

1) Equilibre macroscopique

soit un système isolé au niveau macroscopique avec N molécules, V volume, U énergie interne fixée au niveau microscopique :

volume = N cellules de volume $\tau = \frac{V}{N}$ N manière de placer la 1^e molécule et toujours N manières pour la 2^e molécule

On a donc en tout N^N manière de placer N molécules

Un microétat = 1 manière de placer N molécules

Ω = nbre de microétat $\Omega \equiv N^N$ tous les micro-états sont équiprobables

2) Entropie

$$S = k_B \ln \Omega_c$$

S en J/K et k_B la cste de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K

=> remarque

S est une fonction d'état

S dépend des variables macroscopiques (V, T, P...)

S est une variable extensive $S = S_1 + S_2$

L'état macroscopique d'équilibre d'un système isolé est celui pour lequel l'entropie S est maximale

3) Formulation du 2nd principe

Le 2nd principe postule que l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître. Lors d'une évolution qui est réversible, l'entropie d'un système reste constante.

Etat 1 -----> Etat 2

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0$$

4) Réservoir de travail

Def : Un système susceptible de fournir ou de recevoir seulement du travail sans variation d'entropie ni de température.

$$\Delta T = 0, Q = 0, \Delta S = 0, W \neq 0$$

5) A-Identité thermodynamique

$$dU = TdS - PdV$$

(grandeur G ; dG est une fondamentale)

$$\Delta U = W + Q$$

$$dU = SW + SQ = -PdV + SQ$$

$$TdS = SQ \text{ et } -PdV = \partial W$$

$$SQ = TdS$$

5) B- Réservoir de chaleur

M très importante d'un fluide

$$Q = M c_v \Delta T$$

$$|\Delta T| = \left| \frac{Q}{M c_v} \right| \ll T$$

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

$$\Delta S = \int dS = \frac{1}{T} \int SQ = \frac{1}{T} \int \partial Q = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta T = 0, W = 0, Q \neq 0, \Delta S = \frac{Q}{T}$$

Exo 1 : Variation d'entropie d'un corps plongé brusquement dans l'eau froide.

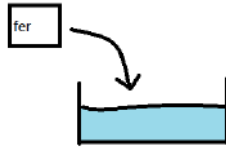
Fer $T_2 = 77^\circ\text{C}$

eau : $T_1 = 7^\circ\text{C}$

$m = 100\text{g}$

$C = Mc_V = \text{infini}$

$c = 0,46 \text{ J/g/K}$



- A- Calculer la variation d'entropie ΔS_{fer} du fer lorsque sa température de T_2 à T_1 . Est-ce que le fer a reçu ou perdu de l'entropie ?
- B- Est-ce que la transformation est réversible ? (justifier)
- C- $Q_{\text{fer}} = -Q_{\text{eau}} < 0$

REPONSE :

a- $dS = \frac{\partial Q}{T}$

$$\Delta S_{\text{fer}} = \int dS = \int \frac{\partial Q}{T} = \int \frac{mC dT}{T} = mc \int \frac{dT}{T} = mc [\ln T]_{T_2}^{T_1} = mc \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{fer}} = 100 \cdot 10^{-3} \times 0,46 \cdot 10^3 \times \ln \frac{280}{350} = -10,3 \text{ J/K}$$

Négative, donc le fer a perdu de l'entropie

- b- système isolé $\Delta S = 0$ pour une transformation réversible

système isolé fer+eau

$$\Delta S_{\text{système isolé}} = \Delta S_{\text{fer}} + \Delta S_{\text{eau}}$$

$$\Delta U = \Delta U_{\text{fer}} + \Delta U_{\text{eau}} = 0$$

$$W_{\text{fer}} + Q_{\text{fer}} + W_{\text{eau}} + Q_{\text{eau}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{fer}} = -Q_{\text{eau}} \quad (\text{car } W_{\text{eau}} = W_{\text{fer}} = 0)$$

$$\Delta S_{\text{eau}} = \frac{Q_{\text{eau}}}{T_{\text{ext}}} = \frac{-Q_{\text{fer}}}{T_{\text{int}}} = \frac{-mc(T_1 - T_2)}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{eau}} \neq -\Delta S_{\text{fer}} \text{ donc } \Delta S_{\text{système}} \geq 0$$

Exo2 : variation d'entropie

Aluminium : $m = 100\text{g}$

$T_1 = 10^\circ\text{C}$

$C = 896 \text{ J/kg/K}$

Air ambient : $T_2 = 20^\circ\text{C}$

- 1) Variation d'entropie de l'aluminium ΔS_A
- 2) -----de l'air ambiant ΔS_B
- 3) En déduire la variation d'entropie du système isolé « A+B ». transformation réversible ?

