



N° d'ordre : UTMB/FSE/PP/002

Filière : Physique

Spécialité : Physique Fondamentale

Module : Thermodynamique

Cours Thermodynamique

Bensafi Mohammed

2018-2019

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université Tahri Mohamed de Béchar



Faculté des sciences exactes
Département Sciences des Matériaux



Cours

Thermodynamique

Destiné aux étudiants de 2^{ème} année Physique

Bensafi Mohammed

2018-2019

Avant-propos

Ce cours de thermodynamique s'adresse aux étudiants de 2^{ème} année de l'enseignement supérieur en sciences des matériaux. Le premier chapitre présente les concepts fondamentaux et les définitions utilisées en thermodynamique, ainsi que la notion de transfert de chaleur pour le deuxième chapitre. Le troisième chapitre consacré à l'énoncé du principe du maximum d'entropie. Le quatrième chapitre élément cinétique et phénomènes réversible. Le cinquième chapitre est consacré aux fonctions thermodynamiques. Le sixième chapitre présente le Potentiel chimique. Le septième chapitre et le dernier nous avons entamé des applications. Cette présentation est le résultat de la lecture de nombreux livres et documents.

Table des matières

Avant-propos.....	3
Chapitre 1- Rappel des principes de la thermodynamique	9
1.1. Rappel des notions de base : descriptions microscopique et macroscopique.	10
1.2. L'hypothèse Atomique	10
1.3. Ordres de Grandeur	11
1.4. Notion de température	12
1.5. Notion de la pression.....	12
1.6. Energie interne	12
1.7. Travail	13
1.8. Unités.....	13
Chapitre 2- Notions sur les modes de transferts thermiques	15
2.1. Introduction	16
2.2. Les modes de transfert de Chaleur	17
2.2.1. Conduction :	17
2.2.2. Convection :	17
2.2.3. Rayonnement :	17
2.3. Définitions	18
2.3.1. Champ de température	18
2.3.2. Gradient de température	18
2.3.3. Flux de Chaleur :	18
2.4. Conduction	19
2.5. Convection.....	19
2.6. Rayonnement.....	20
2.7. Le corps noir.....	21

2.8. Modes combinés de transfert de chaleur	21
2.8.1. Combinés la Conduction et La Convection	21
Chapitre 3 Principe du maximum d'entropie.....	24
3.1. Système Thermodynamique	25
3.2. Les grandeurs intensives et extensives.....	25
3.2.1. Grandeurs intensives	25
3.2.2. Grandeur extensive.....	26
3.3. L'énergie interne et le premier principe	26
3.4. Equivalence en thermodynamique	26
3.5. Expérience de Joule.....	27
3.6. Expression de U en fonction des variables d'état	28
3.6.1. L'enthalpie	28
3.7. L'entropie et la deuxième loi	29
3.7.1. Principe d'évolution :.....	31
3.7.2. Condition d'entropie maximale.....	31
3.8. Entropie et variables d'état.....	32
3.8.1. Température thermodynamique	32
3.8.2. Pression thermodynamique	32
3.8.3. Entropie du gaz parfait.....	33
3.9. Transformation quasi-statique.....	34
3.10. Transformation réversible.....	34
3.10.1. Exemples de transformations quasi-statiques et réversibles	34
3.10.2. Diagrammes T-S	36
3.10.3. Transformation cyclique	36
3.10.4. Cycle de Carnot.....	37

Chapitre 4- Eléments de théorie cinétique et phénomènes irréversibles	38
4.1. Introduction	39
4.2. Libre parcours moyen.....	39
4.2.1. Modèle des sphères dures.....	39
4.3. Analyse dimensionnelle de la pression	40
4.3.1. Rappelle.....	40
4.3.2. Définition cinétique de la température	42
4.3.3. Approximation du libre parcours moyen	42
4.4. Conductibilité thermique.....	42
4.4.1. Conductivité thermique	43
4.4.2. Loi de Fourier.....	43
4.5. Coefficient de diffusion, Loi de FICK	44
4.5.1. Expériences de diffusion	44
4.5.2. Loi de Fick	44
Chapitre 5- <i>Fonctions thermodynamiques</i>	46
5.1. Le choix des variables thermodynamique :.....	47
5.1.1. Rappel.....	47
5.2. Potentiels thermodynamiques	48
5.2.1. Travaux quasi-statique et non quasi-statique	48
5.3. Énergie interne et enthalpie, potentiels pour le travail adiabatique	49
5.4. Énergie et enthalpie libres, potentiels pour le travail isotherme	52
5.5. Relations de Maxwell et de Gibbs-Helmholtz	53
5.6. Capacités calorifiques.....	54
Chapitre 6- <i>Potentiel chimique</i>	57
6.1. Introduction	58

6.2. Relations Fondamentales.....	58
6.2.1. Quantité de matière	59
6.2.2. Grandeurs molaires	59
6.2.3. Variables d'état	59
6.3. L'énergie interne molaire	59
6.4. Potentiel chimique	60
6.5. Critère d'équilibre pour une température et volume constante	61
6.6. Critère d'équilibre pour une pression et température constante.....	61
6.7. Équilibre et stabilité à potentiel chimique fixé.....	62
6.8. Réactions chimiques.....	62
6.8.1. Sens d'évolution affinité	63
Chapitre 7- Applications	64
7.1. Machines thermiques :.....	65
7.2. Machines thermiques idéales	65
7.2.1. Cycle de Carnot.....	65
7.3. Machines thermiques réelles	66
7.3.1. Moteur à explosions	66
7.3.2. Efficacité thermodynamique du moteur à explosions.....	68
7.4. Liquéfaction des gaz et techniques d'obtention des basses températures	69
7.4.1. Les états de la matière	69
7.5. Liquéfaction à température ambiante	70
7.5.1. Cycles frigorifiques	70
7.6. Transitions de phase d'une substance pure	75
7.6.1. Variance-règle de phases.....	76
7.6.2. Corps pur en équilibre sous deux phases	77

7.7. Transition d'une phase d'un mélange	77
7.7.1. Courbe d'équilibre des autres corps purs	78
7.7.2. Solutions diluées	78
7.7.3. Équilibre chimique	79
7.8. Thermodynamique des matériaux magnétiques	80
7.8.1. Approche macroscopique	80
7.8.2. Modèle microscopique et solution analytique. (Équation de Maxwell-Faraday)	81
Référence Bibliographiques	82

Chapitre 1- Rappel des principes de la thermodynamique

- *Rappel des notions de base :*
- *Descriptions microscopique et macroscopique.*
- *Travail, chaleur, énergie interne.*
- *Principe de conservation de l'énergie.*
- *Définition de l'équilibre thermique.*
- *Rappel des principes de la thermodynamique.*

1.1. Rappel des notions de base : descriptions microscopique et macroscopique.

Jusqu'à la seconde moitié du dix-neuvième siècle, la science avait pour objet d'étude de phénomènes directement perceptibles par les sens de l'homme, même si la logique de cette étude amenait le plus souvent les scientifiques à remplacer la perception sensorielle directe par des mesures objectives effectuée à l'aide d'appareils de plus en plus sophistiqués. Dans le champ de la physique, on étudiait ainsi la mécanique, l'électricité, le magnétisme, l'optique, l'acoustique, mais aussi la thermodynamique et les changements d'état de la matière. Il est important de noter que les différents domaines de recherche que nous venons d'énumérer restaient. Au dix-neuvième siècle, pratiquement indépendants les uns des autres, car les divers aspects de la réalité auxquels on s'intéressait alors semblaient n'avoir aucun lien entre eux ; en particulier, les thermodynamiciens étaient fort loin d'imaginer (la résistance farouche opposée par la plupart d'entre eux aux idées de Boltzmann le montre à l'évidence) que la théorie qu'ils construisaient pût être rattachée à l'un quelconque des autres domaines, à la mécanique en particulier.

Bien entendu, la physique macroscopique, c'est-à-dire la physique à l'échelle humaine ou à une échelle plus vaste (astronomie, mécanique céleste), a survécu au dix-neuvième siècle. Elle continue à poser - et à résoudre - des problèmes extrêmement intéressants, et son développement n'est sans doute pas près de s'arrêter.

1.2. L'hypothèse Atomique

Mais le dix-neuvième siècle vit aussi l'accession au niveau scientifique d'une idée philosophique fort ancienne, puisqu'elle remonte à l'Antiquité. L'étude quantitative des réactions chimiques révéla des lois (loi des « proportions définies », loi des « proportions multiples ») qui s'interprétaient de façon très convaincante dans le cadre de « l'hypothèse atomique », selon laquelle les divers réactifs sont des amas ou des agrégats de constituants microscopiques (atomes et molécules). Cette hypothèse, considérée d'abord comme une façon de présenter les choses (« tout se passe comme si . . . »), puisqu'il semblait impensable de pouvoir mettre en évidence directement les atomes, gagna progressivement du terrain au cours du dix-neuvième siècle et finit par s'imposer

définitivement au début du vingtième sous la forme d'une « théorie atomique », maintenant universellement admise.

Malgré ses succès, la physique macroscopique était ainsi condamnée à perdre tôt ou tard son caractère fondamental au profit d'une physique microscopique : les phénomènes observés à notre échelle sont des conséquences, plus ou moins directes et identifiables comme telles, de phénomènes et de réalités sous-jacents mettant en jeu les constituants microscopiques des objets considérés; ce sont par conséquent ces constituants microscopiques et leurs propriétés qu'il convient d'étudier si l'on recherche une compréhension fondamentale de l'ensemble du monde physique. Née au début de ce siècle, la physique microscopique s'est révélée extrêmement riche et a connu des développements aussi spectaculaires qu'imprévus : mise en évidence de la structure de l'atome, puis de celle du noyau, découverte de la mécanique quantique, étude des propriétés microscopiques des solides et des liquides, puis plus récemment recherche des particules élémentaires.

1.3. Ordres de Grandeur

Essayons maintenant de préciser, au moins semi-quantitativement, les contours des deux domaines, macroscopique et microscopique. Le passage du microscopique au macroscopique fait intervenir le nombre d'Avogadro $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, introduit de la façon suivante. L'étude quantitative des réactions chimiques conduit à attribuer à chaque corps pur une masse caractéristique, celle de ce que nous appelons aujourd'hui une mole du corps pur considéré : ainsi, une mole d'eau a pour masse 18 g, une mole d'hydrogène (moléculaire) 2 g. Une mole est donc une quantité macroscopique. Mais, la possibilité même d'associer de telles masses caractéristiques aux divers corps purs est une manifestation leur caractère « granulaire », C'est-à-dire de l'existence des molécules : le rapport 18 g/2 g entre les masses d'une mole d'eau et d'une mole d'hydrogène est tout simplement celui qui existe entre les masses des molécules H_2O et H_2 correspondantes. Le nombre d'Avogadro est alors le rapport pour un corps pur quelconque entre la masse d'une mole et celle d'une molécule de ce corps, c'est-à-dire le nombre de molécules constituant une mole.

Le nombre d'Avogadro est fantastiquement grand. C'est ce qui explique que l'existence des atomes et molécules ait été difficile à mettre en évidence, et qu'elle ait pu faire l'objet de polémiques passionnées. L'énormité du nombre d'Avogadro implique une séparation nette des ordres de grandeur entre le domaine macroscopique et le domaine microscopique : on pourra par exemple définir sans difficulté une fraction de mole suffisamment petite pour être inappréciable dans une mesure de masse au niveau macroscopique (disons 10^{-8} ou 10^{-9} mole), mais suffisamment grande pour contenir encore un très grand nombre de molécules (10^{14} à 10^{15}).

L'étude de chaque domaine particulier de la physique s'accompagne d'un choix d'unités adaptées au domaine : disons qu'une unité est considérée comme adaptée si les nombres qui mesurent la grandeur physique correspondante sont la plupart du temps compris entre 10^{-4} et 10^{+4} .

1.4. Notion de température

La température est liée au degré d'agitation moléculaire de la matière. Si la vitesse **Vi** des molécules et donc leur énergie cinétique **Ei** augmentent, alors le degré d'agitation thermique du milieu est plus grand.

A la température 0K (**Zéro absolu à -273°C**), les atomes et les molécules qui constituent la matière sont figées.

On peut définir plusieurs échelles de température, telles que l'échelle Celsius qui précède toute autre échelle.

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15.$$

$$T(F) = 1.8 \cdot T(^{\circ}C) + 32.$$

1.5. Notion de la pression

La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois du récipient.

1.6. Energie interne

Energie contenue dans les degrés de liberté d'un système thermodynamique (sauf l'énergie cinétique d'ensemble) : pour un ensemble de particules (atomes, molécules), c'est la somme des énergies de vibration, de translation, de rotation et d'interaction.

Thermo. Selon le premier principe de la thermodynamique, la variation de l'énergie interne U plus la variation d'énergie cinétique E_c est égale à la somme des travaux W et quantités de chaleur Q échangées depuis l'extérieur vers le système :

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

Ces variations ne dépendent pas du trajet entre les deux états. Cette propriété s'exprime par le fait $U(S, V)$ qu'est une fonction d'état ($dU = dW + dQ$ étant une différentielle totale).

1.7. Travail

Lors d'une transformation, tant les forces extérieures qu'intérieures peuvent travailler. On rappelle que le travail d'une force est le produit scalaire de la force par le vecteur déplacement du point d'application de la force. Le travail d'une force est nul :

- si son point d'application ne se déplace pas.
- ou si le déplacement du point d'application est orthogonal à la force.

Un système est dit mécaniquement isolé si le travail de toutes les forces extérieures est nul.

On montre aisément (voir le schéma) que le travail de la pression extérieure P_{ex} appliquée à un système dont le volume varie de dV en cours de transformation s'exprime par :

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

Si la pression reste constante tout au long de la transformation, le travail de la force de pression sur l'ensemble de la transformation sera :

$$W = \int_{V_{Initial}}^{V_{final}} -P_{ext} dV = -P_{ext} \Delta V .$$

1.8. Unités

La majorité des unités en Système international [S. I] utilisés dans ce cours sont les suivants :

- Temps : en secondes [s]
- Température : en degré Kelvin [K]
- Pression : en Pascal [Pa] ou [N/m²]

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2, 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013105 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr} = 76 \text{ cmHg}$$

bar = 10⁵ Pa = 750 Torr

- Energie : en Joule [J] et 1 calorie = 4,184 Joules
- Puissance : en Watt [W] et 1W = 1 J/s

Chapitre 2- Notions sur les modes de transferts thermiques

- *Conduction.*
- *Convection.*
- *Rayonnement thermique.*

2.1. Introduction

Les gens ont toujours compris que quelque chose coule des objets chauds aux objets Froides. Nous appelons cela l'écoulement de la chaleur. Au dix-huitième et au début des dix-neuvièmes siècles, Les scientifiques ont imaginé que tous les corps contenaient un fluide invisible Qu'ils appelaient calorique. Calorique a été assigné une variété des propriétés, dont certains ont prouvé être incompatible avec la nature (par exemple, il avait du poids et il ne pouvait pas être créé ni détruit). Mais sa caractéristique la plus importante était qu'elle coulait des corps chauds vers les froids. C'était une façon très utile de penser à la chaleur. Plus tard, nous expliquerons le flux de chaleur en termes plus satisfaisants pour l'oreille moderne, Toutefois, il est rarement tromper d'imaginer calories découlant du chaud au corps froid.

Le flux de chaleur est omniprésent. Il est actif en tout avec un degré ou à un autre. La chaleur coule constamment de votre circulation sanguine à l'air autour de vous. L'air chaud éjecté hors de votre corps pour réchauffer la pièce où vous êtes. Si vous quittez la pièce, un petit mouvement de flottabilité (ou de convection) de l'air continuera parce que les murs ne peuvent jamais être parfaitement isothermes. Ces processus se déroulent dans toute la vie végétale et animale et dans l'air autour de nous. Ils se produisent sur toute la terre, qui est chaud à son noyau et refroidi autour de sa surface. Le seul domaine concevable sans flux de chaleur devrait être isotherme et totalement isolé de toute autre région.

Il serait «mort» dans le sens le plus complet du mot - dépourvu de tout processus de toute nature.

La force motrice globale de ces processus de flux de chaleur est le refroidissement (ou nivellement) des gradients thermiques au sein de notre univers. Les flux de chaleur qui résultent du refroidissement du soleil sont les processus primaires que nous expérimentons naturellement. Le refroidissement conducteur du centre de la Terre et le refroidissement radiatif des autres étoiles sont des processus d'importance secondaire dans notre vie.

Les formes de vie sur notre planète ont nécessairement évolué pour correspondre à l'ampleur de ces flux d'énergie. Mais alors que «l'homme naturel» est en équilibre avec ces flux de chaleur, «l'homme technologique» a utilisé son esprit, son dos et sa volonté

pour exploiter et contrôler les flux d'énergie qui sont beaucoup plus intenses que ceux que nous expérimentons naturellement.

