

THERMODYNAMIQUE (1)

Denis Gialis

Définitions

Un **système** est un ensemble de particules contenues à l'intérieur d'une surface fermée, le reste de l'Univers étant le milieu extérieur au système.

Un système est dit **ouvert** si il échange de la matière avec le milieu extérieur et **fermé** dans le cas contraire.

La **transformation** d'un système est dite **réversible** si elle se fait par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins, la condition d'équilibre concernant aussi bien le système que le milieu extérieur avec lequel il interagit. Dans le cas contraire, la transformation est dite **irréversible**. Une transformation est **quasi statique** si elle est effectuée par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins sans rien imposer au milieu extérieur. Une transformation réversible est toujours quasi statique.

Un système supposé homogène est caractérisé par ses **variables d'état** (pression, volume, température...). Ces variables sont dites **extensives** si elles dépendent du volume et **intensives** dans le cas contraire. L'état d'un système obéit à une **équation d'état** reliant les différentes variables d'état.

Convention :

Si un système reçoit de l'énergie, cette énergie est positive.

Si un système fournit de l'énergie, cette énergie est négative.

Les coefficients thermoélastiques

On considère un fluide quelconque dont l'équation d'état peut se mettre sous la forme générale $f(P, V, T) = 0$. On définit alors trois coefficients positifs qui sont

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{coefficient de dilatation à pression constante}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{coefficient d'augmentation de pression à volume constant}$$

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

De plus, la relation générale $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1$ permet d'exprimer la pression en

$$\text{fonction des coefficients thermoélastiques } P = \frac{\alpha}{\chi_T \cdot \beta}$$

Premier principe de la thermodynamique

Enoncé

A tout système, on peut associer une fonction d'état appelée **énergie interne** et notée U . Au cours d'une transformation quelconque, la variation de cette fonction est égale à l'énergie reçue par le système.

Remarques

1. Ce principe est valable quel que soit le système et quelles que soient les transformations.
2. Si le système est homogène, U est une grandeur extensive.

Cas particulier

On considère un **système fermé** ne pouvant échanger d'énergie avec le milieu extérieur que sous forme de travail W et de chaleur Q .

Au cours d'une transformation la variation de U est $\Delta U = W + Q$

U étant une fonction d'état, sa variation dépend de l'état initial du système et de l'état final mais ne dépend pas de ce qui s'est passé entre (le chemin suivi).

Lors d'une transformation infinitésimale, la variation de U sera une différentielle totale

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

δW et δQ ne sont pas des différentielles totales.

Si le système est un fluide qui occupe initialement un volume V , le travail élémentaire reçu du milieu extérieur s'écrit $\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$ où P_{ext} est la pression due aux forces extérieures s'exerçant sur le système. Le travail dépend du chemin suivi.

Pour une transformation quasi statique, $\delta W = -P \cdot dV$ où P est la pression du fluide.

Pour une transformation adiabatique (sans échange de chaleur), $\delta Q = 0$ et $dU = \delta W = dW$

Pour une transformation isochore (à volume constant), $\delta W = 0$ et $dU = \delta Q = dQ$

Cas général

Si un système possède une énergie cinétique d'ensemble E_c et qu'il est soumis à des forces extérieures dérivant d'une énergie potentielle E_p alors

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$$

On définit $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ la capacité thermique à volume constant d'un système et si u est l'énergie

interne par unité de masse alors $c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$ est la capacité thermique massique à volume constant.

La fonction d'état H nommée **enthalpie** est définie par $H = U + P \cdot V$ et $dH = \delta Q + V \cdot dP$

Pour une transformation isobare (à pression constante), $Q = \Delta H$

On définit $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ la capacité thermique à pression constante d'un système et si h est

l'enthalpie par unité de masse alors $c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$ est la capacité thermique massique à pression constante.

Second principe de la thermodynamique

Enoncé

A tout système, on peut associer une fonction d'état appelée **entropie** et notée S qui vérifie les propriétés suivantes :

1. Pour toute transformation adiabatique, l'entropie échangée par le système avec le milieu extérieur est nulle.
2. Un système isolé qui est le siège de transformations irréversibles voit son entropie augmenter jusqu'à atteindre un maximum lorsque le système est en équilibre.
3. Il y a création d'entropie dans toute transformation réelle.

Par définition, $S = k \cdot \ln \Omega$ où k est la constante de Boltzmann et Ω le nombre de micro-états susceptibles de réaliser l'état macroscopique dans lequel se trouve le système.

