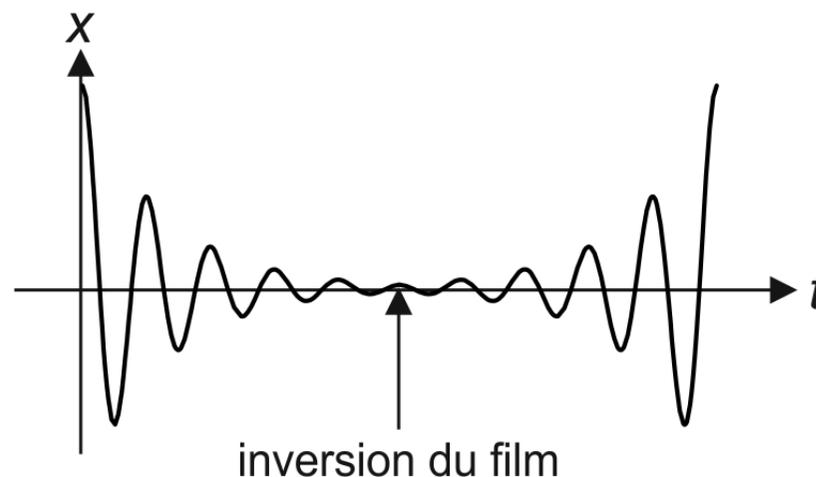
oscillateur harmonique amorti : le film passé à l'envers ($t \rightarrow -t$) correspond à un mouvement amplifié dont l'équation est :

$$\frac{d^2x}{dt^2} - \frac{\omega_0}{Q} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0$$

un tel mouvement ne peut être obtenu avec les mêmes interactions, c'est-à-dire sans l'intervention d'un opérateur qui fournisse de l'énergie au système



oscillateur harmonique: mouvement réversible, le film passé à l'envers correspond à un mouvement réel



oscillateur harmonique amorti : mouvement irréversible, le film passé à l'envers ne correspond pas à un mouvement réel

2. LE PREMIER PRINCIPE POUR UN SYSTÈME FERMÉ

2.1 Grandeurs énergétiques

on note $E = E_c + E_p$ l'énergie totale d'un système fermé Σ , somme de l'énergie cinétique de ses constituants dans le référentiel galiléen d'étude \mathcal{R} , et de son énergie potentielle

$$E_c = E_c^{\text{mac}} + E_c^*$$

macroscopique, due au mouvement d'ensemble des molécules de Σ

due à l'agitation thermique, existe même si Σ est au repos dans \mathcal{R}

$$E_p = E_p^{\text{ext}} + E_p^{\text{int}}$$

due aux actions du milieu extérieur sur Σ

due aux actions entre particules de Σ

$E_m = E_c^{\text{mac}} + E_p^{\text{ext}}$ est l'énergie mécanique de Σ (telle qu'elle est définie en mécanique pour un système macroscopique).

Elle ne contient pas l'énergie potentielle intérieure car on fait le choix de *décrire les interactions intérieures au niveau microscopique*

l'énergie totale de Σ se décompose en $E = E_m + U$, où U est l'énergie interne de Σ (énergie « cachée » pour un observateur macroscopique).

U contient toute l'énergie de Σ qui n'est pas prise en compte pour un système mécanique macroscopique.

E , E_m et U fonctions d'état **extensives (J)**

enthalpie de Σ : $H = U + pV$ (J)

grandeurs massiques : $u = \frac{d^3U}{d^3m}$

↑
énergie interne massique (J/kg)

$$h = \frac{d^3H}{d^3m} = \frac{d^3U}{d^3m} + p \frac{d^3V}{d^3m} \Rightarrow h = u + \frac{p}{\rho}$$

enthalpie massique (J/kg)

avec $\rho = \frac{d^3m}{d^3V}$ masse volumique de Σ

2.2 Échanges énergétiques / premier principe

interactions intérieures à Σ : forces entre atomes, molécules ou ions (conservatives car pas de frottements à cette échelle).