La thermodynamique définit la chaleur comme un transfert d'énergie à travers la frontière d'un système à la suite d'une différence de température. Selon cette définition, la chaleur en soi est un processus de transfert d'énergie et il est donc redondant d'utiliser l'expression «transfert de chaleur». La chaleur n'a d'autre choix que de transférer et l'expression «transfert de chaleur» renforce le concept erroné selon lequel la chaleur est une propriété d'un système qui peut être «transféré» à un autre système. Ce concept a été initialement proposé dans les années 1800 comme la théorie calorique (Keenan, 1958), On pense que la chaleur est une substance invisible (ayant une masse) qui est transférée d'un système à un autre en raison d'une différence de température. Bien que la théorie calorique ait été démentie, il est encore courant de parler de «transfert de chaleur».

2.2. Les modes de transfert de Chaleur

Les différents types de transfert de chaleur sont habituellement appelés "modes de transfert de chaleur". Il y en a trois : La conduction, la convection et le rayonnement.

2.2.1. Conduction :

Ceci se produit au niveau moléculaire quand un gradient de température existe dans un milieu, qui peut être solide ou fluide. La chaleur est transférée le long de ce gradient de température par conduction.

2.2.2. Convection :

Se produit dans les fluides dans l'un des deux mécanismes : le mouvement moléculaire aléatoire qui est appelé diffusion ou le mouvement en vrac d'un fluide transporte énergie d'un endroit à l'autre. Convection peut être soit forcé par exemple en poussant le flux le long de la surface ou naturel que ce qui arrive en raison de forces de flottabilité.

2.2.3. Rayonnement :

Occupe où l'énergie thermique est transférée par le phénomène électromagnétique, dont le soleil est une source particulièrement importante. Il se passe entre les surfaces à différentes températures même s'il n'y a pas de Milieu entre eux tant qu'ils se font face.

Dans de nombreux problèmes pratiques, ces trois mécanismes Générer le flux énergétique total, mais il est conventionnel de les considérer Séparément à ce stade d'introduction.

Nous avons besoin de décrire chaque processus de manière symbolique dans une équation raisonnablement simple à partir de, ce qui fournira la base pour les calculs ultérieurs.

2.3. Définitions

2.3.1. Champ de température

La valeur mesurée de la température en instant du temps dans chaque point de l'espace d'un domaine est un scalaire appelé le Champ de Température. $T = f(x, y, z, t)$

2.3.2. Gradient de température

Un gradient de température est une quantité physique qui décrit dans quelle direction et à quelle vitesse la température change le plus rapidement autour d'un emplacement particulier. Le gradient de température est une quantité dimensionnelle exprimée en unités de par unité de longueur. L'unité SI est le kelvin par mètre (K / m). Le gradient de température est la quantité vectorielle définie comme : $\nabla T = \left(\frac{\delta T}{\delta x}, \frac{\delta T}{\delta y}, \frac{\delta T}{\delta z} \right)$.

2.3.3. Flux de Chaleur :

L'écoulement de la chaleur se fait à cause d'un gradient de température des hautes vers les basses températures. La quantité de chaleur transmise par unité de temps et par unité d'aire de surface isotherme est nommée par la densité de flux de chaleur

$$\phi = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} \quad (W / m^2)$$

Avec :

ϕ : La densité de flux (W / m^2)

S : L'aire de la surface (m^2)

$\frac{dQ}{dt}$: La quantité de la chaleur par unité du temps (J / s)

On appelle flux de chaleur la quantité de chaleur transmise sur la surface S par unité de temps :

$$\varphi = \frac{dQ}{dt} \quad (W)$$

2.4. Conduction

Le transfert de chaleur dans un solide est appelé le transfert de chaleur par conduction. Ce mode de transfert se fait sans déplacement de matière, à cause d'un gradient de température. L'hypothèse de Fourier expliquée la théorie de la conduction, qui dit que la densité de flux est proportionnelle au gradient de température :

$$\vec{\varphi} = -\lambda \cdot \vec{\text{grad}} (T)$$

Ou sous la forme algébrique :

$$\varphi = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} \quad (W)$$

φ : Flux de chaleur transmis par conduction (W)

λ : La conductivité thermique du milieu ($W / m^2 \cdot C$)

x : Variable d'espace dans la direction du flux (m)

S : L'aire de la surface de passage du flux de chaleur (m^2)

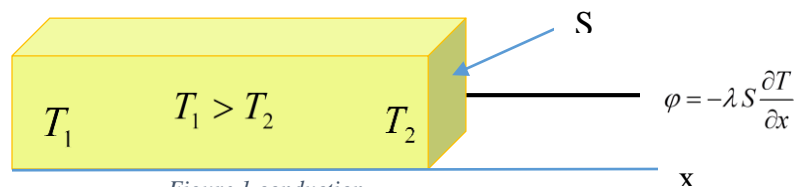


Figure 1 conduction

2.5. Convection

Le mode de transfert de chaleur par convection se compose de deux mécanismes. En plus du transfert d'énergie dû au mouvement moléculaire aléatoire (diffusion), l'énergie est également transférée par le mouvement massique, ou macroscopique, du fluide. Ce mouvement est associé au fait que, à tout instant, un grand nombre de molécules se déplacent collectivement ou sous forme d'agrégats. Un tel mouvement, en présence d'un gradient de température, contribue au transfert de chaleur. Parce que les molécules dans l'agrégat conservent leur mouvement aléatoire, le transfert de chaleur total est alors dû à une superposition du transport d'énergie par le mouvement aléatoire des molécules et par le mouvement en vrac du fluide. Il est de coutume d'utiliser la convection à long terme en se référant à ce transport cumulatif et l'advection terme se référant au transport

en raison du mouvement fluide en vrac. Par une simple définition c'est le transfert de chaleur entre un fluide et un solide ce mécanisme de transfert est régi par la loi de Newton :

$$\varphi = h \cdot S \cdot (T_p - T_\infty) \quad (W)$$

Avec :

φ : Flux de chaleur transmis par convection (W)

h : Coefficient de transfert de chaleur par convection ($W / m^2 \cdot C$)

T_p : Température de surface de parois (solide) ($^{\circ}C$)

T_∞ : Température du fluide loin de la surface du solide ($^{\circ}C$)

S : Aire de la surface de contact Solide/Fluide (m^2)

2.6. Rayonnement

Le rayonnement thermique est l'énergie émise par la matière qui est à une température non nulle. Bien que nous nous concentrerons sur le rayonnement des surfaces solides, l'émission peut également se produire à partir de liquides et de gaz. Indépendamment de la forme de matière, l'émission peut être attribuée à des changements dans les configurations d'électrons des atomes ou molécules constitutifs. L'énergie du champ de rayonnement est transportée par des ondes électromagnétiques (ou alternativement, des photons). Tandis que le transfert d'énergie par conduction ou convection nécessite la présence d'un milieu matériel, le rayonnement n'en a pas. En fait, le transfert de rayonnement se produit le plus efficacement dans le vide.

Considérons les processus de transfert de rayonnement pour une surface. Le rayonnement qui est émis par la surface provient de l'énergie thermique de la matière délimitée par la surface et la vitesse à laquelle l'énergie est libérée par unité de surface (W / m^2) est appelée la puissance émissive de surface E . Il y a une limite supérieure à la surface Émissive, qui est prescrit par la loi Stefan-Boltzmann : $E_b = \sigma T_s^4$.

Avec :

T_s : Température absolu de la surface (K)

σ : Le Constant de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} W / m^2 \cdot K^4$)

Une telle surface est appelée un radiateur idéal ou corps noir. Le flux thermique émis par une surface réelle est inférieur à celui d'un corps noir à la même température et est donné par :

$$E = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_s^4$$

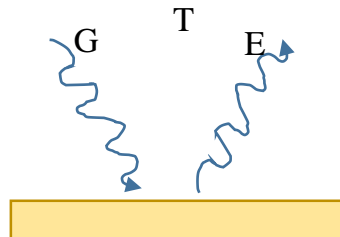


Figure 2 rayonnement

2.7. Le corps noir

L'idée d'un corps noir à l'origine a été introduite par **Gustav Kirchhoff** en 1860 comme suit :

« ... la supposition qu'on peut imaginer des corps qui, pour des épaisseurs infiniment petites, absorbent complètement tous les rayons incidents, et ne reflètent ni ne transmettent aucun. J'appellerai ces corps parfaitement noirs ou, plus brièvement, des corps noirs. ».

Un corps idéal (corps noir) est maintenant défini comme un corps qui permet à tout rayonnement incident de passer en lui (pas d'énergie réfléchi), et absorbe en interne tout le rayonnement incident (aucune énergie transmise par le corps). Ceci est vrai pour le rayonnement de toutes les longueurs d'onde et pour tous les angles d'incidence. Par conséquent, le corps noir est un absorbeur parfait pour tous les rayonnements incidents.

2.8. Modes combinés de transfert de chaleur

Dans la plupart des cas étudiés, la chaleur est transférée par plus d'un mode. Comme par exemple la chaleur peut être transférée par convection et rayonnement combinés, convection et conduction combinées, etc.

2.8.1. Combinés la Conduction et La Convection

Nous pouvons maintenant analyser les problèmes dans lesquels la conduction et la convection se produisent, en commençant par un mur refroidi par un fluide de chaque côté. Une description du transfert de chaleur par convection peut être donnée explicitement comme :

$$\frac{\varphi}{S} = \dot{q} = h(T_p - T_\infty)$$

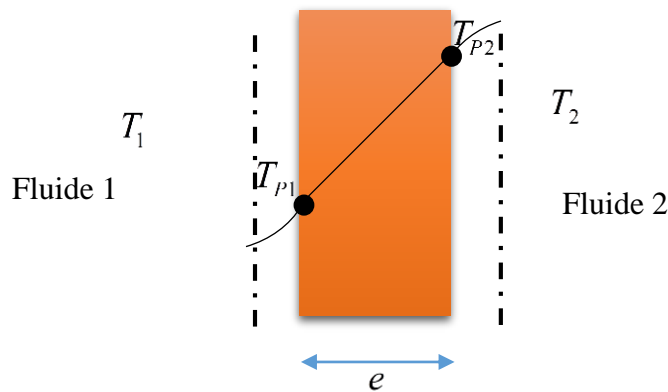


Figure 3 Un mur combiné entre la conduction et la convection

Le transfert de chaleur dans le fluide 1 est donnée par :

$$\frac{\varphi}{S} = h_1(T_{p1} - T_1)$$

Et pour le deuxième fluide est donnée par :

$$\frac{\varphi}{S} = h_2(T_{p2} - T_2)$$

A travers le mur :

$$\frac{\varphi}{S} = \frac{\lambda}{e}(T_{p2} - T_{p1})$$

La quantité $\frac{\varphi}{S}$ est la même dans toutes ces expressions. En les mettant tous ensemble pour écrire la chute de température globale connue, on obtient une relation entre le transfert de chaleur et la chute de température globale $(T_2 - T_1)$:

$$T_2 - T_1 = (T_2 - T_{p2}) + (T_{p2} - T_{p1}) + (T_{p1} - T_1) = \frac{\varphi}{S} \left(\frac{1}{h_1} + \frac{e}{\lambda} + \frac{1}{h_2} \right)$$

On peut définir une résistance thermique, R, comme précédemment, telle que :

$$\varphi = \frac{(T_2 - T_1)}{R}$$

Avec R est donnée par :

$$R = \frac{1}{h_1 \cdot S} + \frac{e}{\lambda \cdot S} + \frac{1}{h_2 \cdot S}$$

Est la résistance thermique pour une paroi solide avec un transfert de chaleur par convection de chaque côté.

$\frac{1}{h_1}$: Résistance thermique superficielle au transfert de la chaleur entre le fluide 1 et la surface du mur.

$\frac{e}{\lambda}$: Résistance thermique conductive au transfert de la chaleur par conduction à travers le mur.

$\frac{1}{h_2}$: Résistance thermique superficielle au transfert de la chaleur entre le fluide 2 et la surface du mur.

Chapitre 3 Principe du maximum d'entropie

- *Contraintes internes ;*
- *Principe du maximum d'entropie ;*
- *Variables thermodynamiques : température, pression, potentiel chimique, ... transformations quasi-statiques et réversibles*
- *Travail maximum et machines thermiques.*

3.1. Système Thermodynamique

Un système thermodynamique peut être complexe, il peut évoluer (évolution thermodynamique, chimique, biologique, ...). On caractérise un système suivant la nature de ces échanges (matière et énergie) avec l'extérieur. Le système est dit isolé s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu (l'univers est un système isolé). Il est dit fermé s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieure. Il est dit adiabatique si aucun échange de chaleur n'est possible avec l'extérieur.

3.2. Les grandeurs intensives et extensives

Chaque grandeur thermodynamique rentre dans l'une des trois familles suivantes : les grandeurs intensives, les grandeurs extensives et les autres grandeurs.

3.2.1. Grandeurs intensives

Une grandeur intensive est une grandeur homogène de degré 0 par rapport aux quantités de matière. En d'autres termes, sa valeur est indépendante de la quantité de matière du système.

De nombreuses grandeurs intensives sont construites à partir de deux grandeurs extensives X et Y :

- Les champs : ils sont de la forme $\frac{\partial X}{\partial Y}$ exemples : pression température,
- Les densités : ils sont de la forme $\frac{X}{Y}$ exemples :
 - Une grandeur molaire est de la forme $\frac{X}{N}$ ou N est la quantité de matières totale du système.
 - Une grandeur massique est de la forme $\frac{X}{M}$ ou M est la masse totale du système.
 - Une grandeur volumique est de la forme $\frac{X}{V}$ ou V est le volume du système.

3.2.2. Grandeur extensive

Une grandeur extensive est une grandeur homogène de degré 1 par rapport aux quantités de matière. En d'autres termes, sa valeur est proportionnelle à la quantité de matière du système.

3.3. L'énergie interne et le premier principe

L'énergie est un concept récent. Il a introduit en 1807, par T Young, célèbre pour ces travaux en optique, il vient du mot grec *énergeia* qui signifie force en action. Il avait déjà été utilisé par W Leibnitz en 1678, sous la forme d'une quantité qui se conservait dans la chute libre : la somme de « la force vive » (l'énergie cinétique) et de « force morte » (l'énergie potentielle de pesanteur). Le français L. de Lagrange le prend en compte implicitement dans les célèbres équations du mouvement qui portent son nom les équations de Lagrange. Ainsi que l'Irlandais W. Hamilton dans les équations coniques. Le premier principe est une généralisation de ce résultat au cas des systèmes les plus généraux, et a été énoncé clairement en 1845 par le médecin allemand J. R. Mayer. Il concerne les systèmes fermés. C'est-à-dire des systèmes qui ne peuvent échanger avec le milieu extérieur que de l'énergie. Le cas des systèmes ouverts, qui peuvent aussi échanger de la matière avec le milieu extérieur. Comme nous avons vu précédemment, l'énergie se conserve, cela signifie que si l'énergie d'un système varie, c'est forcément que ce système a reçu ou donné de l'énergie. Dit autrement, l'énergie ne peut ni être créée, ni disparaître. Lors d'une transformation nous pouvons écrire que :

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}^f - E_{tot}^i = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = Q + W$$

En thermodynamique, où les systèmes sont généralement au repos, on retient :

$$\Delta U = W + Q \text{ Ou } \partial U = \delta W + \delta Q$$

3.4. Equivalence en thermodynamique

Lorsque l'évolution est cyclique, l'énergie reprend sa valeur initiale après un cycle. Il en résulte que : $\partial U = \delta W + \delta Q = 0$

Ce résultat est à la base de l'expérience de Joule permettant le calcul de l'équivalent mécanique de la calorie par transformation complète du travail en chaleur. En effet avant le premier principe, travail et chaleur n'étaient pas reliés au point qu'il semblait naturel de les exprimer avec des unités différentes : pour le travail, le kilogramme-mètre

$1\text{ Kgm} = 9.81\text{ J}$ en France ou le foot-pound en Lander égale à 0.148 Kgm et pour la chaleur, la calorie $1\text{ cal} = 4.186\text{ J}$

3.5. Expérience de Joule

Le premier principe exprime l'équivalence entre travail et chaleur. L'expérience de Joule nous a permis de démontrer cette équivalence en 1849.

Une certaine masse d'eau est placée dans un récipient adiabatique. Une manivelle permet d'entraîner l'ascension d'une hauteur h de deux masses M reliées à un agitateur à palette qui trempe dans un liquide, comme illustré sur la figure au-dessous. Les pales étant conçues de telle sorte que le freinage était très efficace, les déplacements très lents, donc l'énergie cinétique du dispositif mécanique est négligeable. La levée de la masse $2M$ d'une hauteur h fournit au système un travail : $W = 2 \cdot M \cdot g \cdot h$.

Joule mesure expérimentalement une élévation de température, donc un transfert thermique $Q = mc\Delta T$.

