

PHYSIQUE

Thermodynamique Semestre 3

Table des matières

| | | |
|-----|---|----|
| I | Etude descriptive du corps pur diphasé. | 2 |
| II | Rappels sur les principes de la Thermodynamique | 12 |
| III | Machines Thermiques | 15 |
| IV | Physique de la diffusion | 26 |

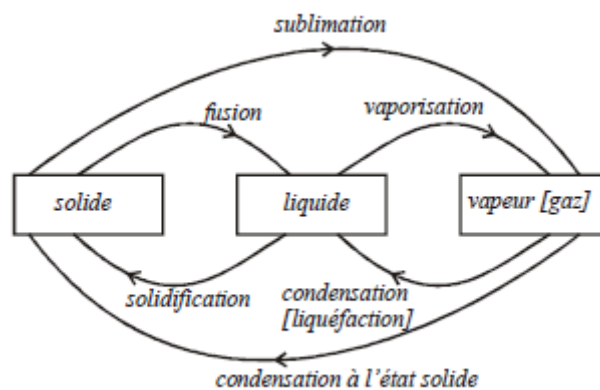
Première partie

Etude descriptive du corps pur diphasé.

1 Définitions.

Un corps pur peut exister sous différentes phases : solide, liquide, gaz, superfluide (liquide sans aucune viscosité obtenu par diminution de la température), plasma (ionisation d'un gaz par augmentation de la température, voir cours d'électromagnétisme).

On étudiera les phases **solide**, **liquide** et **vapeur**. On appelle changement d'état (ou changement de phase) une transformation où tout le système ou une partie du système passe d'une phase à une autre.



La surfusion est l'état d'un système qui reste en phase liquide alors que sa température est plus basse que son point de fusion. C'est un état métastable, c'est à dire qu'une petite perturbation, peut suffire pour déclencher le changement d'état liquide-solide.

Loi de la variance.

$$v = 3 - \phi$$

- La phase d'un corps pur monophasé est déterminé par 2 variables intensives : $v = 2$.
- La phase d'un corps pur diphasé est déterminé par 1 variable intensive $v = 1$.
- La phase d'un corps pur triphasé est déterminé par aucune variable intensive $v = 0$.

2 Diagramme (P, T) pour un corps pur

Comment définir un système diphasé ? On dispose de deux boites séparées par une cloison, la pression et la température sont intensifs. Dans un compartiment il y a N_1 molécules phase 1 de masse m_1 et dans l'autre il y a N_2 molécules phase 2 de masse m_2 .

| | masse | moles | titre massique | titre molaire |
|---------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Phase 1 | m_1 | $n_1 = \frac{m_1}{M}$ | $x_1 = \frac{m_1}{m}$ | $x_1^{mol} = \frac{n_1}{n}$ |
| Phase 2 | m_2 | $n_2 = \frac{m_2}{M}$ | $x_2 = \frac{m_2}{m}$ | $x_2^{mol} = \frac{n_2}{n}$ |
| Total | $m = m_1 + m_2$ | $n = n_1 + n_2$ | $x_1 + x_2 = 1$ | $x_1^{mol} + x_2^{mol} = 1$ |

On rappelle que le volume massique est défini par $v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}$.

2.1 Construction du diagramme

On considère un corps pur de masse m initialement à l'état solide (point A) qui subit une transformation isobare réversible. Le premier principe de la thermodynamique s'écrit $\Delta H = Q$. La pression p est imposée par l'expérience. Le système reçoit effectivement un transfert thermique ($Q > 0$) qui lui permet

- d'augmenter la température du solide ($A \rightarrow B$), **la variance vaut 2** (on peut choisir p et T).
 - de provoquer la fusion du solide. **Lors du changement d'état (point B)**, on constate expérimentalement que la température ne varie pas. **La variance vaut 1. Le changement d'état est isobare et isotherme au point B .** $Q_{\text{reçu}}$ sert à casser les liaisons pour passer de l'état solide à l'état liquide.
 - Une fois que tout le solide s'est transformé en liquide $Q_{\text{reçu}}$ sert à augmenter la température jusqu'au point D .
 - en D , la variance vaut 1. On a une vaporisation qui est aussi isobare et isotherme.
 - une fois que tout le liquide s'est formé en vapeur, $Q_{\text{reçu}}$ sert à augmenter la température jusqu'au point E .
- Pour des faibles pressions, on peut passer directement de l'état solide à l'état vapeur : c'est la sublimation.