⇒ pas de travail de forces intérieures *non conservatives*

en l'absence de forces extérieures non conservatives, l'énergie **totale** E du système se conserve : E grandeur conservative (peut être échangée, mais pas produite : $E^p = 0$). L'énergie totale de « l'univers » se conserve

les variations de l'énergie totale E sont donc dues au travail des forces *extérieures non conservatives*. Ces échanges d'énergie avec l'extérieur peuvent se faire de deux façons :

- sous forme *ordonnée*. L'échange d'énergie est un **travail**, noté W .
- sous forme *désordonnée*. L'échange est une **chaleur** (ou transfert thermique), notée Q .

travail et chaleur ne sont *pas* des fonctions d'état de Σ , ils ne sont définis que pour une transformation donnée.

pour une transformation élémentaire réversible, $\delta W = X dx$: s'exprime à l'aide des paramètres d'état de Σ

pas δQ !

intensif

extensif

un système *calorifugé* ne reçoit pas d'énergie sous forme de chaleur, il subit une transformation *adiabatique* : $\delta Q = 0$

les transferts thermiques étant lents, une transformation rapide peut souvent être considérée comme adiabatique

premier principe appliqué à Σ :

$$\Delta E = W + Q$$

transformation finie

$$dE = \delta W + \delta Q$$

transformation élémentaire

si Σ est au repos dans \mathcal{R} :

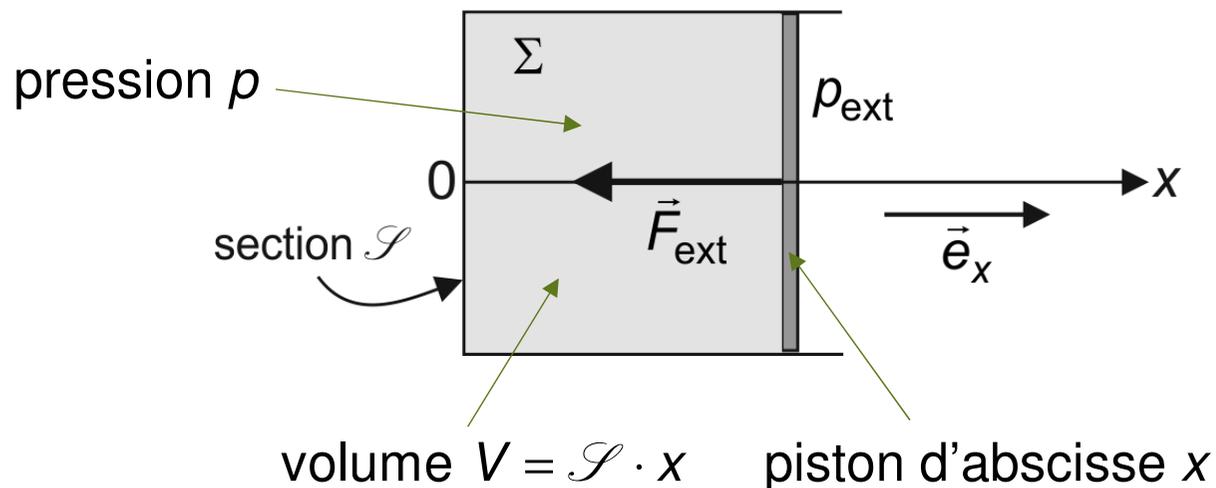
$$\begin{cases} E_p^{\text{ext}} = \text{Cte} \Rightarrow \Delta E_p^{\text{ext}} = 0 \\ E_c^{\text{mac}} = 0 \end{cases} \Rightarrow \Delta E = \underbrace{\Delta E_m}_0 + \Delta U = \Delta U$$

premier principe appliqué à Σ (moins général) :

$$\Delta U = W + Q \qquad dU = \delta W + \delta Q$$

2.3 Travail des forces de pression sur un système

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\text{ext}} &= -p_{\text{ext}} \mathcal{S} \vec{e}_x \\ \Rightarrow \delta W &= \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d \overrightarrow{OM} \\ &= -p_{\text{ext}} \mathcal{S} dx = -p_{\text{ext}} dV \end{aligned}$$



si la pression extérieure est *uniforme* au niveau des parties déformables de Σ , le travail élémentaire des forces de pression sur un système de volume V vaut