REPONSE :

$$\Delta S_A = \int \partial S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{mc dT}{T} = mc \int \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_A = 100.10^{-3} \cdot 896 \ln \frac{293}{283} = +3.11 \text{ J/K}$$

$$2- \Delta S_B = \frac{Q_B}{T_B} = \frac{-Q_A}{T_2} = \frac{-mc\Delta T_A}{T_2} = \frac{-mc\Delta(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$\Delta S_B = 3.06 \text{ J/K}$$

3- système A+B = 50mJ/K $\neq 0$ donc transformation irréversible

6) Applications immédiates

1- Ecoulement de chaleur

Système isolé $\mathcal{E}$: deux sous-systèmes $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ fermés à volume cst

Echange de chaleur uniquement entre $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$

$$dU_1 = T_1 dS_1 - P_1 dV_1$$

$$dU_2 = T_2 dS_2 - P_2 dV_2$$

$$dS = dS_1 + dS_2 \Rightarrow \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} \text{ avec } dU = 0 = dU_1 + dU_2 \Rightarrow dU_2 = -dU_1$$

$$dS = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{A l'équilibre : } S_{\max} \frac{dS}{dU_1} = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \Leftrightarrow T_1 = T_2$$

Lors de l'évolution : $dS > 0$

$$dS = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

$$dU_1 > 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

$$dU_1 = \delta Q_1 + \delta W_1 > 0$$

$$\delta Q_1 > 0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \Leftrightarrow T_1 < T_2$$

$\mathcal{E}_1$ qui reçoit de la chaleur, -> celui qui a la température la plus faible

La chaleur s'écoule du corps le plus chaud vers le plus froid.

Exo : température d'équilibre de 2 corps

A+B : système isolé

A : Fer $m_1 = 100\text{g}$ $T_1 = 0^\circ\text{C}$ $C_1 = 460\text{J/kg/K}$

B : Cuivre $m_2 = 100\text{g}$ $T_2 = 100^\circ\text{C}$ $C_2 = 385\text{J/kg/K}$

1_ Prouver que $Q_A = -Q_B$

REPONSE : $\Delta U_{\text{système}} = 0$

$$\Delta U_A + \Delta U_B = 0$$

$$W_A + Q_A + W_B + Q_B = 0$$

$$Q_A + Q_B = 0$$

$$Q_B = -Q_A$$

2_ T_f ???

$$Q_B = m_2 C_2 (T_f - T_2)$$

$$Q_A = m_1 C_1 (T_f - T_1)$$

$$Q_B = -Q_A \Leftrightarrow m_2 C_2 (T_f - T_2) = -m_1 C_1 (T_f - T_1)$$

$$\Leftrightarrow T_f = \frac{m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2}$$

$$T_f = 318.5\text{K} = 45^\circ\text{C} +$$

3_ ΔS_B ???

$$\Delta S_B = \int \frac{m_2 C_2 dT}{T} = m_2 C_2 \ln \frac{T_f}{T_2}$$

4_ Reversible ???

$\Delta S = 0$ si la transformation est réversible

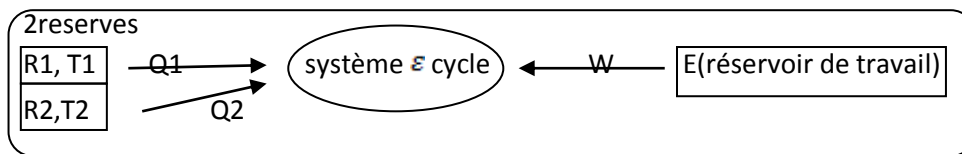
$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\Delta S_A = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} = 7.09 \text{ J/K}$$