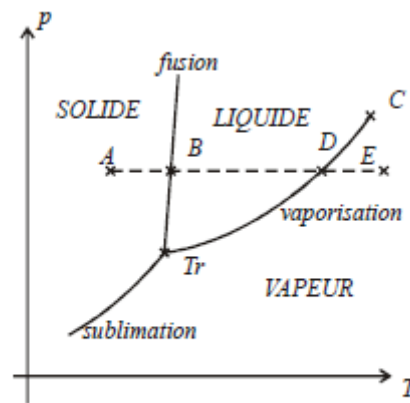


diagramme (p, T) d'un corps pur :
pression en fonction de la température

2.2 Interprétation

Courbes de fusion, vaporisation et sublimation. On a trois courbes : fusion, vaporisation, sublimation. Pour chaque courbe, la variance vaut 1. On a donc une relation caractéristique entre la pression et la température de changement d'état que l'on écrit sous la forme

$$p = f(T)$$

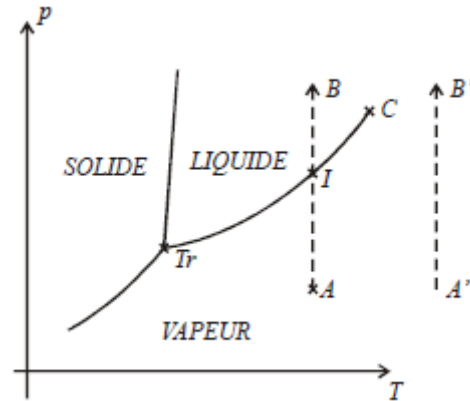
Les courbes de solidification et condensation sont confondues avec les courbes de fusion, vaporisation et sublimation.

Point triple. On a **coexistence des trois phases** à T, P constants. Les courbes de fusion, sublimation et vaporisation se rejoignent en ce point. La **variance est nulle au point triple** : la température et la pression sont caractéristiques du corps pur.

Point critique. La courbe de vaporisation se termine au point C , appelé point critique.

Etude de deux types de transformations.

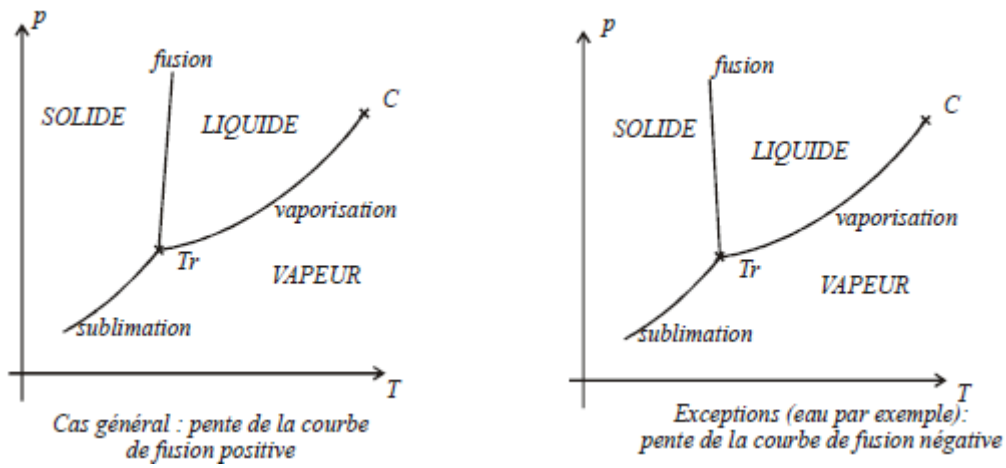
- On considère la transformation $A \rightarrow B$ isotherme réversible. Le système passe par le point I . On se trouve sur la courbe de vaporisation. En ce point, il y a deux phases liquide et vapeur. Si on continue à augmenter la pression ($I \rightarrow B$), il n'y a plus qu'une seule phase (liquide).
- On considère la transformation $A' \rightarrow B'$, le système ne passe jamais par la courbe de vaporisation. On n'observe à aucun moment de changement de phase.