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV \quad \text{et} \quad \delta W_{\text{rév}} = -pdV \quad \text{pour une transformation réversible} \quad (p = p_{\text{ext}} \forall t)$$

3. LE SECOND PRINCIPE POUR UN SYSTÈME FERMÉ

3.1 Énoncé du second principe

le second principe introduit l'entropie S de Σ , qui est une fonction d'état *extensive*, **non conservative**

pour une transformation finie entre les instants t_1 et t_2 , la variation d'entropie est :

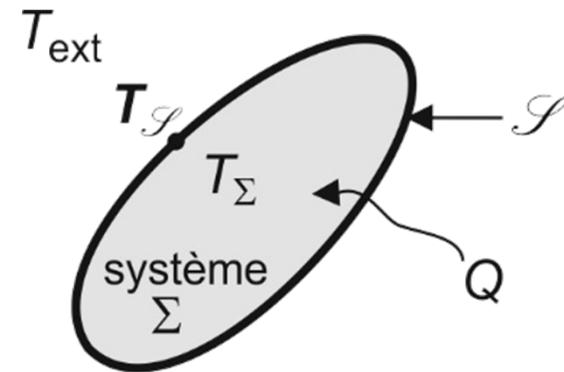
$$\Delta S = S(t_2) - S(t_1) = S^r + S^p$$

avec :

$$\gg \gg S^p \begin{matrix} \text{irrév} \\ \geq 0 \\ \text{rév} \end{matrix} \text{ (entropie produite)}$$

$$\gg \gg S^r = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T_{\mathcal{J}}} \text{ (entropie reçue)}$$

chaleur reçue par Σ
entre t et $t + dt$



pour une transformation élémentaire entre t et $t + dt$:

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\mathcal{J}}} + \delta S^p \text{ avec } \delta S^p \begin{matrix} \text{irrév} \\ \geq 0 \\ \text{rév} \end{matrix}$$

⇒ S en J/K

⇒ **pour une transformation *adiabatique* (et *a fortiori* si Σ est isolé), on a :**

$$\Delta S = S^p \geq 0 \quad \text{l'entropie de } \Sigma \text{ ne peut que croître}$$

(dans d'autres cas, l'entropie d'un système peut décroître, par exemple pour une transformation réversible telle que $\delta Q < 0$)

pour une transformation *adiabatique et réversible*, on a $\Delta S = 0$: une telle transformation est *isentropique*.

remarque : si la température $T_{\mathcal{J}}$ à la surface \mathcal{J} n'est pas uniforme, il faut décomposer \mathcal{J} en surfaces de températures uniformes pour pouvoir calculer l'entropie reçue

3.2 Calcul de variations d'entropie

pour une transformation élémentaire *réversible* :

$$\delta S^p = 0 \text{ et } T_{\mathcal{J}} = T_{\Sigma} = T_{\text{ext}} = T \Rightarrow dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

↑
température de Σ , *uniforme*

premier principe pour une transformation réversible : $dU = -pdV + \delta Q_{\text{rév}}$

finalement :
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad (\text{identité thermodynamique})$$

elle n'est vraie que pour une transformation réversible, mais permet de calculer une variation d'entropie entre deux états (1) et (2) connus, puisque cette variation est *indépendante du chemin suivi entre ces deux états* :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \left[\frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \right]$$

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp \Rightarrow \boxed{dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp}$$

autre identité thermodynamique

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \left[\frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp \right]$$

le concept de transformation réversible est très important :

— théoriquement, car il permet le calcul de ΔS

— dans la pratique, car une transformation réelle, irréversible, peut être considérée comme réversible si la production d'entropie reste petite devant l'entropie échangée.