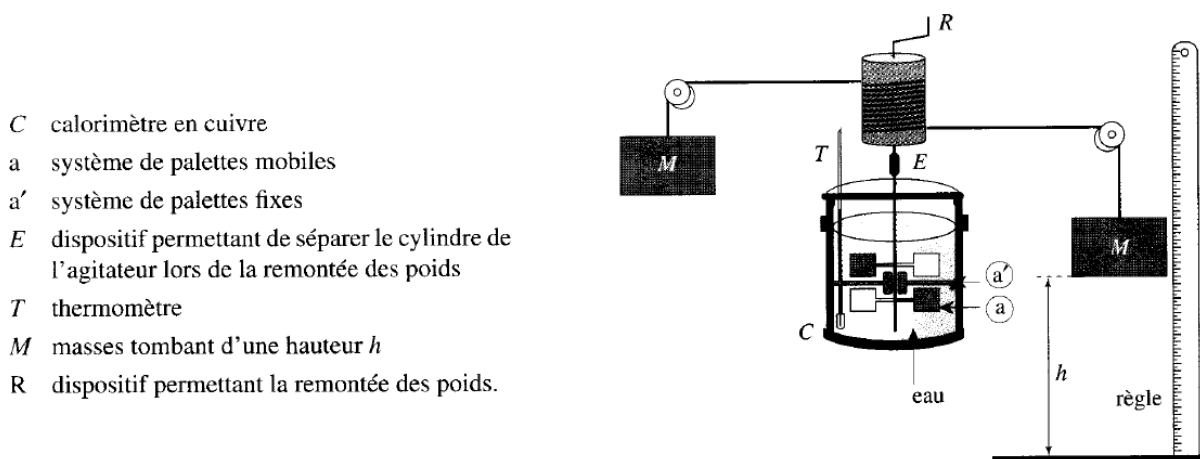


Figure 4 expérience de Joule [4]

Il mesure que :

- Lever $428,8\text{ g}$ d'une hauteur h de 1 m , fournit de quoi élever la température de 1 g d'eau de 1 degré centigrade.
- Dans de l'huile, le même transfert thermique est mesuré en levant $429,1\text{ g}$.

Joule a démontré que le transfert thermique ne dépend que du travail fourni est pas de la forme du récipient, de la nature du mélangeur, soit : $\frac{W}{Q} = \text{Cte}$.

Cette expérience montre que la chaleur et le travail ne sont que deux formes différents d'énergie. On a alors pu établir expérimentalement que 1 cal (unité historique de transfert thermique de chaleur) égale à 4.18 J (unité de travail).

3.6. Expression de U en fonction des variables d'état

Pour établir des expressions infinitésimales pour l'énergie interne au moyen des différentes variables thermodynamiques, on suppose que le système est fermé et la transformation réversible.

Avec les variables T et V , nous avons vu que $\delta Q = C_v dT + l dV$ et $\delta W = -P dV$. Nous en déduisons que : $dU = \delta Q + \delta W = C_v dT + (l - p) dV$, cette expression ne fait intervenir que deux différentielles dT et dV . La capacité calorifique à volume constant C_v s'exprime simplement par :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{Et} \quad l = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T.$$

3.6.1. L'enthalpie

De nombreuses transformations ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient ainsi une pression extérieure $p_{ext} = \text{Cste}$. Au cours d'une telle transformation, le travail échangé s'écrit simplement : $W = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV = -p_{ext} (V_f - V_i) = -p_f V_f + p_i V_i$

D'après le premier principe pour un système fermé s'écrit : $U_f - U_i = \Delta U = Q + W$

On peut écrire le transfert thermique Q comme :

$$Q = \Delta U - W = U_f - U_i + p_f V_f - p_i V_i = (U_f + p_f V_f) - (U_i + p_i V_i) = H_f - H_i = \Delta H$$

Le transfert thermique peut donc s'écrire comme la variation d'une nouvelle grandeur

$$H = U + pV$$

Appelée **enthalpie**. La différentielle totale de l'enthalpie s'écrit donc :

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q + \delta W + p dV = C_p dT + (h + V) dp$$

On a donc

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad h = -V + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

L'enthalpie est largement utilisée en chimie, dans la mesure où la plupart des réactions courantes se produisent à la pression atmosphérique. Uniquement dans ces conditions, la chaleur échangée est directement la variation d'enthalpie $Q = \Delta H$.

3.7. L'entropie et la deuxième loi

Historiquement, il existe plusieurs énoncés du deuxième principe de la thermodynamique, en général reliés au fonctionnement des machines thermiques, ce qui est compréhensible puisqu'ils sont issus de réflexions menées au début de l'ère industrielle, entre 1810 et 1860.

Cependant, comme ce principe dépasse largement le cadre restreint des machines thermiques, nous avons choisi une présentation plus récente et plus générale proposée par le chimiste belge I. Prigogine dans les années 1950. Cette présentation introduit d'emblée une grandeur d'état extensive non conservative, l'entropie généralement notée S .

Énoncé : pour tout système fermé, il existe une fonction des variables d'état, extensive, non conservative, appelée entropie S , telle que sa variation, entre deux dates successives t_1 et $t_2 > t_1$, s'écrit :

$$\Delta S = S^r + S^p \text{ avec } S^r = \int \frac{\delta Q}{T} \text{ et } S^p \geq 0$$

S^r Étant l'entropie reçue, S^p la production d'entropie et T une grandeur appelée la température thermodynamique en chaque point de la surface fermée S qui délimite le système.

Plusieurs énoncés existent pour la deuxième loi. On donne deux :

Une transformation dont le seul résultat final est de transformer en travail de la chaleur extraite d'une seule source dont la température reste fixe est impossible. (Lord Kelvin).

Une transformation dont le seul résultat final est de transférer de la chaleur d'un corps à une température vers un corps à une température plus élevée est impossible. (Clausius).

La première loi de la thermodynamique est concentrée sur une fonction d'état, U . Il s'avère pratique de trouver une autre fonction d'état autour de laquelle graviterait la 2ème loi. Cette fonction /variable d'état, on la doit à Clausius qui l'a énoncée autour des années 1850. On l'appelle l'Entropie et on la note S .

On demande à S comme à U d'être des fonctions d'état extensive, c'est-à-dire dont la valeur est donnée ou calculable dans chaque état thermodynamique du gaz. En point de vu mathématique dS doit alors être une différentielle exacte. Clausius propose de définir

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

On doit se rappeler que δQ n'est pas une différentielle et que les intégrales ci-dessus

représentent $\lim_{K \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^K \frac{\Delta Q_i}{T_i}$ ou on aurait décomposé la transformation en un nombre très

grand (N) de micro-transformations, chacune échangeant ΔQ_i à température T_i .

On peut alors énoncer la seconde loi de la façon suivante : ***dans un système isolé en transformation, S ne peut pas décroître.*** C'est l'énoncé quantitatif.

On peut démontrer que, sur un cycle complet constitué de transformations réversibles et découpé en un grand nombre d petits segments de transformation sur lesquels nous

obtenons : $\sum_i^{\text{cycle}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$.

Prenons maintenant deux états, 1 et 2 relier-les par deux transformations réversibles

quelconque, notées A et B. les résultats ci-dessus nous dira que : $\int_{A:1}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{B:2}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$ et

donc : $\int_{A:1}^2 \frac{\delta Q}{T} = -\int_{B:2}^1 \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \int_{A:1}^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{B:1}^2 \frac{\delta Q}{T}$ Comme A et B sont quelconque, nous

concluons que le calcul de $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ est indépendant du chemin suivi pour passer de 1 à 2.

Il devra s'ensuivre mathématiquement que la quantité $\frac{\delta Q}{T}$ est une différentielle (exacte), une condition nécessaire pour que S soit fonction d'état. Nous serons donc justifiés d'écrire, avec $\delta Q = dU - \delta W = dU + p dV$.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \Leftrightarrow S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Si un système se trouve dans son état d'entropie maximale et qu'il est isolé, alors il ne peut pas se transformer spontanément vers un autre état puisqu'il devrait alors réduire son entropie, ce que la 2eme loi ne permet pas. Par exemple, de l'air tiède décomprimé ne va pas spontanément se recomprimer vers une température élevée.

3.7.1.Principe d'évolution :

Considérons l'évolution réversible d'un système thermiquement isolé. En vertu du second principe, son entropie ne peut que croître :

$$I \rightarrow F : \Delta S_I^F = S(F) - S(I) \geq 0$$

$$F \rightarrow I : \Delta S_F^I = S(I) - S(F) \geq 0$$

Ces deux conditions simultanément réalisées imposent : $S(F) = S(I)$. L'égalité $\Delta S_I^F = 0$ correspond au cas réversible et l'inégalité au cas irréversible de l'évolution $I \rightarrow F$.

Ce que nous résumons par :

$$\Delta S_{\text{isolé}}^{\text{irr}} \geq 0 \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \Delta S_{\text{isolé}} > \text{évolution irréversible} \\ \Delta S_{\text{isolé}} = \text{évolution réversible} \\ \Delta S_{\text{isolé}} < \text{évolution impossible} \end{cases}$$

3.7.2.Condition d'entropie maximale

L'entropie d'un système fermé et calorifugé hors d'équilibre ne peut que croître, elle atteint son maximum lorsque l'équilibre est établi.

La valeur X_{eq} que prend la variable X interne au système à l'équilibre vérifie :

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{\text{autres variables fixées}} \right]_{X=X_{\text{eq}}} = 0$$

La condition de stabilité de cet équilibre pour $X = X_{\text{eq}}$ s'écrit :

$$\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right)_{\text{autres variables fixées}} \right]_{X=X_{\text{eq}}} < 0$$

3.8. Entropie et variables d'état

Considérons un système fermé, monophasé décrit par l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$.

L'état de ce système est défini par deux paramètres, T , V par exemple. Cependant, un de ces paramètres est intensif et l'autre extensif. Nous avons à notre disposition un autre paramètre extensif, l'énergie interne $U(T, V)$. Des arguments mathématiques permettent d'affirmer que l'état d'un fluide à l'équilibre thermodynamique peut aussi être entièrement déterminé par ses paramètres U et V .

3.8.1. Température thermodynamique

Dans le cas de systèmes fermés régis par une équation d'état $f(P, V, T) = 0$, l'entropie est une fonction des deux paramètres U et V . Nous pouvons écrire $S(U, V)$. La variation de S lors d'une modification infinitésimale de V et de U s'écrit sous la forme différentielle :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \text{ Différentielle totale de } S.$$

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \text{ a les propriétés d'une température.}$$

Nous l'appellerons température thermodynamique notée T_{thermo} . Nous admettrons que cette température peut être identifiée à la température absolue (température du gaz parfait).

$\frac{1}{T_{thermo}} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$ et $T_{thermo} = T_{absolue} = T$. Cette définition impose l'unité de la fonction entropie, S s'exprime en J/K.

3.8.2. Pression thermodynamique

Nous avons identifié la température à la première dérivée partielle de la différentielle de l'entropie :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

La seconde dérivée partielle s'exprime en $J/K \cdot m^3$ soit en Pa/K . Elle est donc homogène au rapport d'une pression par une température. Nous définissons la pression thermodynamique par :

$$\frac{P_{thermo}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \text{ et } P_{thermo} = P$$

3.8.3. Entropie du gaz parfait

En partant de l'identité thermodynamique, de l'équation d'état et de l'expression de l'énergie interne du gaz parfait, nous obtenons les expressions différentielles de l'entropie pour le modèle du gaz parfait.

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

$$dS = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) = n \left(C_{P,m} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right)$$

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right) = n \left(C_{V,m} \frac{dP}{P} + C_{P,m} \frac{dV}{V} \right)$$

Cette expression doivent pouvoir être retrouvées rapidement. Elle sont utilisables pour calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait évoluant de manière quelconque entre un état initial et un état final d'équilibre puisque S est une fonction d'état.

Supposons γ constant dans le domaine de température étudié : par intégration nous obtenons les expressions suivantes de l'entropie :

$$\begin{aligned} S(V, T) &= n \frac{R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S(V_0, T_0) \\ &= nC_{V,m} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S(V_0, T_0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(P, T) &= n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + S(P_0, T_0) \\ &= nC_{P,m} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + S(P_0, T_0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(P, V) &= n \frac{R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S(P_0, T_0) \\ &= nC_{V,m} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + nC_{P,m} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S(P_0, T_0) \end{aligned}$$

Si \mathcal{V} est indépendant de la température.

3.9. Transformation quasi-statique

Définition : une transformation est quasi-statique lorsque le système est à chaque instant infiniment voisin d'un état d'équilibre interne.

Les variables d'état sont donc définies pendant la transformation et varient continûment. Au cours d'une transformation élémentaire (ou étape infinitésimale de la transformation, notée $d\tau$) : les paramètres P, V, T donnent $P + dP, V + dV, T + dT$. De plus, les paramètres d'état vérifient toujours l'équation d'état.

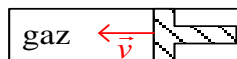
Condition nécessaire et suffisante pour que la transformation soit quasi-statique : il faut que la durée de la transformation soit très supérieure aux temps de relaxation du système (donne donc le temps au système d'atteindre un équilibre interne à chaque étape de la transformation)

3.10. Transformation réversible

Définition : une transformation réversible est une transformation quasi-statique renversible : la transformation inverse (τ^{-1} , état final \rightarrow état initial) est une transformation possible du système. Attention : la transformation inverse doit être exactement dans le sens inverse de la transformation, pas une transformation complètement différente (qui est toujours possible d'une manière ou d'une autre).

Caractérisation : une transformation est réversible lorsque le système est infiniment voisin d'un état d'équilibre (pas seulement interne contrairement à une transformation quasi-statique) au cours de chaque étape de la transformation.

3.10.1. Exemples de transformations quasi-statiques et réversibles



On comprime le gaz en enfonçant le piston à la vitesse v

La transformation est quasi-statique si $v \ll v^*$: homogénéité et définition de P et T pendant la compression. Si $v \sim v^*$: onde de choc (discontinuité de P et T), donc non quasi-statique.

Thermostat à T_0 :

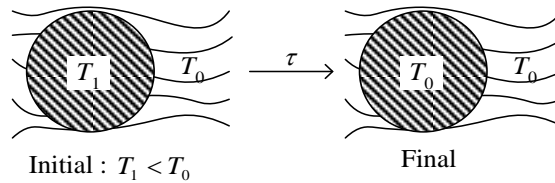


Figure 5 transformation quasi-statique réversible

Pendant la transformation : $T_{\text{solide cœur}} < T_{\text{solide surface}}$, donc le système n'est pas en équilibre interne, donc la transformation n'est pas quasi statique. Transformation quasi-statique alternative : on fait varier lentement la température du thermostat de T_1 à T_0 .

Diffusion d'un gaz :

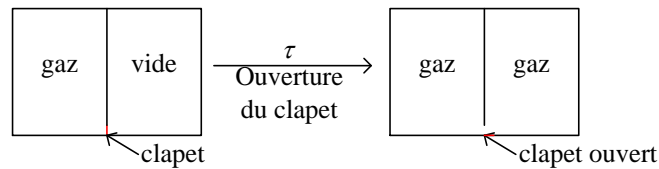


Figure 6 diffusion d'un gaz

Si la taille du clapet est grande, la transformation n'est pas quasi-statique. Si elle est petite, la transformation est quasi-statique (mais irréversible dans tout les cas).

Les réactions chimiques sont des transformations irréversibles.

Idem pour les frottements :

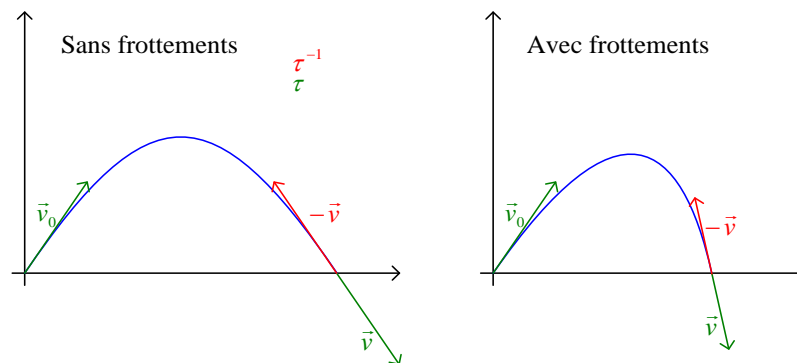


Figure 7 idem avec et sans frottements.

Hystérésis : le système n'a pas d'équation d'état (exemple : ressort étiré au-delà de sa limite d'élasticité). La transformation est alors irréversible.

Remarque : on parle de réversibilité interne lorsqu'une transformation est quasi-statique, et que l'irréversibilité est localisée hors du système.