$\Delta S \neq 0$ donc transformation irréversible

2- Inégalité de Clausius

Principe d'une machine thermique :



Système isolé

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{R1} + \Delta S_{R2} + \Delta S_{\epsilon} + \Delta S_E \\ &= \frac{-Q1}{T1} + \frac{-Q2}{T2} + 0 + 0 \end{aligned}$$

Reservoir de chaleur: $\Delta S = \frac{Q}{T}$

$$\Delta S \geq 0 \Leftrightarrow \frac{Q1}{T1} + \frac{Q2}{T2} \leq 0 \Rightarrow W + Q1 + Q2 = 0$$

Inégalité de Clausius

3- Les machines thermiques

$$T1 < T2$$

R1 "source froide"

R2 « source chaude »

Moteur : fournir de l'énergie à E $W < 0$

Réfrigérateur : prélever de la chaleur à la source froide $Q1 > 0$

Pompe à chaleur : apporter de la chaleur à la source chaude $Q2 < 0$

Machine monotherme ?

$$T1 = T2$$

$$Q = Q1 + Q2$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W + Q1 + Q2 = 0$$

$$\Delta S_{\text{isolé}} \geq 0 \quad \Delta S = \frac{-Q1 - Q2}{T} = \frac{-Q}{T} \geq 0 \Rightarrow Q \leq 0$$

Machines dithermes

a- Cas du moteur thermique

CHAP5

LES GAZ PARFAITS

Loi des gaz parfaits: $PV = nRT$

n nbr de moles

$R=8.31\text{J/mol/K}$

Energie interne : $U = nC_V T$

C_V capacité calorifique molaire ($m = nM$)

L> volume cst

Enthalpie : $H = n C_p T$

(C_p pression constante) à P cste : $dH = SQ$

Relation de Mayer : $R = C_p - C_V$

Pour chaque transformation de base W ?, Q ?, ΔU ?, ΔS ?

1) Transformation isobare (P cste)

$$\partial W = -p dv \quad w = \int \partial W = \int_1^2 -P dV = -P \int_1^2 dV = -P (V_2 - V_1) = W$$

$$\partial Q = dH \quad Q = \Delta H = nC_p \Delta T = nC_p(T_2 - T_1) = Q$$

$$\Delta U = nC_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S = \int \partial S = \int \partial Q/T = \int \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \int \frac{1}{T} dT = nC_p \ln(T_2/T_1)$$

2) Transformation isochore (V scste)

$$\left. \begin{array}{l} \partial W = -p dV \\ dV=0 \end{array} \right\} \quad W = 0$$

$$Q = \Delta U - W = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = Q$$

$$\Delta S = \int \partial Q/T = \int \frac{nC_V dT}{T} = nC_V \int \frac{1}{T} dT = nC_V \ln(T_2/T_1)$$

3) Transformation isotherme (T cste)

$$W = \int \partial W = \int -pdV \quad \text{grave à } PV = nRT$$

$$W = \int \frac{-nRT}{V} dV = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = nC_v \Delta T \\ \Delta T = 0 \end{array} \right\} \quad \Delta U = 0$$

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

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \int \partial S/T = \frac{1}{T} \int \partial S = nR \ln(V_2/V_1)$$

4) Transformation adiabatique

$$Q = 0$$

$$\Delta S = \int \partial Q/T = 0$$

$$W = \int -pdV$$

Info : isotherme $\Rightarrow PV = \text{cste}$

$$\text{Adiabatique } PV^\gamma = \text{cste} \quad \text{avec } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

DEMONSTRATION :

$$\partial Q = 0 = dU - \partial W$$

$$0 = nC_v dT + p dV$$

$$0 = nC_v d\left(\frac{PV}{nR}\right) + p dV$$

$$0 = C_v (P dV + V dP) + P R dV \quad // \text{on a multiplié par } R$$

$$0 = C_v P dV + C_v V dP + P(C_p - C_v) dV$$

$$0 = V C_v dP + P C_p dV$$

$$0 = V dP + P \gamma dV \quad \Rightarrow PV^\gamma = \text{cste}$$

$$W = \int -pV^\gamma dV / V^\gamma = -pV^\gamma \int dV / V^\gamma = -pV^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_1^2 = -\frac{pV^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

$$\Delta U = -W$$

Exercice 1 :

Air : $V_0 = 20L$

$M = 29g/mole$

$\gamma = 1.40$

$P_0 = 1 atm = 1.013 \cdot 10^5 Pa$

$C_v = 708 J K^{-1} kg^{-1}$ (massique !!!)