Bilan d'entropie

Un système qui passe d'un état d'entropie S_1 à un état d'entropie S_2 subit une variation d'entropie égale à $\Delta S = S_2 - S_1 = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{créée}}$ avec $\Delta S_{\text{créée}} > 0$.

Si la transformation est adiabatique, $\Delta S = \Delta S_{\text{créée}}$.

Si la transformation est réversible, $\Delta S = \Delta S_{\text{échangée}}$ avec $\Delta S_{\text{échangée}} = \int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}$ en imaginant une

transformation réversible reliant les deux états pour intégrer de (1) à (2).

Si la transformation est adiabatique et réversible alors $\Delta S = 0$, c'est une transformation isentropique.

Les gaz parfaits

Définition

A un gaz réel, on peut associer un gaz parfait dont les molécules, identiques à celle du gaz réel, n'ont aucune interaction entre elles. Un gaz parfait de n moles obéit à la loi de Boyle-Mariotte

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

où R est la constante des gaz parfait et vaut $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Si on connaît la masse m du gaz et sa masse molaire M , cette relation devient

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

Remarque : Dans un gaz parfait à l'équilibre, la distribution des vitesses des particules est isotrope et homogène.

Coefficients thermoélastiques

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi_T = \frac{1}{P}$$

Mélange de gaz parfaits

Dans un mélange idéal, les molécules des différents gaz n'ont aucune interaction entre elles.

La **pression partielle** de l'un des gaz dans le mélange est la pression qu'il exercerait s'il était seul. Elle est égale au produit de sa fraction molaire par la pression totale.

En considérant un mélange de q gaz parfaits, la pression partielle P_i du $i^{\text{ème}}$ gaz parfait sera

$$P_i = X_i \cdot P$$

Avec $X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^q n_i}$, la fraction molaire, où n_i est le nombre de moles du $i^{\text{ème}}$ gaz parfait.

La pression totale est quant à elle $P = \sum_{i=1}^q P_i$

Le mélange se comporte comme un gaz parfait unique ayant un nombre de moles égal à $\sum_{i=1}^q n_i$

La masse molaire moyenne du mélange est $M = \frac{\sum_{i=1}^q n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^q n_i}$

Pression cinétique

Soit \mathbf{v} le vecteur vitesse d'une molécule quelconque prise au sein du gaz. La distribution des vitesses étant isotrope et homogène, ce vecteur n'aura pas de direction privilégiée et sa norme sera la même pour toutes les molécules. On définit alors la **vitesse quadratique moyenne** des molécules,

notée u , par $u = \sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle}$ où $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$ est la moyenne temporelle du carré de la vitesse \mathbf{v} .

Si les molécules ont toutes la même masse m et que le **nombre de molécules par unité de volume** est n alors la **pression cinétique** est définie par

$$P = \frac{1}{3} \cdot n \cdot m \cdot u^2$$

Pour un mélange de gaz parfaits, on généralise par

$$P = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^q n_i \cdot m_i \cdot u_i^2$$

Par ailleurs, la vitesse quadratique moyenne peut aussi s'écrire

$$u = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$$

où M est la masse molaire du gaz.

Remarque : $k = \frac{R}{N_a}$ où N_a est le nombre d'Avogadro c'est-à-dire $6,022 \cdot 10^{23}$.

Enfin, on a la relation $P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot u^2$ où N est le nombre de molécules.

Lois de Joule

Un gaz obéit à la **1^{ère} loi de Joule** lorsque son énergie interne ne dépend que de la température. Un gaz parfait vérifie toujours cette loi.

Pour n moles d'un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne est $U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$.

Pour n moles d'un gaz parfait diatomique, l'énergie interne est $U = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$

On définit la **capacité calorifique molaire à volume constant** par $C_v^* = \left(\frac{\partial U^*}{\partial T} \right)_v$

où U^* est l'énergie interne molaire.

Pour un gaz parfait $C_v^* = \frac{U^*}{T}$.

Un gaz obéit à la **2^{ème} loi de Joule** lorsque son enthalpie ne dépend que de la température. Un gaz parfait vérifie toujours cette loi.

On définit la **capacité calorifique molaire à pression constante** par $C_p^* = \left(\frac{\partial H^*}{\partial T} \right)_p$

où H^* est l'enthalpie molaire.
On a les relations

$$C_p^* = C_v^* + R$$

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

$$C_v^* = \frac{R}{\gamma - 1}$$

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

Transformations des gaz parfaits

Le gaz passe d'un état (P_1, V_1, T_1) à un état (P_2, V_2, T_2) .