3.10.2. Diagrammes T-S

Une transformation quasi-statique peut être représentée dans un diagramme T-S pour une étape infinitésimale d'une transformation réversible interne : $\delta Q_{réve} = TdS = \pm \text{Aire}$ sous la courbe représentative de la transformation donc $Q_{AB} = \int_A^B \delta Q_{réver} = \int_{S_A}^{S_B} TdS = + \text{Aire}$ sous la courbe (si $S_B > S_A$)

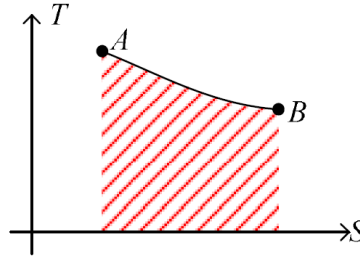


Figure 8 la courbe T,S

3.10.3. Transformation cyclique

$Q_{cycle} = Q_{r_1} + Q_{r_2} = -\text{Aire} + \text{Aire} = -\text{Aire}$ délimitée par la transformation $W_{cycle} = -Q_{cycle} > 0$ le cycle est donc résistant.

De même, si la transformation se fait dans le sens horaire, la chaleur reçue sera positive.

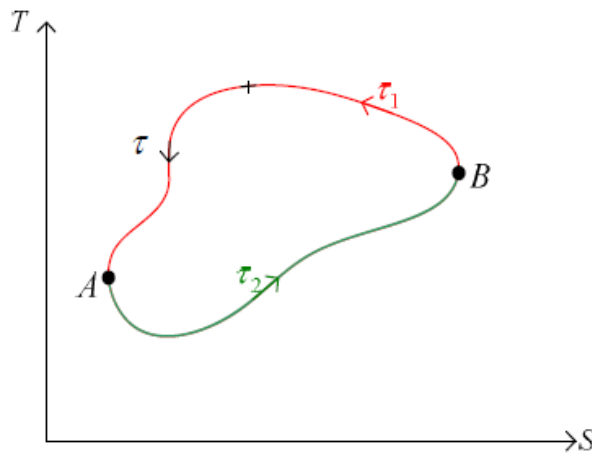


Figure 9 transformation cyclique.

3.10.4. Cycle de Carnot

En coordonnées de Clapeyron :

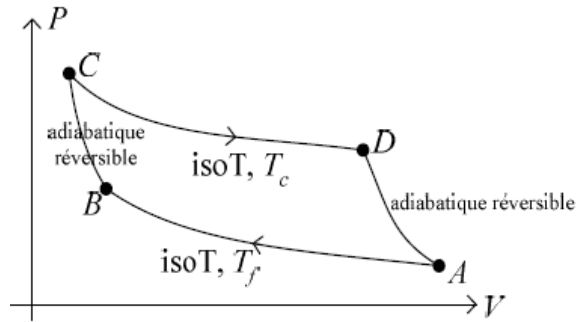


Figure 10 Coordonnées de Clapeyron

T-S diagramme du même cycle

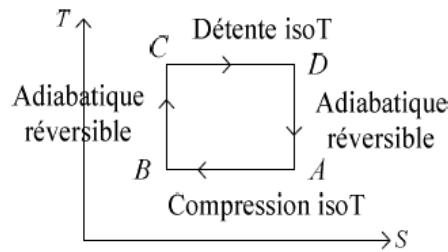


Figure 11 Diagramme T-S

Remarque : la transformation suit le sens horaire dans les deux cas.

$$Q_{AB} = -Aire < 0 \text{ le système cède de la chaleur à } T_f$$

$$Q_{CD} = +Aire > 0 \text{ le système reçoit de la chaleur à } T_c$$

$$W_{cycle} = -Q_{cycle} = -Aire \text{ délimitée par la transformation } < 0 \text{ (moteur)}$$

$$r = \frac{-W}{Q_{CD}} = \frac{(T_c - T_f)(S_A - S_B)(\text{rectangle})}{(T_c - 0)(S_A - S_B)} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Chapitre 4- Eléments de théorie cinétique et phénomènes irréversibles

- *Eléments de théorie cinétique et phénomènes irréversibles*
- *section efficace, temps de vol, libre parcours moyen ;*
- *température, pression ;*
- *exemples de lois physiques irréversibles ;*
- *approximation du libre parcours moyen, conductibilité thermique,*
- *coefficient de diffusion.*

4.1. Introduction

Certaines propriétés macroscopiques, telles que la diffusion moléculaire, la diffusion thermique, la conductivité électrique et la viscosité, peuvent être attribuées au transport de grandeurs physiques par les molécules. Ainsi, la diffusion moléculaire et due au transport du nombre des particules par unité de volume, la diffusion thermique au transport de l'énergie, la conduction électrique au transport de la charge électrique et la viscosité d'un fluide au transport de la quantité de mouvement.

L'étude fondamentale des phénomènes de transport, à partir d'une théorie microscopique, exigerait la connaissance de la distribution moléculaire en fonction du temps, puisque la valeur de la grandeur transportée en un point varie au cours du temps. Une méthode approchée mais beaucoup plus simple, qui permet de rendre compte de ces phénomènes dans les gaz, consiste à considérer que les particules ont une trajectoire rectiligne, entre deux collisions, et à introduire le concept de libre parcours moyen.

4.2. Libre parcours moyen

Dans un solide, les atomes ou molécules oscillent autour de leur position d'équilibre. En revanche, dans un liquide ou dans un gaz, les particules se déplacent en s'entrechoquant continuellement. On introduit alors la notion de libre parcours moyen.

On appelle libre parcours moyen la distance moyenne l parcourue par une particule entre deux chocs successifs. Les molécules étant beaucoup plus proches les unes des autres dans un liquide que dans un gaz, le libre parcours moyen sera beaucoup plus élevé dans un gaz que dans un liquide. Dans un liquide, le libre parcours moyen est de l'ordre de la distance intermoléculaire soit $l \approx 10^{-10} m$.

Dans un gaz, aux températures et pression usuelles, il est de l'ordre du micromètre $l \approx 1 \mu m$

4.2.1. Modèle des sphères dures

On assimile un atome à une sphère dure de centre A et de rayon r . On considère qu'elle se déplace parmi les autres sphères supposées identiques et fixes. On note n^* le nombre d'atomes par unité de volume. Plus n^* sera élevé, plus le libre parcours moyen sera faible. On considère l'axe défini par le point A et \vec{v} vitesse de déplacement de la sphère mobile.

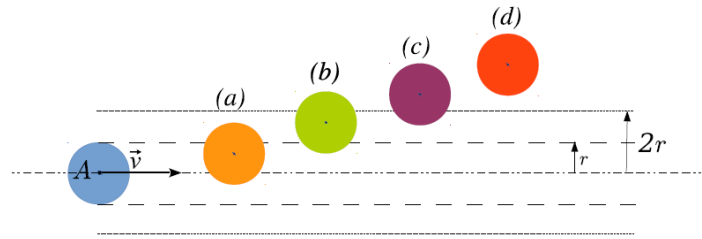


Figure 12 modèle des sphères dures

Au cours de son déplacement la sphère mobile pourra percuter une autre sphère à condition que le centre de cette dernière soit situé à une distance inférieure à $2 \cdot r$ de l'axe (positions (a) et (b)). Par contre si son centre se trouve au-delà de cette distance $2 \cdot r$ elle ne sera pas touchée (positions (c) et (d)).

Lorsque la sphère bleue parcourt une longueur l , elle doit subir un choc et donc ne rencontrer qu'une seule sphère.

Le cylindre de longueur l et de rayon $2 \cdot r$ ne doit contenir qu'une seule sphère.

$$n \cdot \pi (2 \cdot r)^2 l = 1$$

$$l = \frac{1}{n \cdot \pi (2r)^2} = \frac{1}{n \cdot \sigma}$$

$\sigma = \pi (2r)^2$ est appelée section efficace (cette grandeur est homogène à une surface).

Ce modèle, très grossier, permet cependant une estimation du libre parcours moyen.

4.3. Analyse dimensionnelle de la pression

4.3.1. Rappel

La force élémentaire $d\vec{F}$ qu'exerce le fluide sur l'élément de surface dS de la paroi s'exprime sous la forme $d\vec{F} = p d\vec{S}$. Avec $d\vec{S} = \vec{n} \cdot dS$ vecteur surface élémentaire : dS représente l'aire de la surface et \vec{n} est un vecteur unitaire normal à la surface du récipient et orienté vers l'extérieur.

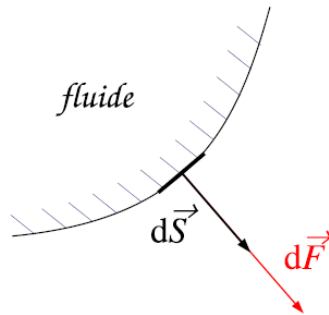


Figure 13la pression

Les chocs des molécules de gaz sur la paroi lui transmettent de la quantité de mouvement et créent ainsi une force.

Comme ce sont les chocs molécules-parois qui interviennent on peut penser que la pression dépend *a priori* de

- la masse m d'une molécule.
- la vitesse.
- le nombre de molécules par unité de volume n^* (plus un gaz est dense, plus on s'attend à ce que sa pression soit forte).

On cherchera une expression de p de la forme : $p = K \cdot m^\alpha \cdot v^\beta \cdot n^{*\gamma}$

Avec K une constante sans dimension. Déterminer α , β et γ .

La pression est homogène à une force par unité de surface : $[p] = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-2} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

D'où $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} = \text{kg}^\alpha \cdot (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})^\beta \cdot \text{m}^{-3\gamma} = \text{kg}^\alpha \cdot \text{m}^{\beta-3\gamma} \cdot \text{s}^{-\beta}$

On déduire :

- $Kg : \alpha = 1$
- $m : \beta - 3\gamma = -1$
- $s : \beta = 2$

D'où $\alpha = 1, \beta = 2, \gamma = 1$

$$p = K \cdot m \cdot v^2 \cdot n^*$$

4.3.2. Définition cinétique de la température

La température cinétique T mesure l'énergie cinétique moyenne des particules microscopiques.

$$\text{On a } \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

Où $\langle E_c \rangle$ désigne l'énergie cinétique moyenne de translation d'un atome ou d'une molécule de gaz.

La température T se mesure en kelvin.

k_B est appelée constante de Boltzmann. On a $k_B = \frac{R}{N_A}$ avec $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

constante des gaz parfaits et $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ la constante d'Avogadro.

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4.3.3. Approximation du libre parcours moyen

Notre "gaz modèle" est un gaz dilué avec des particules qui ne se rencontrent que rarement. A tel point que nous avons pour l'instant négligé tous ces chocs. En fait, c'est faux, il existe des collisions entre les particules.

Soit $\sigma = \pi D^2$, cette surface est appelée section efficace, un choc ne peut se produire entre deux particules que si elles se rapprochent de moins de cette distance. On va maintenant définir le libre parcours moyen. C'est la distance

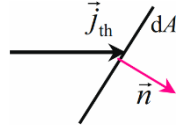
4.4. Conductibilité thermique

La conduction thermique est un phénomène de transport par transfert thermique. Ses principales propriétés sont décrites et comparées à celle de la conduction électrique (voir chapitre II). Le système étudié est hors équilibre thermodynamique. Dans ce système, il existe des inhomogénéités de température qui entraînent un transfert thermique d'énergie, sans le transport de matière (la conduction thermique). Dans les fluides, la conduction thermique est très souvent masquée par la convection, qui s'accompagne de mouvements macroscopiques de matière.

4.4.1. Conductivité thermique

La densité de courant thermique \vec{j}_{th} est le transfert thermique traversant l'unité de surface par unité de temps.

$$\delta Q = \vec{j}_{th} \cdot \vec{n} \cdot dA \cdot dt$$



δQ : Transfert thermique traversant la surface (J)

dA : Surface (m^2) ;

dt : Intervalle de temps (s)

\vec{n} : Vecteur unitaire normal à la surface

\vec{j}_{th} : Densité de courant thermique (W / m^2)

4.4.2. Loi de Fourier

Un déséquilibre thermique conduit à une densité de courant thermique qui tend à réduire le déséquilibre qui l'engendre et dont l'importance est proportionnelle à l'importance du déséquilibre tant qu'il n'est pas trop élevé ; la loi de Fourier de conduction thermique s'écrit comme suit :

$$\vec{j}_{th} = -K_T \overrightarrow{grad} T$$

K_T Conductivité thermique ($W / m.K$)

\vec{j}_{th} Densité de courant thermique (W / m^2)

T Température (K)

À une dimension, selon x , cette loi s'écrit : $j_{th}(x,t) = -K_T \frac{\partial T(x,t)}{\partial x}$

- La conductivité thermique K_T est positive, d'où le signe "-" dans la loi de Fourier.
- La densité de courant thermique est orientée dans le sens des températures décroissantes.
- Cette loi phénoménologique est linéaire et vérifie le second principe.

4.5. Coefficient de diffusion, Loi de FICK

4.5.1. Expériences de diffusion

L'expérience consiste à étudier la migration d'un ensemble de traceurs représentatifs des différents radionucléides à travers une tranche d'argilite placée entre un réservoir amont, contenant les traceurs, et un réservoir aval qui n'en contient pas. La différence de concentration imposée entre les réservoirs va engendrer la migration des traceurs de l'amont vers l'aval afin d'homogénéiser la concentration des traceurs entre les deux réservoirs. Le suivi régulier des concentrations en traceurs dans les deux réservoirs permet d'accéder au flux de radionucléides à travers l'argilite. Ces informations permettent ensuite de déterminer les valeurs des paramètres de transport propres à chacun des traceurs étudiés.

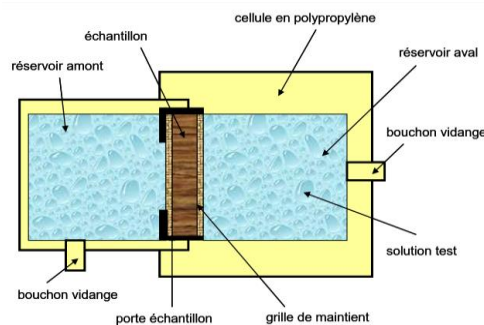


Figure 14 Schéma de principe d'une expérience dite de **through diffusion**.

4.5.2. Loi de Fick

Cette loi établie expérimentalement est de nature phénoménologique. Ce n'est donc pas une loi structurelle, mais une loi constitutive, comme la loi d'Ohm dont elle est l'analogue en électricité. Elle traduit, à l'approximation linéaire, la proportionnalité du courant volumique de particules $j_n(r,t)$ et du gradient de la concentration $n_v(r,t)$, ce que l'on écrit, à une dimension x , sous la forme :

$$j_{n,x}(x,t) = -D \frac{\partial n_v(x,t)}{\partial x}$$

Où n_v est fonction des variables x et t , le signe moins rappelant que le courant de particules est dirigé vers les faibles concentrations. La grandeur D , toujours positive, est appelée le **coefficient de diffusion**. On l'exprime en m^2/s dans le système international par ce que :

$$\dim D = \frac{L}{L^{-3}} \times \frac{1}{L^2 T} = L^2 T^{-1}$$

Les limitations de cette loi sont observées pour des concentrations n_v ou trop fortes ou trop faibles (de l'ordre des fluctuations). A trois dimensions, la relation du gradient de concentration s'exprime simplement à l'aide de l'opérateur gradient :

$$j_n = -D \operatorname{grad} n_v .$$

Chapitre 5- *Fonctions thermodynamiques*

- *Choix des variables thermodynamiques*
- *Potentiels thermodynamiques*
- *Capacités calorifiques*
- *Relation de Gibbs-Duhem*

5.1. Le choix des variables thermodynamique :

Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que, pour tous les changements possibles de l'état d'un système qui ne modifient pas son énergie, la variation de son entropie soit nulle ou négative ; que dans tous les changements d'état où son entropie ne varie pas, la variation de son énergie soit nulle ou positive.

Il existe deux formes d'énergie, l'énergie libre et l'énergie liée. Dans un système dont la température est maintenue uniforme et constante, les réactions qui commencent d'elles-mêmes et continuent sans le secours d'aucun travail externe ne peuvent se produire que dans le sens où l'énergie libre diminue.