4. PROPRIÉTÉS DES CORPS PURS

4.1 Coefficients thermoélastiques

corps pur : une seule espèce chimique

exemple : $\text{CO}_2(\text{g})$ corps pur

air (g) \approx 20% $\text{O}_2(\text{g})$, 80% $\text{N}_2(\text{g})$ **pas** un corps pur

pour un système fermé d'un corps pur (le nombre n de mol est fixé), les paramètres d'état p , V et T ne sont pas indépendants, mais liés par une équation d'état thermoélastique, c'est-à-dire une relation $\mathbf{f(p, V, T) = 0}$

exemple : gaz parfait $pV = nRT$ soit $pV - nRT = 0$

\Rightarrow **2 variables indépendantes seulement parmi p , V et T**

en particulier $V(p, T) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$

on définit :

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

et

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

coefficient de compressibilité isotherme (Pa^{-1})
 $\chi_T > 0$

coefficient de dilatation isobare (K^{-1})
 le plus souvent $\alpha > 0$

4.2 Coefficients calorimétriques

ils traduisent l'influence des paramètres d'état parmi p , V et T sur l'énergie d'un système de masse m , contenant n mol, de sa masse molaire $M = m / n$.

seule l'influence de la température est au programme

pour U , on choisit les variables T et V : $U(T, V)$

$$\Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = mc_V dT + (\ell - p) dV$$

définition : $mc_V = n \underbrace{Mc_V}_{C_V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ capacité thermique à V constant $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

capacité thermique massique du corps pur à volume constant
 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

capacité thermique molaire C_{Vm} à V constant $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$dU = mc_V dT + (\ell - p) dV \quad \text{et (identité thermo)} : dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \Rightarrow dS = \frac{mc_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$$

le théorème de Schwarz permet d'écrire, puisque U et S sont des fonctions d'état, que les dérivées croisées sont égales :

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial mc_V}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial(\ell - p)}{\partial T} \right)_V \Leftrightarrow \left(\frac{\partial mc_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{mc_V}{T} \right) \right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\ell}{T} \right) \right)_V \Leftrightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial mc_V}{\partial V} \right)_T = -\frac{\ell}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \right.$$

on en déduit : $\ell = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ le coefficient calorimétrique ℓ (hors-programme) est

donc lié aux coefficients thermoélastiques (il se calcule à l'aide de l'équation d'état thermoélastique)

pour H , on choisit les variables T et p : $H(T,p)$

$$\Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} mc_p dT + (k + V) dp$$

d\u00e9finition : $mc_p = n \underbrace{Mc_p}_{C_p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ capacit\u00e9 thermique \u00e0 p constante $J \cdot K^{-1}$

capacit\u00e9 thermique massique du corps pur \u00e0 pression constante
 $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

capacit\u00e9 thermique molaire C_{pm} \u00e0 p constante $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$$dH = mc_p dT + (k + V) dp \quad \text{et (identit\u00e9 thermo)} : dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp \Rightarrow dS = \frac{mc_p}{T} dT + \frac{k}{T} dp$$

le th\u00e9or\u00e8me de Schwarz permet d'\u00e9crire, puisque H et S sont des fonctions d'\u00e9tat, que les d\u00e9riv\u00e9es crois\u00e9es sont \u00e9gales :

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial mc_p}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial (k + V)}{\partial T} \right)_p \Leftrightarrow \left(\frac{\partial mc_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{mc_p}{T} \right) \right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{k}{T} \right) \right)_p \Leftrightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial mc_p}{\partial p} \right)_T = -\frac{k}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \right.$$

on en déduit : $k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ le coefficient calorimétrique k (hors-programme) est lié aux coefficients thermoélastiques

finalement, *toutes* les propriétés thermodynamiques d'un corps pur sont connues si l'on connaît *deux* équations d'état :

— l'équation d'état *thermoélastique* $f(p, V, T) = 0$ qui permet de calculer α , χ_T , ℓ et k

— l'équation d'état *calorimétrique* $f(U, T, V)$, ou $f(H, T, p)$, qui permet de calculer mc_V et mc_p