$T_0 = 0^\circ C$

$R = 8.31 J K^{-1} mol^{-1}$

1 isochore → 2 expansion isobare → 3

On chauffe l'air on continue à chauffer

→ $3P_0$

→ $T_3 = 600^\circ C$

1- T_2 ???

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

$$T_2 = P_2 V_2 / nR$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{P_0 V_0} T_0 \Rightarrow \text{les } V \text{ se simplifient } v_2 = v_0 \text{ et } P_2 = 3P_0$$

$$T_2 = 3T_0 = 3 \cdot 273 = 819K = 546^\circ C$$

2- ΔU ???

$$\Delta U = nC_v \Delta T = mC_v \Delta T$$

m ?

$$m = nM = \frac{P_0 V_0}{RT_0} M = \frac{10^5 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{8.31 \cdot 273} \cdot 29 = 26g$$

$$\Delta U_{1-2} = mC_v \Delta T = mC_v (T_2 - T_1) = 26 \cdot 10^{-3} \cdot 708 (546) = 10kJ$$

3- V_3 ??? $P_3 = 3 P_0$ et $T_3 = 600^\circ C$

$$P_3 V_3 = nRT \Leftrightarrow V_3 = nRT_3 / P_3 = P_0 V_0 / T_0 \cdot T_3 / P_3$$

$$V_3 = 1/3 \cdot T_3 / T_0 \cdot V_0 = 1/3 \cdot 873 / 273 \cdot 20 = 21.3L$$

4- ΔU ??? $\Delta U = mC_v \Delta T = mC_v (T_3 - T_2)$

$$\Delta U = 26 \cdot 10^{-3} \cdot 708 (873 - 819) = 0.99kJ$$

Exercice 2 :

Air $V_0 = 1\text{m}^3$

$T_0 = 0^\circ\text{C}$

$P_0 = 1\text{bars}$

compression

isotherme



état1 : $V_1 = ?$

$T_1 = T_0$

$P_1 = 20\text{atm}$

$$V_1 = nRT_1/P_1 = P_0V_0/T_0 * T_1/P_1 = V_0/20 = 50\text{dm}^3$$

$$W_{01} = \int \partial W = \int -pdV = \int \frac{-nRT}{V} dV = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_0}$$

$$W_{01} = -P_0V_0 \ln (V_1/V_0) = -10^5 * 1 * \ln(1/20) = 304\text{kJ}$$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W = -304\text{kJ}$$

détente adiabatique



état2: $P_2 = 1\text{bar}$

$V_2?$

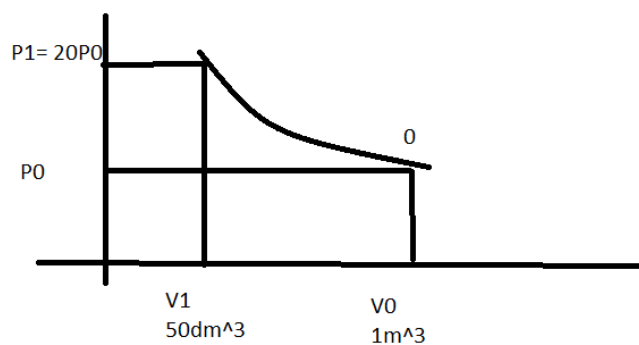
$T_2?$

$$PV^\gamma = \text{cste} \quad \text{dc} \quad P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$$

$$V_2 = (P_1/P_2)^{1/\gamma} V_1 = (20)^{1/1.42} * 50 = 412\text{Litres}$$

$$T_2 = P_2V_2/nR = P_2V_2/P_0V_0 * T_0 \quad \text{or} \quad P_2 = P_0$$

$$T_2 = 412/1000 * 273 = 113\text{K}$$



Chap6

Changement de phase des corps

1) Les gazs reels : coefficient de compressibilité

$Pv = ZnRT$ avec Z coefficient de compressibilité du gaz

Domaine d'application :