À certains égards, le principe de conservation de l'énergie est une définition de l'énergie. L'énergie est la grandeur physique qui se conserve dans un système isolé et dans l'Univers. C'est une intégrale première des équations différentielles qui régissent l'évolution des systèmes. En thermodynamique, plusieurs fonctions d'état peuvent lui être associées, selon les variables d'état les mieux adaptées à la description du système physique considéré. En particulier pour un système divariant, il existe plusieurs choix possibles des deux paramètres d'état qui permettent de le décrire. Ainsi, comme le montre la relation thermodynamique fondamentale,

$$\begin{cases} dU(S, V) = TdS - PdV \\ dH(S, P) = TdS + VdP \end{cases}$$

Le choix de l'entropie S et du volume V est-il celui de l'énergie interne $U(S, V)$ tandis que le choix de S et de la pression P est celui de l'enthalpie $H(S, P)$. Cela peut être également être déduit de l'écriture différentielle du premier principe, selon que l'on considère les travaux volumétrique δW^{qs} ou technique δw^{qs} échangeables par le système au cours d'une transformation quasistatique (qs) :

5.1.1. Rappel

Le travail technique quasi-statique différentiel δw^{qs} est défini par la quantité VdP .

$$\begin{cases} dU = \delta Q^{qs} + \delta W^{qs} \\ dH = \delta Q^{qs} + \delta w^{qs} \end{cases}$$

Il est remarquable que l'on puisse passer de l'énergie interne à l'enthalpie par simple ajout de la fonction d'état que constitue le produit PV :

$$dH = dU + PdV + VdP = d(U + PV)$$

Cette opération mathématique, qui permet d'intervertir le rôle des paramètres P et V dans l'expression différentielle, est nommée « transformation de Legendre ». Comme l'énergie est définie par deux paires de paramètres d'état associés, les couples thermique (T, S) et mécanique

(P, V) , il existe une autre transformation de Legendre. En soustrayant le produit TS (« énergie liée ») à l'énergie interne et à l'enthalpie, on obtient deux nouvelles fonctions d'état permettant de caractériser l'énergie, l'énergie libre $F(T, V)$ et l'enthalpie libre $G(T, P)$:

$$\begin{cases} F = U - TS \\ G = H - TS \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} dF(T, V) = -SdT - PdV \\ dG(T, P) = -SdT + VdP \end{cases}$$

Le but de ce cours est de mettre en lumière l'utilité des fonctions thermodynamiques associées au principe de conservation de l'énergie. Cette utilité ne se limite pas au choix des variables thermodynamiques les plus adaptées. Ces fonctions seront en effet des « potentiels thermodynamiques » prenant parfois des valeurs minimales à l'équilibre. De plus, elles permettent para définir mathématiquement beaucoup de « coefficients thermiques » d'un système. Enfin, elles conduisent au « potentiel chimique », fonction cruciale pour la compréhension des systèmes ouverts, des transitions de phase et dièses réactions chimiques.

5.2. Potentiels thermodynamiques

5.2.1. Travaux quasi-statique et non quasi-statique

Les concepts de quasi staticité et de réversibilité ne sont pas des critères purement théoriques. Ils ont des conséquences sur les grandeurs relatives des quantités d'énergie qu'un système est susceptible d'échanger de l'énergie par travail ou par chaleur avec l'extérieur.

Pour l'illustrer, considérons une compression non quasi-statique d'un système Ω par des forces extérieures. La pression extérieure P_{ext} appliquée à Ω est supérieure à la pression interne P du gaz (si elle était égale, la compression serait quasi-statique ; il est bien sur exclu de réaliser une compression avec une pression inférieure). D'autre part, le volume de Ω tendant à diminuer au cours d'une compression, la quantité dV est négative. Par suite, pour une compression non quasi-statique :

$$P_{ext} > P \Rightarrow -P_{ext}dV > -PdV \quad 5$$

Cette inégalité algébrique stricte entre travail volumétrique non quasi-statique (nqs) et travail volumétrique quasi-statique est conservée dans le cas inverse de la détente (où dV est positive) :

$$P_{ext} < P \Rightarrow -P_{ext} dV > -PdV \quad 6$$

Dans tous les cas, il apparaît que le travail est algébriquement inférieur si la transformation est quasi-statique :

$$W^{qs} < W^{nqs} \quad 7$$

De plus, d'après le premier principe, les chemins quasi-statiques et non quasi-statiques conduisant le système au même état final sont équivalents pour l'énergie interne :

$$dU = Q^{qs} + W^{qs} = Q^{nqs} + W^{nqs} \quad 8$$

De l'inégalité (7) découle donc une inéquation algébrique symétrique pour la quantité d'énergie échangée par chaleur :

$$Q^{qs} > Q^{nqs} \quad 9$$

L'inégalité (9) restant valide lorsque l'on considère la variation d'enthalpie ΔH du système, l'inégalité (7) reste également valide pour le travail technique w :

$$w^{qs} = \Delta H - Q^{qs} < w^{nqs} = \Delta H - Q^{nqs} \quad 10$$

5.3. Énergie interne et enthalpie, potentiels pour le travail adiabatique

Par définition de la température thermodynamique et d'après le postulat de Nernst-Planck, qui implique une croissance de l'entropie avec la température, il apparaît que les dérivées premières et secondes de l'énergie interne et de l'enthalpie par rapport à l'entropie sont positives :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial U \text{ ou } H}{\partial S} \right)_{V \text{ ou } P} = T > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 U \text{ ou } H}{\partial S^2} \right)_{V \text{ ou } P} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V \text{ ou } P} > 0 \end{array} \right.$$

De là, il est aisé de déduire l'allure générale de la courbe de stabilité de l'énergie interne ou de l'enthalpie d'un système en fonction de l'entropie. À droite de la courbe de stabilité représentée à la figure 2, l'entropie prend une valeur plus grande que la valeur de

l'entropie à l'équilibre. Or, selon le deuxième principe, l'entropie est maximale à l'équilibre. La zone à droite de la courbe est donc interdite au système. En revanche, des états instables sont permis à gauche de la courbe (aire d'instabilité).

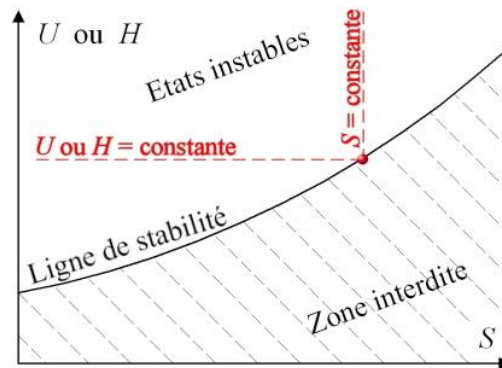


Figure 15 Courbe de stabilité

Au-dessous montre que, à énergie interne ou enthalpie constantes (cas du système isolé), l'entropie est maximale à l'équilibre. De plus, pour une entropie donnée, l'énergie du système est plus grande pour un état situé dans l'aire d'instabilité que pour l'état situé sur la courbe de stabilité. À entropie constante, toute évolution du système vers son état d'équilibre se traduit donc par une diminution de l'énergie. Une telle évolution vers un minimum de l'énergie rappelant l'évolution spontanée de l'énergie potentielle vers un minimum dans les systèmes mécaniques, on nomme « potentiels thermodynamiques » les fonctions U et H . Ce résultat est schématisé par la figure 3, qui donne l'évolution de U ou H en fonction de V (ou P) à entropie constante. L'état du système y est représenté par une petite boule, qui tend à occuper la position la plus basse (l'équilibre). Il importe ici de relever qu'à entropie constante (transformation adiabatique quasi-statique), l'énergie échangée est égale au travail quasi-statique (volumétrique pour l'énergie interne et technique pour l'enthalpie) :

$$\begin{cases} dU(S = \text{Cst}, V) = -PdV \\ dH(S = \text{cst}, P) = VdP \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta U = W^{qs} \\ \Delta H = w^{qs} \end{cases}$$

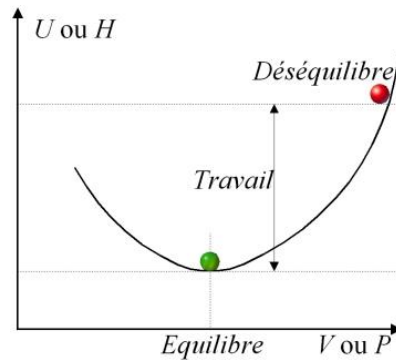


Figure 16 Puits de potentiel

Compte tenu de l'inégalité (7) entre travaux quasi-statique et non quasi-statique, il en découle en règle générale :

$$\begin{cases} -\Delta U \geq -W \\ -\Delta H \geq -w \end{cases}$$

Les travaux $-W$ et $-w$ sont ceux échangés par l'opérateur. Les variations $-\Delta U$ et $-\Delta H$ sont donc les quantités de travail que l'opérateur peut récupérer ou dépenser dans la configuration optimale au cours d'une transformation adiabatique (le cas quasi-statique, ici réversible). L'énergie interne et l'enthalpie sont des « potentiels pour le travail adiabatique ». Par ailleurs, compte tenu de l'inégalité, il est possible d'écrire pour l'énergie interne comme pour l'enthalpie :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U(S, V = \text{Cst}) \\ \Delta H(S, P = \text{Cst}) \end{array} \right\} = \int T dS = Q^{qs} > Q^{nqs}$$

Aussi, $\Delta U \geq Q_v$ à volume constant et $\Delta U \geq Q_p$ à pression constante. L'énergie interne et l'enthalpie sont également des « potentiels pour le transfert thermique ». L'enthalpie est la fonction d'état la plus utilisée en thermochimie car la plupart des opérations y sont réalisées à pression constante. Elle y est donc souvent assimilée à l'énergie échangée par chaleur.

5.4. Énergie et enthalpie libres, potentiels pour le travail isotherme

On a montré précédemment que l'énergie interne et l'enthalpie étaient des potentiels pour le travail adiabatique. Les potentiels U et H sont donc adaptés à l'étude de systèmes thermiquement isolés. Il existe d'autres cas de figure importants dans la nature, pour lesquels ces deux fonctions sont moins intéressantes. Considérons en particulier la situation où le système Ω étudié est en contact avec un thermostat T^* . Deux situations idéales peuvent être considérées, selon que le volume du système Ω est constant ou que sa pression est maintenue constante. Elles sont représentées par la figure. L'ensemble $\Omega + T^*$ étant isolé, toute évolution du système Ω vers son état d'équilibre s'accompagne d'une augmentation de l'entropie de l'Univers :

$$\Delta S_{Univers} = \Delta S_{\Omega} + \Delta S_{T^*} \geq 0 \quad 15$$

Or, la variation d'entropie du thermostat T se résume au rapport $-Q_{\Omega} / T_{T^*}$. Par suite,

$$T_{T^*} \Delta S_{\Omega} \geq Q_{\Omega} = \begin{cases} \Delta U_{\Omega} \text{ si } V = Cst (W_{\Omega} = 0) \\ \Delta H_{\Omega} \text{ si } P = Cst (w_{\Omega} = 0) \end{cases} \quad 16$$

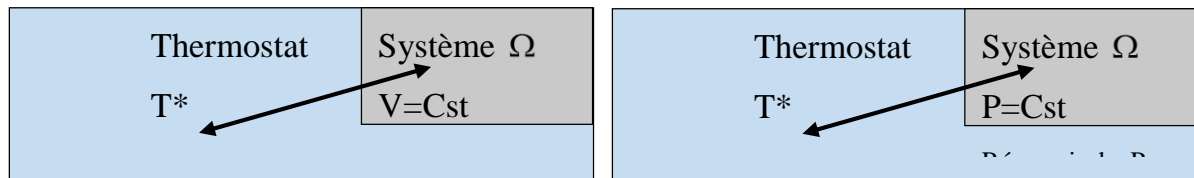


Figure 17 Système à volume ou pression constante échangeant par chaleur avec un thermostat

Toute transformation monotherme d'un système Ω s'accompagne donc des inégalités :

$$\begin{cases} \Delta(U_{\Omega} - T_{T^*} S_{\Omega}) \leq 0 & \text{si } V = Cst \\ \Delta(H_{\Omega} - T_{T^*} S_{\Omega}) \leq 0 & \text{si } P = Cst \end{cases}$$

Dans l'hypothèse où le système Ω est à la température du thermostat T_{T^*} en son état initial et en son état final, cela conduit à l'important résultat suivant.

$$\begin{cases} \Delta F_{\Omega} \leq 0 & \text{si } V = Cst \\ \Delta G_{\Omega} \leq 0 & \text{si } P = Cst \end{cases}$$

Toute évolution spontanée vers un état d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat (transformation monotherme) s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre F (à volume constant) ou de l'enthalpie libre G (à pression constante).

Les fonctions F et G sont donc minimales à l'équilibre ($dF = 0$ et $dG = 0$). Cette autre expression du principe d'évolution qu'est le second principe montre que F et G sont des potentiels adaptés à l'étude de systèmes en contact avec une source thermique. En particulier, F et G sont des potentiels pour le travail des transformations monothermes (en contact avec un thermostat). Pour le montrer, considérons tout d'abord le cas idéal d'une transformation quasi-statique isotherme et donc réversible :

$$\begin{cases} \Delta F_{\Omega} = -PdV = \delta W_{qs} \\ \Delta G_{\Omega} = VdP = \delta w_{qs} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -\Delta F = -W_{qs} \\ -\Delta G = -w_{qs} \end{cases} \quad 19$$

Dans le cas monotherme, pas nécessairement isotherme quasi-statique, l'inégalité précédente entraîne :

$$\begin{cases} -\Delta F_{\Omega} \geq -W \\ -\Delta G_{\Omega} \geq -w \end{cases}$$

Les travaux $-W$ et $-w$ étant ceux échangés par l'opérateur, les quantités $-\Delta F$ et $-\Delta G$ sont les quantités de travail que l'opérateur récupère ou dépense dans la configuration optimale d'une transformation monotherme (c'est à dire dans le cas de l'isotherme réversible).

5.5. Relations de Maxwell et de Gibbs-Helmholtz

Les expressions différentielles précédentes sont celles de fonctions d'état. À ce titre, les dérivées partielles qui y interviennent doivent vérifier la condition de Schwarz (égalité des dérivées secondes mixtes). Les « Relations de Maxwell » explicitent cette condition :

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

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Loin d'être de simples jeux d'écriture mathématique, ces équations mettent en relation des transformations du système de natures différentes et possèdent une valeur prédictive. La relation de Maxwell, par exemple, compare les dérivées associées à une isentropique et à une isochore. La variation de pression accompagnant un transfert thermique à volume constant peut être directement extrapolé de celle de la température en fonction du volume au cours d'une adiabatique quasi-statique. Relevons enfin que les expressions précédentes permettent aussi de montrer que l'énergie interne et l'enthalpie dérivent de l'énergie libre et de l'enthalpie libre. En effet, et alors qu'un résultat similaire peut être obtenu en substituant G à F et P à V ,

$$-T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = F + TS \quad 25$$

On en déduit les deux « Relations de Gibbs-Helmholtz » :

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right)_V \quad 26$$

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P \quad 27$$

5.6. Capacités calorifiques

Les capacités thermiques absolues C_V et C_P et les coefficients thermiques α et β d'un système sont définis par la relation du transfert thermique quasi-statique à la variation d'entropie :

$$\delta Q^{qs} = TdS = \begin{cases} C_v dT + l dV \\ C_p dT + h dP \end{cases}$$

Des différentielles (1) et des relations de Gibbs-Helmholtz, il est donc loisible de déduire des relations entre capacités thermiques et potentiels thermodynamiques :

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

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

Tandis que l'utilisation des relations de Maxwell permet de retrouver les « relations de Clapeyron » définissant les coefficients thermiques l et h en fonction de dérivées partielles du volume ou de la pression :

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

$$h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

L'entropie S étant une dérivée partielle de l'énergie libre F comme de l'enthalpie libre G , il est également possible de définir les coefficients thermiques l et h en fonction de la dérivée seconde, mixte dans ce cas, d'un potentiel libre :

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

$$h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -T \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

Enfin, les coefficients thermoélastiques α (dilatation isochore), β (dilatation isobare) et χT (compressibilité isotherme) apparaissent eux aussi susceptibles d'être exprimés en fonction des dérivées secondes de F et G :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \quad 35$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{P} \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

$$\chi^T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$$

Le coefficient de compressibilité isentropique dérive quant à lui de l'enthalpie H :

$$\chi^S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 H}{\partial P^2}$$

Ce sont donc tous les coefficients thermiques utiles à l'étude des systèmes qui dérivent de potentiels thermodynamiques, c'est à dire des deux concepts centraux que sont l'énergie et l'entropie.

Chapitre 6- *Potentiel chimique*

- *Relations fondamentales ;*
- *Coexistence de phases ;*
- *Conditions d'équilibre à pression constante ;*
- *Équilibre et stabilité à potentiel chimique fixé ;*
- *Réactions chimiques.*

6.1. Introduction

Nous sommes les témoins journaliers, dans notre environnement, para phénomènes de caractères divers (chimique, électrique, mécanique, optique, etc.) ayant voisinage dans des milieux biologiques, chimiques ou physiques et qui sont accompagnés d'échanges et de transformations d'énergie. Notamment, une réaction chimique (dans une pile) peut produire un courant électrique quel professionnel peut lui-même fournir algun travail mécanique en effectuant fonctionner un moteur électrique. Les interactions entre ces différents phénomènes mettant en jeu des échanges et/ou des transformations d'énergie ainsi que l'étude des systèmes quel professionnel en sont le siège constituent l'objet de la thermodynamique.