4.3 Gaz parfait (G.P)

équation d'état thermoélastique : $pV = nRT$

constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

on en déduit $\alpha = \frac{1}{T}$, $\chi_T = \frac{1}{p}$, $\ell = p$, $k = -V$ et donc :

$$\begin{cases} dU = mc_V dT + (\ell - p)dV = mc_V dT \\ dH = mc_p dT + (k + V)dp = mc_p dT \end{cases}$$

⇒ pour un gaz parfait, U et H ne dépendent *que* de la température : $\begin{cases} U = U(T) \\ H = H(T) \end{cases}$

fonctions strictement croissantes (démonstration hors-programme), lois appelées respectivement **première loi de Joule**, et **seconde loi de Joule**

équation d'état calorimétrique : $U = \beta nRT$ $\beta = 3/2$ pour un G.P monoatomique
 $\beta = 5/2$ pour un G.P diatomique

$$\Rightarrow H = U + pV = U + nRT = (\beta + 1)nRT$$

vrai \forall le corps pur

$$\begin{cases} mc_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \underset{\text{ici}}{=} \frac{dU}{dT} = \beta nR \\ mc_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \underset{\text{ici}}{=} \frac{dH}{dT} = (\beta + 1)nR \end{cases}$$

on pose

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V}$$

$$\gamma = \frac{\beta + 1}{\beta} > 1 \Leftrightarrow \beta = \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$\begin{aligned} \gamma &= 5/3 \approx 1,67 \text{ pour un G.P monoatomique} \\ \gamma &= 7/5 \approx 1,40 \text{ pour un G.P diatomique} \end{aligned}$$

pour un G.P :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{Vm} = Mc_V = \frac{R}{\gamma-1} \\ C_{pm} = Mc_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \end{array} \right. \text{ et } \left\{ \begin{array}{l} U(T) = \frac{nR}{\gamma-1} T + Cte \\ H(T) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} T + Cte \end{array} \right. \quad (\text{en supposant } \gamma \text{ indépendant de } T)$$

entropie :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow S(T, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln [TV^{\gamma-1}] + Cte$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} \Rightarrow S(T, p) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \left[\frac{T^{1-\gamma}}{p^\gamma} \right] + Cte$$

$$pV = nRT \Rightarrow \ln(p) + \ln(V) = \ln(T) + Cte \Rightarrow \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

on prend la différentielle

on élimine dT :

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \left[\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} \right] \Rightarrow S(p, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln [pV^\gamma] + Cte$$

on en déduit les *lois de Laplace* qui s'appliquent à une transformation **adiabatique réversible**, donc isentropique, de **G.P**, si γ est indépendant de T :

$$TV^{\gamma-1} = Cte \quad T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cte \quad pV^{\gamma} = Cte$$

4.4 Phase condensée

pour des liquides ou des solides (peu compressibles et dilatables), $V \simeq Cte \Leftrightarrow \begin{cases} \alpha \simeq 0 \\ \chi_T \simeq 0 \end{cases}$

$$\Rightarrow U(T, V) \simeq U(T) \text{ et } H = U + pV = m[u + pv] \simeq mu = U$$

volume massique très faible

$$H(T, p) \simeq H(T) \simeq U(T)$$

$$\Rightarrow dH \simeq dU \simeq mc dT \text{ avec } c \simeq c_p \simeq c_v$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \underbrace{\frac{p}{T} dV}_{\simeq 0} \Rightarrow dS \simeq mc \frac{dT}{T}$$