Transformations quasi statiques

$$dU = n \cdot C_v^* \cdot dT$$

$$\delta W = dW = -P \cdot dV$$

$$\delta Q = dQ = n \cdot C_v^* \cdot dT + P \cdot dV = n \cdot C_p^* \cdot dT - V \cdot dP$$

$$dH = n \cdot C_p^* \cdot dT = \gamma \cdot dU$$

$$P \cdot dV = n \cdot R \cdot dT - n \cdot \frac{R \cdot T}{P} \cdot dP$$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Transformations quasi statiques isothermes

$$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$$

$$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$dH = 0$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Transformations quasi statiques adiabatiques

$$dQ = 0$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

Cette dernière relation permet d'écrire la loi de Laplace qui est

$$P \cdot V^\gamma = cte$$

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

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

$$\Delta U = W = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1$$

$$\Delta S = 0$$

Transformations quelconques

$$\Delta U = n \cdot C_V^* \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n \cdot C_P^* \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot \frac{R \cdot \gamma}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$dS = n \cdot R \cdot \left(\frac{dV}{V} + \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} \right)$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \left(\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right)$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right)$$

Les solides et les fluides incompressibles

Pour un solide ou un fluide incompressible de masse m et de capacité thermique massique c dont la température passe de T_1 à T_2 :

$$c = c_V = c_P$$

$$Q = m \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1)$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = \Delta H = Q$$

$$\Delta S = m \cdot c_P \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Remarques :

1. Si on considère deux corps de température T et T' et de même capacité thermique C (indépendante de T) alors en les mettant en contact thermique, la température d'équilibre du système constitué par l'ensemble des deux corps sera $(T+T')/2$. La variation totale d'entropie

$$\text{s'écrira } \Delta S = C \cdot \ln \left(\frac{(T + T')^2}{4T \cdot T'} \right)$$

2. Si on considère un thermostat de température fixe T_{th} et qu'on le met en contact thermique avec un corps de chaleur massique C de température T alors le corps reçoit une Q telle que

$$Q = m \cdot C \cdot (T_{th} - T)$$

La variation d'entropie du thermostat est $\Delta S = -\frac{Q}{T_{th}} = m \cdot C \cdot \left(\frac{T}{T_{th}} - 1 \right)$

Changements de phase des corps purs**Définitions**

La **chaleur latente massique de vaporisation** d'un corps pur à la température T est la variation d'enthalpie massique de ce corps passant de l'état liquide à l'état gazeux sous pression constante à la température T .

On définit de même une **chaleur latente massique de fusion** et une **chaleur latente massique de sublimation**.

Propriétés

Ces chaleurs de vaporisation, de fusion et de sublimation sont toutes positives.
En notant L une de ces trois chaleurs, on peut écrire la relation de Clapeyron

$$L = \Delta H = T \cdot \Delta S = T \cdot \Delta V \cdot \frac{dP}{dT}$$

où H et S sont des grandeurs massiques et ΔV est la **variation de volume massique** du corps subissant le changement de phase.

Machines thermiques**Inégalité de Carnot-Clausius**

On considère un système qui a été mis en contact successivement avec n sources (thermostats). La variation d'entropie du système est telle que

$$\Delta S \geq \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

où Q_i est la quantité de chaleur reçue de la i-ème source qui est à la température T_i .
Cette inégalité devient une égalité lorsque les transformations sont réversibles.

Si le système décrit un cycle c'est-à-dire revient à son état initial après les n contacts alors $\Delta S=0$ et

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \text{ Par ailleurs, } \Delta U=0 \text{ implique que } W = -Q.$$

Les machines thermiques les plus simples utilisent deux sources, une source chaude et une source froide. Elles sont en contact avec les deux sources et décrivent ainsi un cycle ditherme. Un cycle ditherme décrit de manière réversible est appelé **cycle de Carnot**.

Le rendement, noté r, d'un moteur réversible, qui ne dépend que de la température T de la source froide et T' de la source chaude, est tel que $r = 1 - \frac{T}{T'}$.

Les transformations étant réversibles, on a $\frac{Q}{T} + \frac{Q'}{T'} = 0$.

Un moteur réel a un rendement toujours inférieur à r.

II - Transferts thermiques**Définitions**

On appelle **transfert thermique** un échange d'énergie désordonné entre les molécules d'un système et celles du milieu extérieur avec lesquelles elles sont en interaction directe.
Il existe des transferts thermiques par conduction, par rayonnement et par convection.