> à pression faible

> lorsque T est élevée, à des pressions plus élevées

Variation de la compressibilité :

- gaz parfait : à P_0, V_0 compression à $10P_0, V_0/10$

- gaz reel, à P_0, V_0 ($Z=1$) compression à $10P_0, V_0/2$ ($Z = 5$)

Pente de $Z > 0 \Rightarrow$ moins compressible qu'un gaz parfait

Pente de $Z < 0 \Rightarrow$ plus compressible qu'un gaz parfait

Pente de $Z = 0 \Rightarrow$ aussi compressible

A P élevée ou T faible pente de Z de + en + élevée (il tend à se liquifier)

Changement de phase

- liquéfaction en comprimant (frigo)

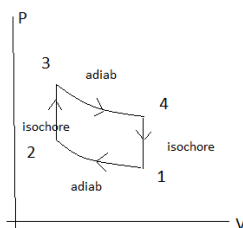
- liquéfaction en refroidissant un gaz (brouillard)

2) Changement de phase.....cf ppt

Last lesson on ppt !!!

Exo 1 :

Cycle de Rochas



$$\eta = |W/Q_2| = | -Q_1 - Q_2 / Q_2 | = | -1 - Q_1 / Q_2 | = | -1 + \varepsilon | = 1 - \varepsilon = 1 + (Q_1/Q_2)$$

$$Q_1/Q_2 < 0 \quad |Q_1/Q_2| = -Q_1/Q_2 = \varepsilon$$

$$|Q_1/Q_2| < 1 \Rightarrow -1 + \varepsilon < 0$$

$$\text{Isochore 2 à 3 : } dV = 0 \rightarrow W_{23} = 0$$

$$\Delta U_{23} = W_{23} + Q_{23} = Q_{23} = nC_v(T_3 - T_2) = Q_{23}$$

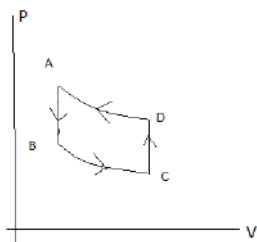
$$\text{Isochore 4 à 1 : } q_{41} = nC_v(T_1 - T_4) = Q_2$$

$$\eta = 1 + Q_1/Q_2 = 1 + (nC_v(T_3 - T_2) / nC_v(T_1 - T_4))$$

$$PV^\gamma = \text{cste} \quad \text{et} \quad P = nRT/V \Rightarrow TV^\gamma = \text{cste}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

EXO2 :



1/ AB isochore à V_{n+1}

BC isotherme à T_1

CD isochore à V_{max}

DA isotherme à T_2

2/ W et Q pour chaque transformation

AB :

$$W_{AB} = 0 \quad (dV = 0) \quad \text{dc} \quad Q_{AB} = \Delta U_{AB} = C_v \Delta T_{AB} = C_v (T_1 - T_2)$$

CD :

$$W_{CD} = 0 \quad Q_{CD} = \Delta C_v (T_2 - T_1)$$

BC :

$$\Delta U_{BC} = 0$$

$$T_1 = 276K \quad T_2 = 293K \quad \tau = V_{\max} / V_{\min} = 3 \quad C_v = 21J/K/mol$$

$$W_{AB} = 0 \quad W_{BC} = RT_1 \ln V_{\max} / V_{\min} \quad W_{CD} = 0 \quad W_{DA} = -RT_2 \ln V_{\min} / V_{\max}$$

$$Q_{AB} = C_v (T_1 - T_2)$$

$$Q_{BC} = +RT_1 \ln V_{\min} / V_{\max}$$

$$Q_{CD} = C_v (T_2 - T_1)$$

$$Q_{DA} = +RT_2 \ln V_{\min} / V_{\max}$$

$$W_{BC} = -8.31 * 276 \ln 3 = -2523 J = -Q_{BC}$$

$$W_{DA} = +2.31 * 293 * \ln 3 = +2674 = -Q_{DA}$$

$$Q_{AB} = 21 (276 - 293) = -357J$$

$W > 0$ cycle résistant

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = -R \ln \tau (T_2 - T_1)$$

$$AN : W = 8.31 \ln 3 (293 - 276) = 155.1J$$

AB perd de la chaleur au profit de la source froide