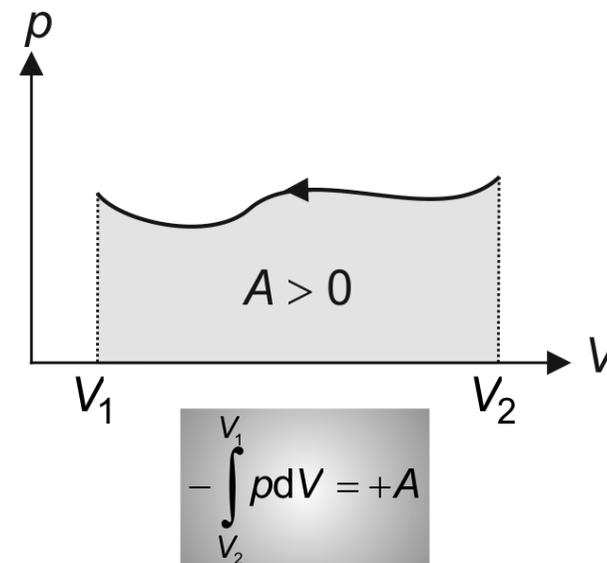
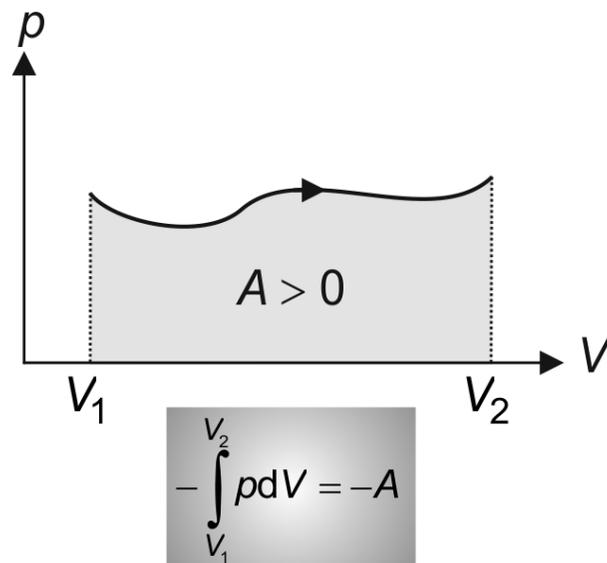
l'influence de la pression est négligeable pour une phase condensée

$$\text{si } c \text{ est indépendant de } T : \begin{cases} U \simeq H \simeq mcT + Cte \\ S \simeq mc \ln(T) + Cte \end{cases}$$