Le **flux thermique**, noté Φ , est la puissance fournie à un système de surface S par transfert thermique. Il s'exprime en watts et il est tel que

$$\Phi = \iint_S \mathbf{j}_q \cdot \mathbf{n} \cdot dS$$

où n est un vecteur unitaire normal à l'élément de surface orientée dS.

\mathbf{j}_q est le **vecteur densité surfacique de Φ** , il s'exprime en watts par mètre carré.

Propriétés

Loi de Fourier

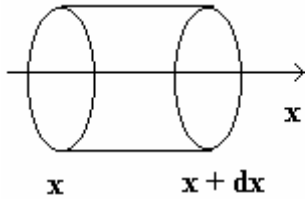
En supposant qu'en tout point milieu on peut définir une température locale $T(x,y,z,t)$, la loi de Fourier exprime que

$$\mathbf{j}_q = -\lambda \cdot \text{grad}(T)$$

où λ est un coefficient positif appelé **conductivité thermique**.

Equation de la chaleur sans terme source

On considère un cylindre d'axe parallèle à (Ox) , de section S , limité par les plans x et $x + dx$, de masse volumique ρ et de capacité thermique massique c . Ce milieu, supposé homogène, est traversé par un vecteur densité surfacique $\mathbf{j}_q = j_q(x,t) \cdot \mathbf{u}_x$.



En l'absence d'autres apports ou sources d'énergie, un bilan d'énergie donne

$$j_q(x,t) \cdot S \cdot dt - j_q(x+dx,t) \cdot S \cdot dt = \rho \cdot S \cdot dx \cdot c \cdot dT$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\partial j_q}{\partial x} \cdot dx \cdot S \cdot dt = \rho \cdot S \cdot dx \cdot c \cdot dT$$

$$\Leftrightarrow \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial j_q}{\partial x} = 0$$

Cette dernière équation et la loi de Fourier permettent d'établir l'**équation de la chaleur**

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

En généralisant en dimension trois

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \Delta T$$

Par ailleurs, $\text{div}(\mathbf{j}_q) + \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = 0$

Equation de la chaleur avec terme source

Parfois, l'énergie peut être apportée localement et transmise à la matière par une source comme par exemple dans le cas de la radioactivité ou encore de l'effet Joule associé à la conduction électrique.

En appelant p la **puissance thermique dégagée par unité de volume** dans le milieu étudié, les équations précédentes deviennent

$$\text{div}(\mathbf{j}_q) + \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = p$$

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \Delta T + p$$

Cas du régime stationnaire

Dans un tel régime, $\partial T / \partial t = 0$ donc en dimension un, $T(x) = A \cdot x + B$ où A et B sont des constantes et $j_q = -\lambda \cdot A$.

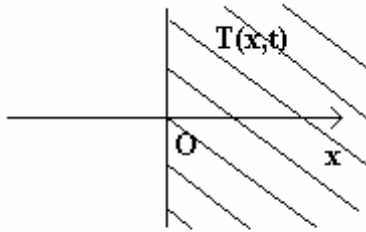
En considérant un cylindre (comme précédemment) de longueur L où T et T' sont les températures de ses extrémités, on a

$$j_q = \lambda \cdot \frac{T - T'}{L}$$

$$\Phi = \frac{\lambda \cdot S}{L} \cdot (T - T')$$

La résistance thermique est définie par $R = \frac{T - T'}{\Phi}$.

Cas du régime sinusoïdal forcé



On considère un milieu semi-infini de diffusivité $h = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}$ dont l'extrémité est soumise à une variation de température

$$T(0, t) = T_0 + \theta_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

où T_0 est la température moyenne et θ_0 est l'amplitude de la variation de température en surface, supposée suffisamment faible pour que h soit constante.

Dans le régime étudié, $\theta(x) = T(x, t) - T_0$ et $\theta(x) = A(x) \cdot e^{i\omega t}$ en notation complexe donc l'équation

de la chaleur devient $\frac{d^2 A(x)}{dx^2} - i \cdot \frac{\omega}{h} \cdot A(x) = 0$.

Ainsi $A(x) = C \cdot e^{-(1+i)\sqrt{\omega/2h} \cdot x}$ et les conditions aux limites permettent de déduire $T(x, t)$

$$T(x, t) = T_0 + \theta_0 \cdot e^{-\sqrt{\omega/2h} \cdot x} \cdot e^{i(\omega t - \sqrt{\omega/2h} \cdot x)}$$

Une onde thermique se propage à la vitesse de phase $\sqrt{2h \cdot \omega}$.