La thermodynamique est en conséquent fondamentalement la science deren transformations de l'énergie. Elle étudie les caractéristiques énergétiques relatives à la transformation de la matière qu'elle soit physical structure (production de travail ou de chaleur, changement d'état physique,...) ou chimique (réactions chimiques). Elle s'intéresse plus particulièrement à la modification d'un système matériel. Considérant la transformation de la matière, on peut distinguer deux niveaux de réalité :

- une réalité non observable directement qui constitue l'aspect microscopique de la matière tout autant que concerne le comportement des atomes et molécules, leurs interactions, réorganisations, etc.
- une réalité observable et donc mesurable qui constitue l'aspect macroscopique de la matière : propriétés chimiques de la matière et paramètres physiques caractérisant son état (température, pression, volume, production de point de vue et de chaleur, etc.).

6.2. Relations Fondamentales

Dans les chapitres précédents, nous avons introduit deux fonctions de d'états essentiels tels que l'énergie et l'entropie. À partir de ces grandes, les thermodynamiciens ont mis au point une approche de physique mathématique pour déduire des propriétés remarquables, qui sera brièvement résumée par la suite. La réalisation de ces relations reposait sur l'affirmation que ces fonctions avaient, par nature, des propriétés spécifiques qui peuvent être traduites en propriétés mathématiques.

6.2.1. Quantité de matière

Une propriété importante d'un système est la quantité de matière qu'il contient.

L'unité de quantité de matière du système international est la **mole** (symbole : mol) et fait partie des sept grandeurs fondamentales.

6.2.1.1. Définition

La constante **d'AVOGADRO**, notée N_A , est égale au nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 g de carbone $^{12}_6C$. Une mole d'une espèce chimique donnée est constituée des constituants élémentaires (atomes, molécules, ions ou association d'ions).

6.2.2. Grandeurs molaires

Soit Y une grandeur extensive quelconque (par exemple U, S, V, F, G, H). Cette grandeur Y est proportionnelle à la quantité de matière du système lorsque celui-ci ne comporte qu'un seul constituant. Soit n la quantité de matière du système. Il est possible de construire pour une grandeur extensive Y quelconque, une grandeur intensive Y_m associée (grandeur molaire) définie par : $Y_m = Y / n$.

6.2.3. Variables d'état

Une fois précisée la quantité de matière présente dans le système à un seul constituant, de quelle information est-il nécessaire de disposer pour connaître le comportement thermodynamique du système ? Cela revient à connaître les variables d'état définissant le système. Deux variables intensives sont en général suffisantes pour décrire les propriétés thermodynamiques de la plupart des corps usuels, en tout cas ceux utilisés dans la plupart des réactions chimiques. Ces deux variables peuvent être, par exemple, la température et la pression. Ces deux paramètres intensifs correspondent aux deux formes d'énergie qu'échangent la plupart des systèmes avec l'extérieur : transfert thermique et transfert mécanique.

6.3. L'énergie interne molaire

Soit dU la variation infinitésimale de l'énergie interne entre deux états d'équilibre infiniment proches. En l'absence d'hystérésis et de phénomènes dissipatifs, cette variation infinitésimale s'écrit : $dU = \delta Q + \delta W = T \cdot dS - p \cdot dV$

Si l'état initial et l'état final sont deux états d'équilibre obtenus par variations infinitésimales de paramètres d'état extérieurs, le chemin qui passe de l'un à l'autre ne peut être que parcouru de façon réversible pour le système s'il n'existe pas de

phénomène d'hystérésis. Afin de s'affranchir du caractère extensif des variables U, S et

V , divisons par n , la quantité de matière du système : $\frac{dU}{n} = T \cdot \frac{dS}{n} - p \cdot \frac{dV}{n}$ soit :

$dU_m = T \cdot dS_m - p \cdot dV_m$ si on connaît l'énergie interne molaire $U_m(S_m, V_m)$ en fonction des

variables S_m et V_m , la relation dU_m, dS_m et dV_m liant montre : $T = \left(\frac{\partial U_m}{\partial S_m} \right)_{V_m}$ et

$p = - \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_{S_m}$. Pour l'énergie libre : $F = U - TS$ ce qui donne pour les grandeurs

molaires associées : $F_m = U_m - T \cdot S_m$ et donc : $dF_m = dU_m - T \cdot dS_m - S_m dT$

Ce qui donne après simplification : $dF_m = -p dV_m - S_m dT$

Pour l'enthalpie : $H = U + pV$ et $H_m = U_m + pV_m$

$dH_m = T \cdot dS_m - p \cdot dV_m + p \cdot dV_m + V_m \cdot dp = T \cdot dS_m + V_m \cdot dp$.

6.4. Potentiel chimique

Les quatre expressions équivalentes de la grandeur intensive associée au nombre de particules, appelée le potentiel chimique du système :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}$$

Ainsi, le bilan énergétique du premier principe s'explicite selon l'une des expressions suivantes :

$$dU = -pdV + TdS + \mu dN \quad dH = V dp + TdS + \mu dN$$

$$dF = -pdV - SdT + \mu dN \quad dG = Vdp - SdT + \mu dN$$

On voit que le potentiel chimique apparait comme l'énergie nécessaire pour faire varier le nombre de particules d'une unité, cette énergie étant U, H, F ou G suivant le choix des autres variables. Généralement ce sont F et G qui sont choisies car la température est une variable expérimentale facilement maîtrisée. Notons que, comme les énergies précédentes sont définies à une constante additive près, le potentiel chimique est lui aussi défini à un constant additif près. Aussi les chimistes introduisent-ils un état standard pour un corps déterminé.

Ces définitions à partir du nombre de particules N sont celles adoptées par les physiciens. En chimie, on préfère utiliser plutôt le nombre des moles $n = N / N_A$. La

relation entre le potentiel chimique des physiciens μ et celui des chimistes μ_m s'obtient aisément, puisqu'on a :

$$\mu \cdot dN = \mu_m \cdot dn = \mu_m \frac{dN}{N_A} \text{ d'où } \mu = \frac{\mu_m}{N_A}$$

Etablissons la correspondance numérique entre μ exprimé en eV et μ_m en $J \cdot mol^{-1}$

$$\mu_m (J/mol) = N_A e \cdot \mu (eV) = F \times \mu (eV) = 96484 \times \mu (eV)$$

Ainsi, le potentiel chimique du cuivre vaut $7 eV$ pour un physicien et $675 kJ/mol$ pour un chimiste.

6.5. Critère d'équilibre pour une température et volume constante

Ecrivons les bilans énergétique et entropique, dans le cas d'un système ouvert évoluant à température et volume constants. Il vient, si le travail reçu est uniquement de nature mécanique ($\delta W = -pdV = 0$) :

$$d\varepsilon = \delta Q + \mu dN \text{ et}$$

Il en résulte :

$$\delta S^P = dS - \frac{\delta \varepsilon}{T} = -\frac{d\varepsilon - TdS}{T} \text{ soit } \delta S^P = -\frac{d(\varepsilon_k^M + \varepsilon_{p,ex} + U - TS)}{T}$$

Puisque la température est constante. En introduisant l'énergie libre $F = U - TS$, il vient :

$$\delta S^P = -\frac{d(\varepsilon_k^M + \varepsilon_{p,ex} + F)}{T} \geq 0$$

On en déduit, comme précédemment, mais avec F fonction aussi du nombre de particules : $d(\varepsilon_k^M + \varepsilon_{p,ex} + F) \leq 0$ soit $dF \leq 0$ si $\varepsilon_k^M + \varepsilon_{p,ex} = Cte$.

6.6. Critère d'équilibre pour une pression et température constante

Selon la deuxième loi de la thermodynamique, les transformations possibles du système à pression et température constantes sont celles qui correspondent à une variation de l'énergie de Gibbs négative. C'est-à-dire, dans le cas d'un système fermé, celui-ci tend vers un état d'équilibre qui correspond à un minimum de son enthalpie libre :

$$(dG)_{p,T} = dH - TdS \leq 0 \text{ L'état d'équilibre dépend de la pression et de la température à}$$

laquelle le système est : $(dG)_{p,T} = dH - TdS = 0$ d'où $(dH = TdS)_{p,T}$

6.7. Équilibre et stabilité à potentiel chimique fixé

Considérons un système isolé S constitué de deux sous-systèmes, en équilibre thermique et mécanique, mais pouvant échanger des particules de même nature à travers une paroi. Écrivons la variation l'élémentaire de G , à température et pression constantes, lorsque les nombre de moles n_1 et n_2 de S_1 et S_2 varient respectivement de dn_1 et dn_2 :

$$dG = d(G_1 + G_2) = \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1} \right)_{T,p} dn_1 + \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2} \right)_{T,p} dn_2$$

Avec $dn_1 + dn_2 = 0$ puisque $dn_1 + dn_2 = Cte$. Par conséquent :

$$dG = \left[\left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1} \right)_{T,p} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2} \right)_{T,p} \right] dn_1 = (\mu_{m,1} - \mu_{m,2}) dn_1$$

Comme $dG < 0$, le sens de l'évolution est déterminé par le signe de $(\mu_{m,1} - \mu_{m,2})$:

$dn_1 > 0$ si $\mu_{m,1} < \mu_{m,2}$. Ainsi le nombre de particules de S_1 augmente au détriment de celui de S_2 si le potentiel chimique $\mu_{m,1}$ de S_1 est inférieur au potentiel chimique $\mu_{m,2}$ de S_2 : les particules se déplacent vers les potentiels chimiques faibles. L'équilibre chimique est réalisé si les potentiels chimiques sont égaux : $\mu_{m,1} = \mu_{m,2}$.

L'équilibre chimique est stable si la dérivée seconde de la fonction G par rapport au paramètre n_1 passe par un minimum. Par conséquent, la température et la pression étant constantes, il vient :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} \right)_{T,p} > 0 \text{ soit } \left(\frac{\partial \mu_{m,1}}{\partial n_1} \right)_{T,p} - \left(\frac{\partial \mu_{m,2}}{\partial n_1} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_{m,1}}{\partial n_1} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \mu_{m,2}}{\partial n_2} \right)_{T,p} > 0$$

On en déduit que la stabilité de l'équilibre est liée à l'inégalité : $\left(\frac{\partial \mu_m}{\partial n} \right)_{T,p} > 0$.

6.8. Réactions chimiques

Considérons une réaction chimique se produisant à température et pression constantes, soit schématiquement : $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_f \nu'_f A'_f$ la flèche définit le sens de 1 de la réaction, le sens 2 étant le sens inverse. Les nombres ν_i et ν'_f sont les coefficients stoechiométriques

dans l'état initial et l'état final de la réaction. Par exemple, dans la réaction de synthèse de l'ammoniac : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, on a initialement $v_1 = 1, v_2 = 3$ et finalement $v_1^f = 2$

Pendant la durée élémentaire dt , les variations des nombre de moles de chaque constituant sont telles que : $\frac{dn_i}{-v_i} = \frac{dn_f}{v_f} = d\varepsilon$. ε Étant un nombre de moles, appelé le

l'avancement de la réaction chimique dans le sens 1. Dans l'exemple considéré, on a :

$$\frac{dn_i}{-1} = \frac{dn_2}{-3} = \frac{dn_1}{2} = d\varepsilon \text{ soit } \frac{dn_\gamma}{v_\gamma} = d\varepsilon \text{ de façon condensée, avec } v_\gamma = v_f' \text{ pour les produits}$$

formés et $v_\gamma = -v_i$ pour les produits disparus. La dérivée du degré d'avancement par rapport au temps est la vitesse de réaction : $v = d\varepsilon / dt$.

Notons que la conservation de la masse donne la relation :

$$\delta M^P = \sum_\gamma M_\gamma dn_\gamma = \sum_\gamma M_\gamma v_\gamma d\varepsilon = 0 \text{ d'où } \sum_\gamma M_\gamma v_\gamma = 0$$

M_γ désignant la masse molaire du constituant γ . Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, cela donne : $2M_{NH_3} - M_{N_2} - 3M_{H_2} = 0$.

6.8.1. Sens d'évolution affinité

La variation d'enthalpie libre de la réaction, à température et pression constantes, a pour

$$\text{expression : } (dG)_{T,p} = \sum_k \mu_{m,k} dn_k = \sum_\gamma v_\gamma \mu_\gamma d\varepsilon \text{ soit } (dG)_{T,p} = -A d\varepsilon$$

$$\text{En introduisant l'affinité : } A = -\sum_k v_\gamma \mu_{m,\gamma} = \sum_i v_i \mu_i - \sum_f v_f' \mu_f'$$

Comme l'évolution d'un tel système est telle que la fonction G diminue, il en résulte que :

$$(1) \text{ La réaction a lieu dans le sens 1 si } \sum_k v_\gamma \mu_{m,\gamma} < 0 \text{ soit } \sum_i v_i \mu_i > \sum_f v_f' \mu_f'$$

$$(2) \text{ La réaction a lieu dans le sens 2 si } \sum_k v_\gamma \mu_{m,\gamma} > 0 \text{ soit } \sum_i v_i \mu_i < \sum_f v_f' \mu_f'$$

$$\text{Lorsque : } \sum_k v_\gamma \mu_{m,\gamma} = 0 \text{ c'est-à-dire } \sum_i v_i \mu_i = \sum_f v_f' \mu_f'$$

Il y a équilibre chimique puisque $dG = 0$. Ce résultat est le point de départ de l'étude des équilibres chimiques.

Chapitre 7- Applications

- *Machines thermiques :*
- *machines thermiques idéales.*
- *machines thermiques réelles.*
- *liquéfaction des gaz.*
- *techniques d'obtention des basses températures.*
- *Transitions de phase d'une substance pure.*

7.1. Machines thermiques :

Comme il est impossible, selon le second principe, de prendre la chaleur et de la transformée entièrement, une machine thermique doit nécessairement fonctionner entre au moins deux sources de chaleur.

- La transformation de la chaleur (Q) en travail (W) à partir d'une source chaude n'est donc possible que si une partie de la chaleur est rejetée vers une autre source froide (cycle ditherme). Cette chaleur rejetée est donc perdue et influencera la performance de la machine thermique, d'où la notion d'efficacité thermique.
- Le transfert de chaleur n'est jamais effectué d'une source froide à une autre source chaude, d'où la nécessité d'un travail moteur supplémentaire.

7.2. Machines thermiques idéales

7.2.1. Cycle de Carnot

Il s'agit d'un cycle de rendement maximal et le plus efficace. L'efficacité des autres cycles et des machines réelles est toujours comparée à celle du cycle de Carnot grâce à l'efficacité. Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur.

Le rendement η d'un moteur réel est inférieur au rendement $\eta_{rév}$ réversible fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur.

$$\eta < \eta_{rév} \text{ et } \eta_{rév} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ quel que soit le principe de fonctionnement du moteur thermique.}$$

Le cycle de Carnot est constitué de quatre processus réversibles :

- A→B : Détente isotherme (avec apport de chaleur).
- B→C : Détente adiabatique.
- C→D : compression isotherme (avec refroidissement).
- D→A : Compression adiabatique.

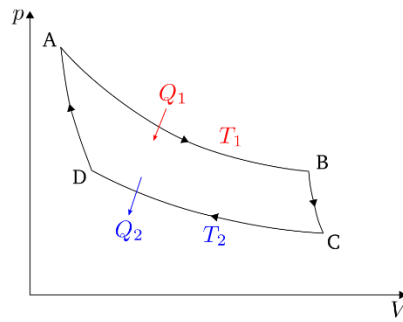


Figure 18 Cycle de Carnot

7.3. Machines thermiques réelles

7.3.1. Moteur à explosions

Le moteur à explosions est constitué d'un piston mobile dans un cylindre muni de soupapes d'admission et d'échappement. L'allure de son diagramme de Watt (P, V) est présentée ci-dessous. Les points A, B, C, D, E correspondent aux extrema de la pression et du volume.

On peut décomposer le cycle du ME en quatre phases successives correspondant chacune à un aller simple du piston, deux des quatre phases correspondant à un volume croissant et les deux autres à un volume décroissant, on parle couramment des *quatre temps* du ME.

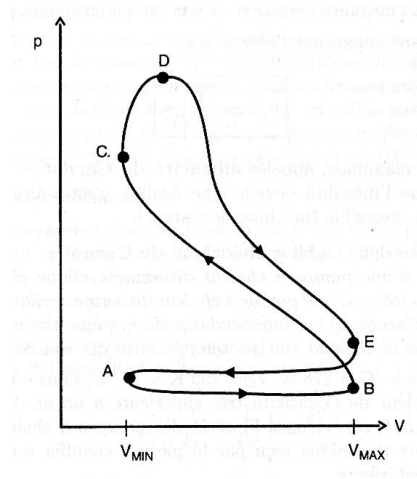


Figure 19 Cycle de moteur à explosions

1^{ère} temps : Admission AB.

Le cylindre ayant son volume minimal (point A), la soupape d'admission s'ouvre, le mélange (air carburant) entre dans le cylindre quasiment à pression atmosphérique constante et le piston se déplace jusqu'à ce que le volume du cylindre soit maximal (point B).