5. TRANSFORMATIONS D'UN FLUIDE

5.1 Transformations réversibles

diagramme de
Clapeyron $p = f(V)$



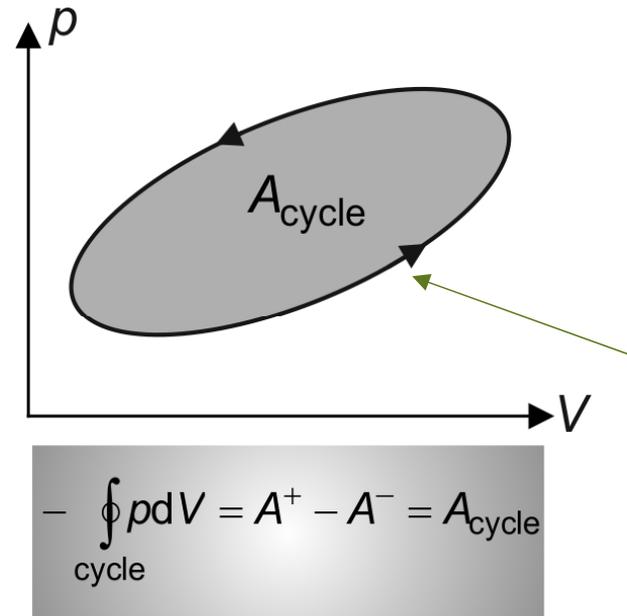
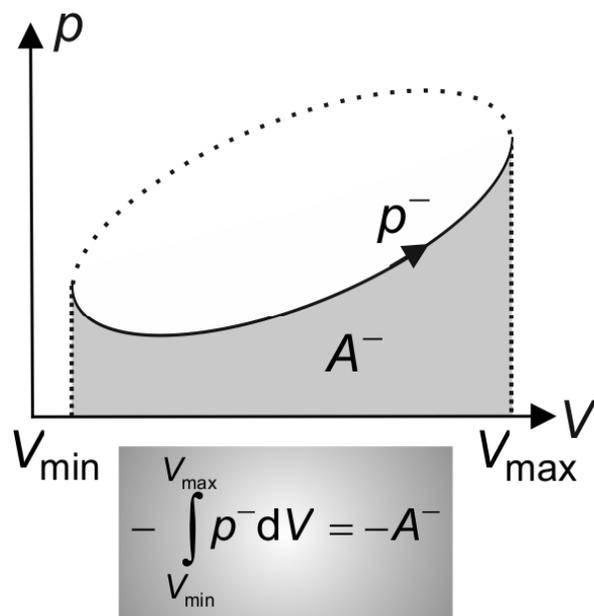
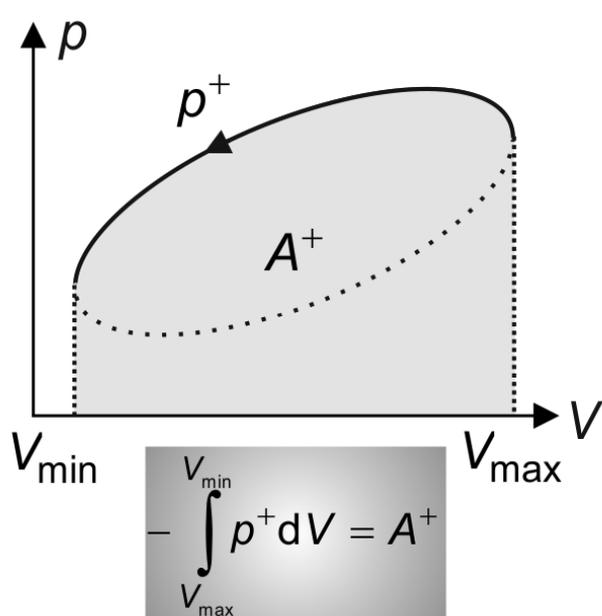
$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad \text{pour une transformation réversible}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} W_{1 \rightarrow 2} = -A < 0 \text{ si } V \text{ augmente (travail moteur)} \\ W_{1 \rightarrow 2} = +A > 0 \text{ si } V \text{ diminue (travail résistant)} \end{cases}$$

lorsque la transformation est cyclique, on peut la décomposer en deux parties.

la pression est une fonction $p^+(V)$ lorsque V passe de V_{\max} à V_{\min}

la pression est une fonction $p^-(V)$ lorsque V passe de V_{\min} à V_{\max}



$$W_{\text{cycle}} = - \oint_{\text{cycle}} p dV \Rightarrow |W_{\text{cycle}}| = A_{\text{cycle}} > 0$$

$W_{\text{cycle}} = A_{\text{cycle}} > 0$ pour cycle décrit dans le sens trigo (résistant)

$W_{\text{cycle}} = -A_{\text{cycle}} > 0$ pour cycle décrit dans le sens antitrigo (moteur)

5.2 Transformations particulières, applications aux gaz parfaits

• détente de Joule-Gay-Lussac

état initial : n mol de gaz
on ouvre la vanne

enceinte calorifugée et rigide

$$\underbrace{\begin{cases} p_1 \\ T_1 \\ V_1 = V \end{cases}}_{\text{équilibre (1) initial}} \longrightarrow \underbrace{\begin{cases} p_2 \\ T_2 \\ V_2 = V + V' \end{cases}}_{\text{équilibre (2) final}}$$

premier principe appliqué au gaz

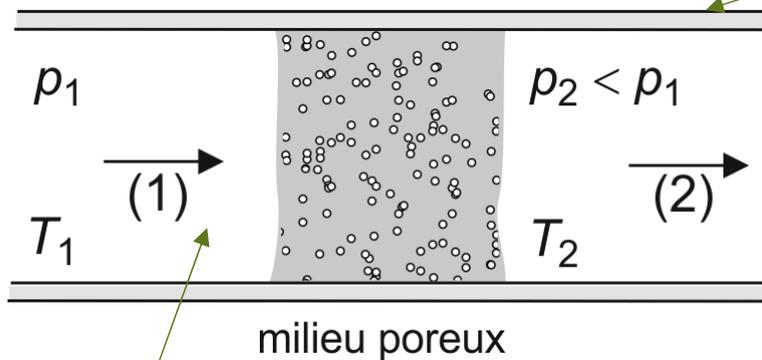
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \underbrace{p_{\text{ext}}}_{=0 \text{ (vide)}} dV = 0 \quad \text{et} \quad \underbrace{Q}_{\text{adiabatique}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = 0$$