2^{ème} temps : Compression BC

La soupape d'admission se ferme et le piston comprime le mélange jusqu'à ce que le volume du cylindre soit minimal (point C)

3^{ème} temps : Explosion et détente CDE

Au point C, une étincelle électrique provoque l'inflammation puis la combustion exothermique du mélange ; ceci a pour effet d'augmenter fortement la pression jusqu'à atteindre la pression maximale (point D). Les gaz d'échappement (produits de la combustion) se détendent ensuite, le piston se déplaçant jusqu'à ce que le volume du cylindre soit maximal (point E).

4^e temps : Echappement EA

Au point E, la soupape d'échappement s'ouvre sur l'atmosphère, l'expulsion des gaz d'échappement s'accompagne d'une baisse de la pression et du volume, jusqu'à ce que le volume du cylindre soit de nouveau minimal (point A). Alors la soupape d'échappement se ferme, la soupape d'admission s'ouvre et on est ramené au début du premier temps.

Sur les quatre temps du moteur à explosion, deux temps sont moteurs (évolution AB et CDE) et deux sont récepteurs (évolutions BC et EA). En couplant quatre cylindres dont les temps sont décalés, on obtient globalement un système qui est moteur à tout instant.

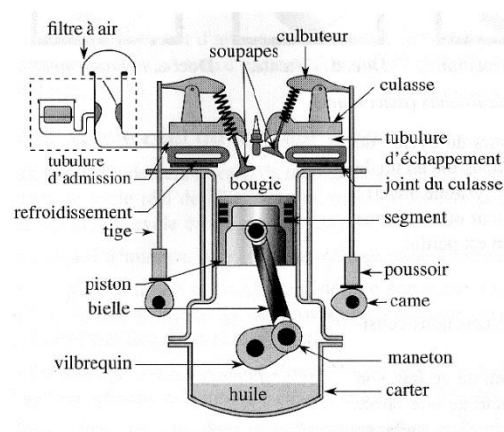


Figure 20 Cylindre d'un moteur à essence [9]

7.3.2. Efficacité thermodynamique du moteur à explosions

Soit $a = \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$ le taux de compression ou rapport volumique. On cherche à calculer

l'efficacité $e = -\frac{W}{Q_C}$ du moteur à explosion.

Evolution CD \rightarrow transfert thermique Q_C

Evolution EB \rightarrow transfert thermique Q_F

Evolution BC et DE \rightarrow échange de W

Il est plus facile de calculer Q_C et Q_F que W .

\Rightarrow 1^{er} principe de la thermodynamique appliqué au système fermé Ω qui décrit un cycle

$$\text{BSDEB} : \Delta U = U_B - U_B = 0 = W + Q_C + Q_F \text{ donc } e = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

Au cours de l'évolution isochore CD, le travail reçu est nul. On applique le 1^{er} principe au système fermé Ω pour évolution CD : $\Delta U = U_D - U_C = 0 = 0 + Q_C$

Comme le gaz est parfait :

$$U_D - U_C = C_V (T_D - T_C) = \frac{nR(T_D - T_C)}{(\gamma - 1)}$$

$$\text{Cela nous donne : } Q_C = \frac{nR(T_D - T_F)}{(\gamma - 1)} \text{ et } Q_F = \frac{nR(T_B - T_E)}{(\gamma - 1)}$$

\Rightarrow En substituant, nous obtenons l'expression de l'efficacité en fonction des températures aux quatre sommets du cycle :

$$e = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{(T_E - T_B)}{(T_D - T_C)}$$

\Rightarrow On utilise le caractère isentropique des évolutions BC et DE, cela donne :

$$T_B V_{\max}^{\gamma-1} = T_C V_{\min}^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_E V_{\max}^{\gamma-1} = T_D V_{\min}^{\gamma-1}$$

On fait apparaître le taux de compression ce qui donne :

$$T_C = T_B a^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_D = T_E a^{\gamma-1}$$

On obtient finalement : $e = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}}$

7.4. Liquéfaction des gaz et techniques d'obtention des basses températures

7.4.1. Les états de la matière

On a coutume de dire que la matière peut prendre trois états :

- l'état solide : la matière est incompressible n'épouse pas la forme de son contenant
- l'état liquide : la matière est incompressible mais épouse la forme de son contenant
- l'état gazeux : la matière est compressible

On classe habituellement les substances en fonction de l'état dans lequel on peut l'observer dans les conditions ambiantes (pression = 1atm, température = 20°C). Ainsi l'air est considéré comme un gaz, l'eau est un liquide, le fer est un solide. En vérité toute substance peut se trouver alternativement dans chacun de ces états selon les niveaux de température et pression auquel elle est soumise. Ainsi on sait bien que, à la pression atmosphérique normale, l'eau devient solide pour des températures inférieures à 0°C et gazeuse pour des températures supérieures à 100°C. Ces changements d'état sont représentés sur un graphique en fonction de la température et la pression.

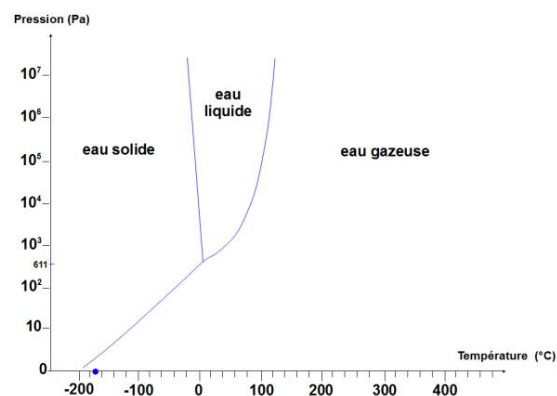


Figure 21 Changement d'état en fonction de la température

On pourrait ajouter un quatrième état : *l'état supercritique* : alors qu'en dessous d'une température dite "critique" tout gaz peut passer à l'état liquide en augmentant la pression, au-delà de cette température critique le gaz restera à l'état gazeux quel que soit la pression appliquée. La condensation devient impossible. Pour de fortes pressions la densité sera celle d'un liquide, mais il restera compressible comme un gaz. La connaissance de cette température critique est très importante pour toute opération destinée à liquéfier un gaz.

7.5. Liquéfaction à température ambiante

La façon la plus simple de liquéfier un gaz est d'augmenter sa pression à température ambiante jusqu'à atteindre les conditions où l'état stable est l'état liquide. Ce fut fait pour la première fois semble-t-il vers 1760 par Martin van Marum, un scientifique néerlandais, avec l'ammoniac.

La température critique de l'ammoniac est de 132°C . Sa pression de condensation est 10 atm à 26°C . Il suffit donc d'augmenter la pression de l'ammoniac au-delà de 10 atm sans dépasser 26°C de température pour l'obtenir dans l'état liquide. Il en est ainsi de nombreuses substances dont la température critique est supérieure à la température ambiante.

Par contre il en va autrement pour de nombreux autres gaz dont la température critique est inférieure à l'ambiante. Par exemple, la température critique de l'air est de $-140,6^{\circ}\text{C}$. Aucune condensation ne sera donc possible sans abaisser sa température en dessous de cette valeur. Pour ces gaz, il faudra donc faire appel à des machines frigorifiques pour abaisser la température en dessous de l'ambiante.

7.5.1. Cycles frigorifiques

On distingue :

- les cycles frigorifiques simples.
- les cycles frigorifiques simples en cascade.
- les cycles à détente isenthalpique de Joule-Thomson.
- les cycles inverses de Brayton à détente isentropique.
- les cycles mixtes.

7.5.1.1. Cycle frigorifique simple

- Un fluide dit "frigorigène" est vaporisé à une pression P_0 et une température T_0 .
- La vapeur est reprise par un compresseur qui porte sa pression à P_1 telle que le fluide frigorigène puisse être aisément condensé à la température T_1 .
- Le liquide retourne dans la zone de vaporisation où il est détendu à la pression P_0 . Il se vaporise en partie, ce qui abaisse sa température à T_0 .
- Le reste du liquide sera vaporisé en fonction du besoin de refroidissement.

La température de refroidissement atteinte dépend de la température de vaporisation du fluide frigorigène. La vaporisation en dessous de la pression atmosphérique est théoriquement possible mais présente le risque d'entrée d'air dans le circuit qui nuirait gravement au fonctionnement de la machine. Le fluide frigorigène lui-même doit avoir une température critique supérieure à la température ambiante pour être condensé à température ambiante.

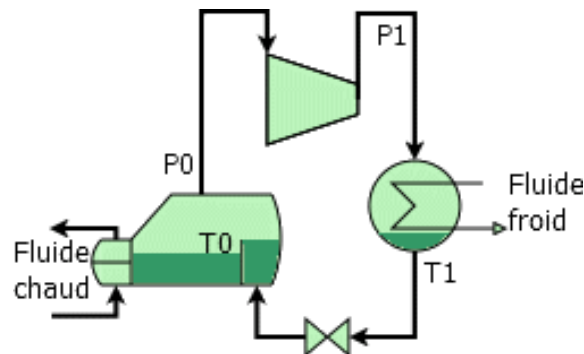


Figure 22 Cycle frigorifique simple[19]

7.5.1.2. Cycles frigorifiques simples en cascade

Les machines en cascade sont constituées de plusieurs machines frigorifiques simples utilisant des fluides frigorigènes différents, la source froide d'une machine constituant la source chaude de la machine inférieure.

Dans l'exemple présenté destiné à liquéfier de l'azote :

1. l'ammoniac est condensé à 20°C sous pression et vaporisé à -43°C après détente
2. l'éthylène est condensé à -43°C sous pression grâce à l'évaporation de l'ammoniac et est vaporisé à -100°C après détente
3. le méthane est condensé à -100°C sous pression et vaporisé à -161°C après détente
4. l'azote est condensé à -161°C sous pression

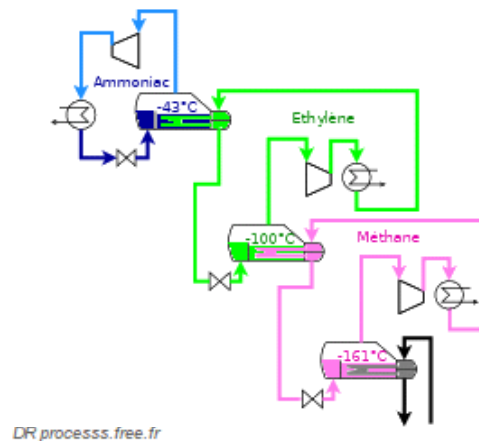


Figure 23 Cycle frigorifique en cascade[19]

7.5.1.3. Cycle à détente isenthalpique de Joule-Thomson

Joule et Thomson ont mis en évidence qu'un gaz réel soumis à une détente isenthalpique (sans échange thermique ou mécanique avec l'extérieur) pouvait sous certaines conditions de pression et température voir leur température baisser. Ce phénomène n'était pas prédit par la théorie des gaz parfaits, puisque l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température et donc à enthalpie constante la température d'un gaz parfait est constante.

Ce phénomène appelé depuis "Effet Joule-Thomson" a été mis à profit par Carl von Linde en 1895 pour liquéfier l'air. Ce cycle frigorifique est depuis appelé "Cycle de Linde".

Dans ce procédé, le gaz est comprimé à haute pression et est refroidi à température ambiante. Puis il est refroidi aussi près que possible de la température du gaz liquéfié dans un échangeur à contre-courant avec le gaz non liquéfié à basse pression. Le gaz haute pression froid est détendu dans une vanne où l'abaissement de température supplémentaire est suffisant pour le liquéfier partiellement. Le liquide est séparé et le gaz est retourné au compresseur après avoir assuré le refroidissement du gaz haute pression. Un appoint en gaz frais est fait à l'entrée du compresseur pour compenser le liquide produit. Le taux de compression étant souvent assez élevé (de l'ordre de 10 pour

l'air par exemple), la compression nécessitera plusieurs étages avec un refroidissement à température ambiante entre chaque étage ainsi qu'en sortie du compresseur.

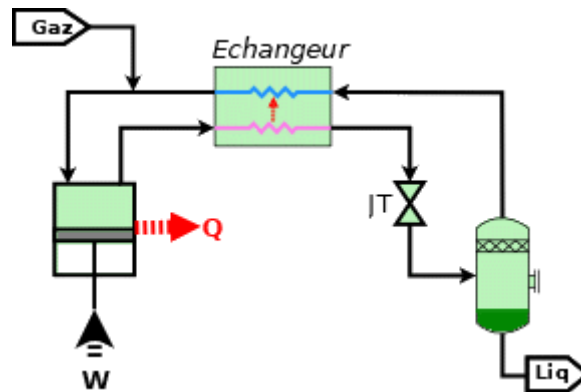


Figure 24 Cycle de Joule-Thomson [18]

7.5.1.4. Cycle de Brayton inverse

De même qu'un gaz comprimé dans une machine voit sa température augmenter, un gaz détendu dans une machine produisant un travail (turbine ou machine à piston ...) voit sa température baisser. En langage thermodynamique il s'agit d'une détente isentropique. Bien que conduisant à des abaissements de température plus important qu'une détente isenthalpique, l'utilisation de ce principe pour la liquéfaction des gaz est difficile car il conduit à l'obtention de liquide à l'intérieur même de la machine effectuant la détente. Or la présence de liquide au-delà de quelques pourcents dans le gaz pose des problèmes mécaniques dans ce type de machine. Néanmoins cette méthode est utilisée à large échelle pour l'épuration de gaz de leurs impuretés condensables. Ainsi le gaz naturel est refroidi par détente dans un turbo-expandeur (turbine accouplée à un compresseur) afin d'en éliminer, par condensation, les composés en C3 et plus.

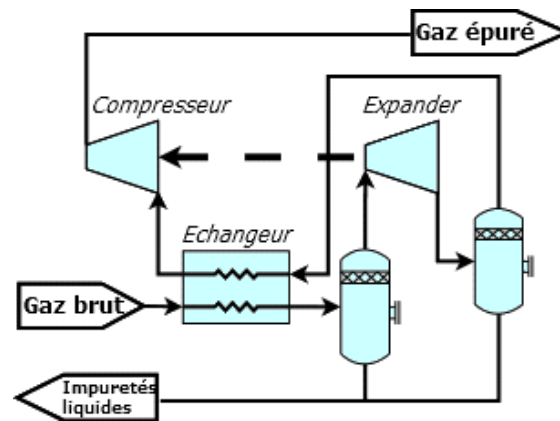


Figure 25 Cycle de Brayton inverse. [18]

7.5.1.5. Cycle de Claude

Claude cherchant à perfectionner le procédé de liquéfaction de l'air imaginé par Carl von Linde, décida en 1905 de combiner le cycle de Linde et le cycle de Brayton inverse. Afin d'augmenter le refroidissement du gaz sous haute pression dans le train d'échange à contre-courant, Claude imagina de prélever une partie du gaz à haute pression pour lui faire subir une détente isentropique dans une machine avant de le réinjecter dans le circuit basse pression du train d'échange.

Pour ne pas endommager la machine de détente, il faut que la température du gaz prélevé soit telle qu'après détente aucune condensation ne se produise. Egalement, il faut s'assurer que le gaz détendu soit à une température inférieure à celle du gaz dans lequel il est réinjecté pour qu'il y ait un bénéfice réel pour le procédé.

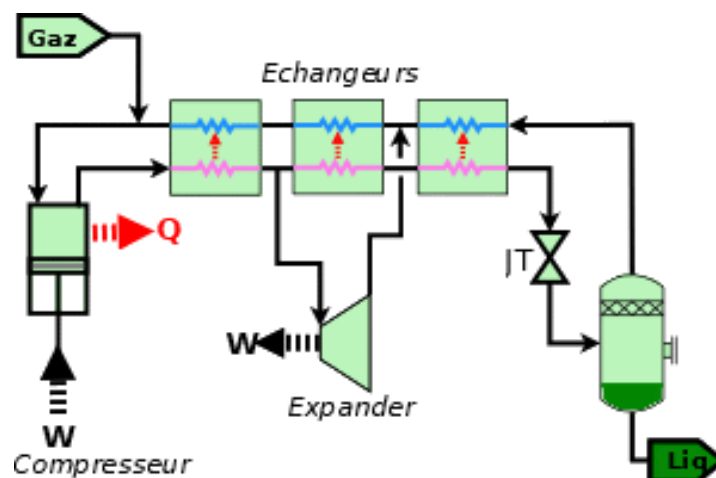


Figure 26 Cycle de Claude [18]

7.5.1.6. Cycle de Collins

Collins travaillant au MIT (Boston, USA) proposa en 1952 une optimisation du cycle de Claude pour la liquéfaction de l'hélium.

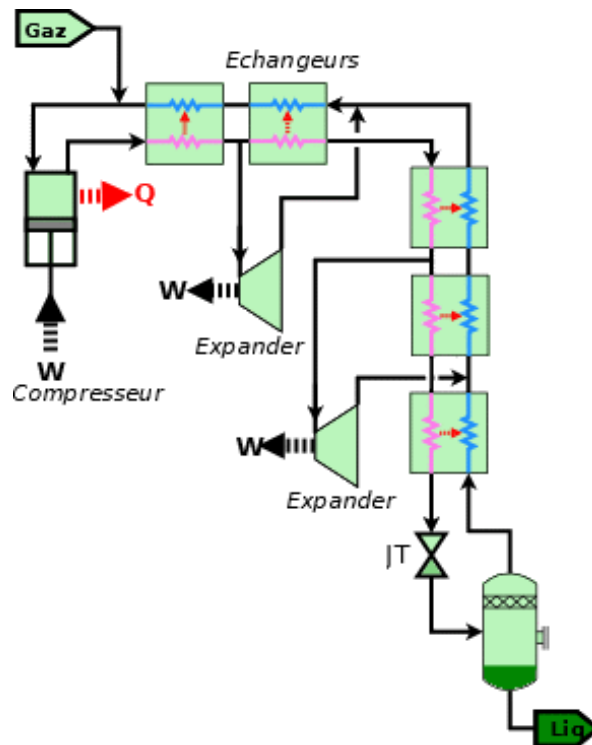


Figure 27 Cycle de Collins [18]

7.6. Transitions de phase d'une substance pure

Une phase homogène ou phase est un système thermodynamique dont la valeur de tout paramètre extensif pour tout sous-système est proportionnelle au nombre de particules constituant le sous-système. On appellera corps pur un système constitué d'une seule espèce chimique susceptible d'exister principalement sous trois phases distinctes : solide, liquide ou gazeuse. La phase gazeuse est parfois appelée vapeur lorsqu'elle est "proche" de l'état liquide.

Un corps pur subit une transition de phase ou changement d'état lorsque, pour certaines valeurs des paramètres intensifs fixes de l'extérieur, le corps se présente sous forme de deux phases différentes qui coexistent en équilibre lors de la transition. Plus précisément, on parle de :

- **Vaporisation** pour la transition liquide vapeur. La transition inverse est appelée liquéfaction

- **fusion** pour la transition solide liquide. La transition inverse est appelée solidification
- **sublimation** pour la transition solide vapeur. La transition inverse est appelée condensation.

Dans les états gazeux et liquide, un corps pur ne forme qu'une seule phase, sauf pour l'hélium qui Possède deux phases liquides différentes. Par contre, un corps pur a l'état solide se présente souvent sous plusieurs phases, appelées variétés allotropiques.

Les notions d'état physique et de phase sont donc distinctes. De plus, la notion d'état physique est différente de celle d'état thermodynamique puisqu'elle contient une information supplémentaire relative à l'état microscopique du système : la différence entre le diamant et le graphite s'explique par l'agencement des atomes qui est différent.

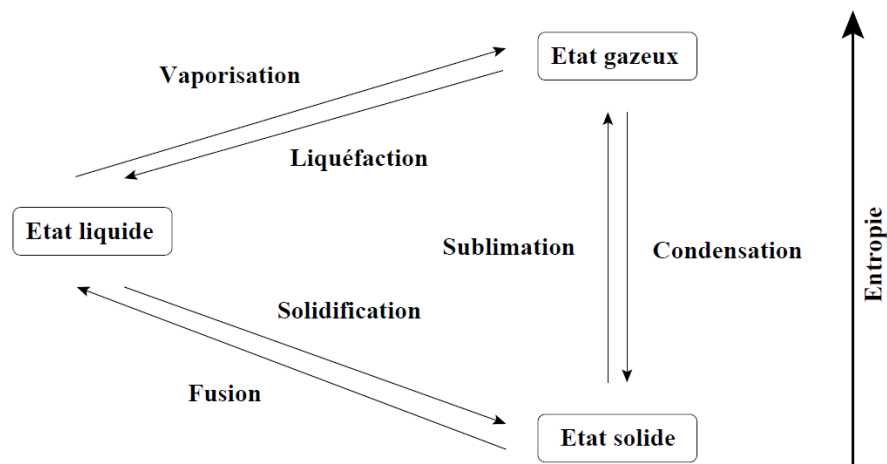


Figure 28 Transitions de phase d'un corps pur, orientées selon un axe vertical correspondant aux entropies croissantes.

7.6.1. Variance-règle de phases

La variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs indépendants.

Par exemples :

- Pour un gaz, $\nu = 2$ (P et T peuvent varier indépendamment)
- Pour un mélange eau (l) – eau (g), $\nu = 1$ (Si P est fixé, par exemple 1Atm, T est parfaitement déterminé, ici 0°C).
- Pour un mélange de deux gaz : P_1, P_2, T soit indépendants $\nu = 3$

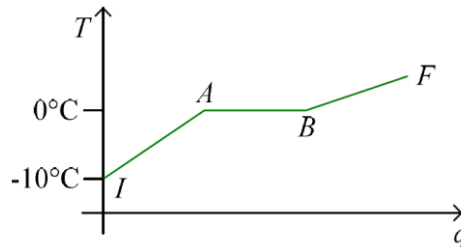
Règle des phases : $\nu = c + 2 - \varphi$, (φ est le nombre de phases distinctes, c le nombre de corps purs).

7.6.2. Corps pur en équilibre sous deux phases

7.6.2.1. Equilibre monovariant

On $c=1, \varphi=2$, donc $\nu=1$

Exemple : chauffage isobare ($P=1 \text{ Atm}$) d'un glaçon ($T_{\text{initiale}} = -10^\circ\text{C}$)



$I - A$ Augmentation de T : l'eau est en phase (S)

A : 1ère goutte d'eau liquide

$A - B$: $T = \text{Cte}$, Changement d'état (S) \rightarrow (l)

B : Disparition du dernier cristal de glace.

$B - F$: Augmentation de la température de l'eau (l).

A chaque instant, la température du mélange eau (l) – eau (s) est parfaitement déterminée (transformation quasi-statique).

7.7. Transition d'une phase d'un mélange

A l'équilibre sous deux phases $\begin{cases} (l)-(v) \\ (v)-(s) \\ (l)-(s) \end{cases}$, il existe une relation entre P et T .

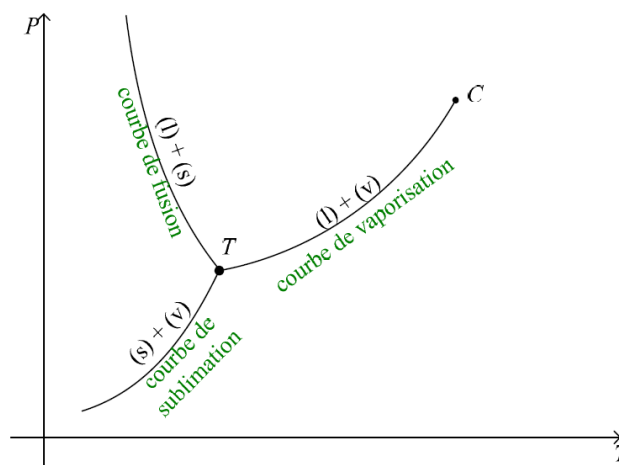


Figure 29 Courbe d'équilibre dans le diagramme P, T

Point critique : limite au-delà de laquelle il n'y a plus de changement d'état (l)-(v).

7.7.1. Courbe d'équilibre des autres corps purs

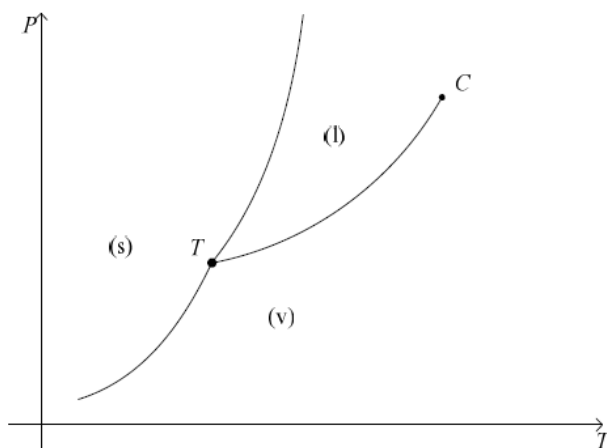


Figure 30 Courbe de fusion : pente très élevée et positive (si $\rho_s > \rho_l$)

Au point triple, la pente de sublimation est supérieure à celle de vaporisation.

7.7.2. Solutions diluées

Diluer une solution, c'est diminuer sa concentration. Pour se faire, on rajoute une quantité de solvant (souvent de l'eau distillée) à un volume précis de la solution initiale. Soit une dilution à 50% : cela signifie que la concentration est divisée par 2. On doit donc diviser par 2 le nombre de molécules présentes par litre de solution. Une façon de procéder serait d'ajouter le même volume de solvant que de solution initiale.

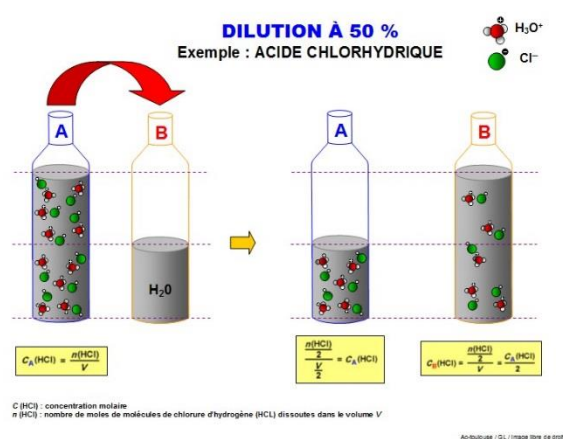


Figure 31 Acide chlorhydrique 50% de dilution [19]

Pour réaliser une solution diluée à 10%, on prendra un volume (1/10) de la solution concentrée et on ajoutera 9 fois ce volume de solvant. (Soit 9/10).

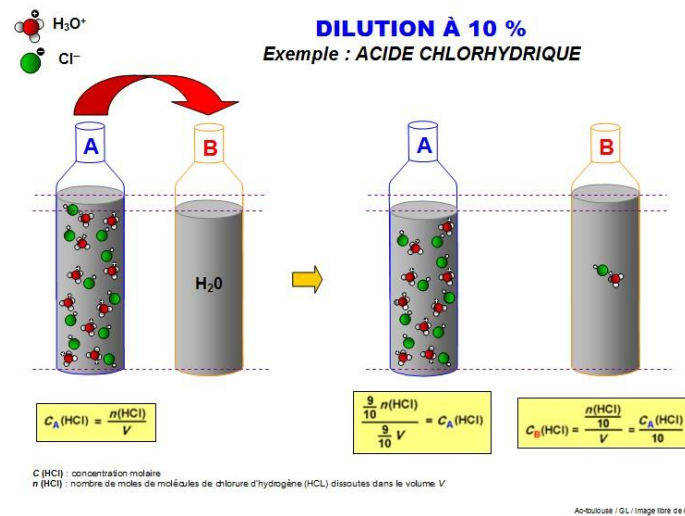


Figure 32 Acide chlorhydrique 10% de dilution [19]

7.7.3.Équilibre chimique

Pour une réaction chimique dans un système donnée, on définit : $A = -\sum v_i \mu_i$.

L'affinité chimique a un caractère formel, c'est une grandeur intensive. A dépend de la température, de la pression et de l'avancement. Elle n'est définie que pour une transformation quasi-statique. (Il n'y a aucun rapport entre l'affinité chimique et l'affinité électronique).

Variation élémentaire des fonctions d'état au cours d'une réaction chimique : on a

$$dn_i = v_i d\varepsilon$$

$$\text{Ainsi : } dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i = TdS - PdV - Ad\varepsilon$$

$$\text{Donc } A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{S,V}, \text{ A apparait comme l'intensif conjugué de } \varepsilon$$

$$dH = TdS + VdP - Ad\varepsilon; A = -\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{S,P}$$

$$dF = -SdT - PdV - Ad\varepsilon; A = -\left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V}$$

$$dG = -SdT + VdP - Ad\varepsilon; A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P}$$

Affinité et enthalpie libre de réaction :

On a $A = -\Delta_r G$

7.7.3.1. Expression de l'évolution et de l'équilibre

Création d'entropie au cours d'une réaction chimique :

Pour un système fermé :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\delta_e S}{dt} + \frac{\delta_i S}{dt}$$

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV - Ad\varepsilon \\ dU &= \delta Q + \delta W \\ \delta W &= -PdV \end{aligned} \right\} \delta Q = TdS - Ad\varepsilon \text{ ou } dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{A}{T} d\varepsilon$$

Ainsi, $\delta_i S = \frac{A}{T} d\varepsilon$, soit $\frac{\delta_i S}{dt} = \frac{A}{T} \varepsilon$ rappel : que les seules forces exerçant un travail sont les forces de pression.

On a $x = \frac{\delta \varepsilon}{\delta \tau}$ vitesse de réaction.

Donc $\sigma_s = \frac{A}{T} x$

7.8. Thermodynamique des matériaux magnétiques

7.8.1. Approche macroscopique

L'électromagnétisme de la matière en dynamique est complètement décrit par quatre équations :

$$\overrightarrow{rot H} = \overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{H} = \vec{j} + \frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t}$$

L'application du théorème de Stokes permet de passer à la forme intégrale

$$\oint_c \overrightarrow{H} d\vec{l} = \underbrace{\iint_{s(c)} \vec{j} d\vec{S}}_I + \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\iint_{s(c)} \overrightarrow{D} d\vec{S}}_{I_D}$$

Où la premier terme à droite est un courant de conduction et le second est appelée courant de déplacement. Dans la plupart des matériaux magnétiques et en particulier les

métaux, le courant de déplacement est nul et on retrouve l'expression intégrale du théorème d'Ampère par application du théorème de Stokes.

7.8.2. Modèle microscopique et solution analytique. (Équation de Maxwell-Faraday)

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Le passage à la forme vectorielle permet de retrouver la loi de Lenz :

$$\oint_c \vec{E} d\vec{l} = \underbrace{\iint_{s(c)} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} d\vec{S}}_{-\frac{\partial \phi}{\partial t} = e}$$

Equation de conservation du flux $\text{div} \vec{B} = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$.

Equation de la conservation de la charge $\text{div} \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho$.

Référence Bibliographiques

- [1] Z. Veljko and H. Alex, *New Materials for Thermoelectric Applications : Theory and Experiment NATO Science for Peace and Security Series*, New Materi. Springer, 2011.
 - [2] “Les Machines thermodynamiques Table,” .
 - [3] R. Tahir-kheli, *General and statistical Thermodynamics*, Springer H. 2012.
 - [4] B. Jean-Marie, T. DESMARAIS, M. MÉNÉTRIER, B. NOËL, R. NOËL, and C. ORSINI, *Thermodynamique MPSI-PCSI-PTSI*, HACHETTE L. HACHETTE, 2003.
 - [5,6] J. Taine, F. Enguehard, and E. Lacona, *Transferts thermiques Introduction aux transferts*, DUNOD. Dunod, 2014.
 - [7] O. Cleynen, *Thermodynamique de l ’ ingénieur*. Framabook, 2016.
 - [8] M. K.Michelsen and J. M.mollerup, *FUNDAMENTALS & COMPUTATIONAL*. Tie-Line Publications R0nnebasrvej 59 DK-2840 Holte Denmark, 2007.
 - [9] P. Michel, *Tout le cours - Thermodynamique PCST MPSI PTST*. classes prepa, 2016.
 - [10] L. Borel and D. Favrat, “Thermodynamique et énergétique.” Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
 - [11] L. Borel, D. Favrat, D. L. Nguyen, and M. Batato, “Thermodynamique et énergétique Problèmes résolus et exercices.” Presses polytechniques et universitaires romandes, 2011.
 - [12] K. Hutter and Y. Wang, *Fluid and Thermodynamics Advanced Fluid Mechanics and Thermodynamic Fundamentals*, Advances i., vol. 2. Springer, 2016.
 - [13] N. Beeker-adda and N. Beeker-adda, “Modeling and control of electric hot water tanks : from the single unit to the group To cite this version : HAL Id : tel-01629304 de l ’ Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University Soutenue par,” 2017.
 - [14] H. Poincaré, “Thermodynamique Deuxième édit.” 1908.
 - [15] R. Ouargli-saker, *Cours de thermodynamique*. 2016.
 - [16] M. Naud, D. Silhouette, and R. Fourme, *Physique générale. tome 2 Thermodynamique, optique*. Collection Academic press., 1980.
-

- [17] S. CANTIN-RIVIÈRE, C. PAILLER-MATTEI, F. PERROT, and A.-L. VALETTE, *Physique : Mécanique, thermodynamique, électricité, ondes, optique*, Dunod. 5 rue Laromiguière, 75005 Paris: Dunod, 2015.
 - [18] G. Faverjon, *precis thermodynamique MPSI*. Baréal, 2003.
 - [19] M. O. Ali and M. Robert, *THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE*. Presses Universitaires de Grenoble, 1997.
-