détente isoénergétique

dans le cas d'un **gaz parfait**, ou obéissant à la première loi de Joule (U ne dépend que de T , $U(T)$ fonction strictement croissante) $\Rightarrow \Delta T = 0$

et : $\Delta S_{\text{G.P.}} = nR \ln\left(\frac{V + V'}{V}\right) = S^p > 0$ (transfo irréversible)

● détente de Joule-Thomson



fluide (liquide ou gaz) en écoulement stationnaire ; la pression diminue à la traversée du milieu poreux (« pertes de charge »)

enceinte calorifugée et rigide

premier principe appliqué au fluide en écoulement (sera revu : « bilans »)

$$\Delta h = \underbrace{w_u}_0 + \underbrace{q}_0$$

pas de travail utile massique

pas de chaleur massique

enthalpie massique

$$\Rightarrow \Delta h = 0$$

détente isenthalpique

dans le cas d'un gaz de masse molaire M , **parfait** ou obéissant à la seconde loi de Joule (H ne dépend que de T , $H(T)$ fonction strictement croissante) $\Rightarrow \Delta T = 0$

$$\text{et : } \Delta s \underset{\text{G.P}}{=} \frac{R}{M} \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = s^p > 0 \quad (\text{transfo irréversible})$$

- **transformation isochore (à volume constant)** $\Rightarrow W = 0 \underset{\substack{\Rightarrow \\ \text{1er ppe}}}{=} \Delta U = Q$

dans le cas d'un **gaz parfait** $Q = \Delta U = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$ et $\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

- **transformation monobare (à pression *extérieure* constante)**

transformation entre l'état (1), qui était un état d'équilibre avant que l'on ne modifie une contrainte, et l'état d'équilibre final (2) : $p_{\text{ext}} = \text{Cte} = p_2 = p_1$

$$\Rightarrow W = - \int_{(1)}^{(2)} p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -p_2 V_2 + p_1 V_1$$

premier principe appliqué au système : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = -p_2 V_2 + p_1 V_1 + Q$

pour une transformation monobare, on a $\Delta H = Q$

si de plus la transformation est **réversible**, elle est *isobare* : $p = \text{Cte}$

dans le cas d'un **gaz parfait** $Q = \Delta H = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$ et $\Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

- **transformation monotherme (à température *extérieure* constante)**

transformation entre l'état (1), qui était un état d'équilibre avant que l'on ne modifie une contrainte, et l'état d'équilibre final (2) : $T_{\text{ext}} = \text{Cte} = T_2 = T_1$

dans le cas d'un **gaz parfait** $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$ et $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$

si la transformation monotherme est **réversible**, elle est *isotherme* : $T = \text{Cte}$

dans le cas d'une transformation **réversible** de **gaz parfait** :

$$\delta W = -pdV = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow W = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -Q$$

l'isotherme d'un G.P dans le diagramme $p = f(V)$ est une **branche d'hyperbole**

d'équation $p = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{Cte}}{V}$

● **transformation adiabatique** $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$

dans le cas d'un **gaz parfait** : $W = \Delta U = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$

si la transformation adiabatique est **réversible**, elle est *isentropique* : $S = Cte$

dans le cas d'une transformation **adiabatique réversible** de **gaz parfait**, les lois de

Laplace s'appliquent : $p = \frac{Cte}{V^\gamma} \Rightarrow \ln p + \gamma \ln V = Cte \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{p}{V}$

au lieu de $pV = Cte \Rightarrow \ln p + \ln V = Cte \Rightarrow \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V}$ dans le cas

d'une transformation *isotherme* de G.P

en un point donné, la pente de l'isentropique est γ fois plus grande que celle de l'isotherme