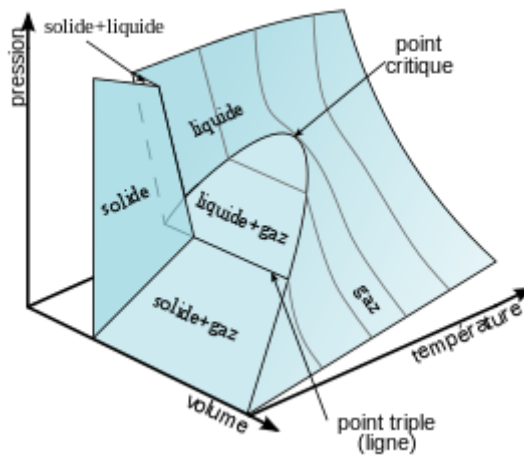
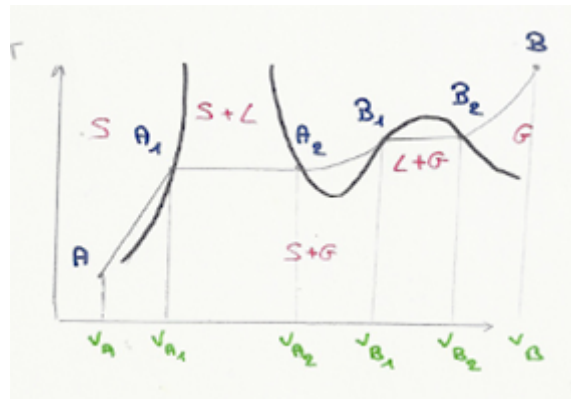
Interprétation physique.

- Les propriétés physiques du liquide et de la vapeur sont différentes pour $T < T_c$ et $p < p_c$. Quand on se rapproche du point critique, **les différences des propriétés physiques des phases liquide et vapeur diminuent et sont nulles au point critique.**
- Au delà du point critique $T \geq T_c$ ou $p \geq p_c$, les propriétés physiques du liquide et de la vapeur sont identiques. On ne peut plus distinguer le liquide de la vapeur.

Bilan - Deux types de diagrammes (p, T) . La pente de la courbe de fusion est quasi-verticale. La pente de la courbe de vaporisation est plus petite que la pente de la courbe de sublimation au point triple. Le cas le plus général est celui où la pente de la courbe de fusion est positive. Pour quelques exceptions (l'eau par exemple), la pente de la courbe de fusion est négative.



2.3 Quelques diagramme supplémentaires



3 Définition des enthalpies et entropies de transition de phase

3.1 Enthalpie de transition de phase

Définition. On considère un solide et un liquide à la température et à la pression du changement d'état solide-liquide. La variance vaut 1. La pression est donc reliée à la température par la relation $p = f(T)$.

On définit l'enthalpie massique de fusion notée $h_{S \rightarrow L}(T)$ à la température T du changement d'état.

$$h_{S \rightarrow L}(T) = h_L(T) - h_S(T)$$

Dans certains exercices, l'enthalpie massique de fusion est appelée chaleur latente massique de fusion l_f . On définit de même l'enthalpie massique de vaporisation et sublimation, ces quantités sont positives. Les enthalpies massique de solidification, condensation, sublimation inverse sont égales à l'opposé des enthalpies massique de fusion, vaporisation et sublimation.

Relation entre les enthalpies massiques de transition de phase au point triple. Au point triple, les trois états solide, liquide et vapeur peuvent coexister. La variance vaut 0. On a

$$h_V(T_{Tr}) - h_S(T_{Tr}) = (h_V(T_{Tr}) - h_L(T_{Tr})) + (h_L(T_{Tr}) - h_S(T_{Tr}))$$

On en déduit immédiatement qu'au point triple

$$h_{sub}(T_{Tr}) = h_{fus}(T_{Tr}) + h_{vap}(T_{Tr})$$

De plus la relation de Clapeyron nous donne

$$h_{sub} = T_0(v_V - v_S) \frac{\partial P}{\partial T}(T_0)$$

3.2 Entropie de transition de phase

On considère un solide et un liquide à la température et à la pression du changement d'état solide - liquide. La variance vaut 1. La pression est donc reliée à la température par la relation $p = f(T)$.

On définit $s_{S \rightarrow L}(T)$ l'entropie massique de fusion à la température T du changement d'état

$$s_{S \rightarrow L}(T) = s_L(T) - s_S(T)$$

On a de même l'entropie massique de vaporisation et l'entropie massique de sublimation, ces quantités sont positives. Les entropie massique de solidification, condensation, sublimation inverse sont égales à l'opposé des entropies massique de fusion, vaporisation et sublimation.

3.3 Relations entre les enthalpies et entropies massiques de transition de phase

Les enthalpies et entropies massiques de transition de phase sont des variations de fonctions d'état. Elles ne dépendent pas du chemin suivi. On envisage une transformation réversible, isotherme et isobare qui fait passer une masse m de l'état 1 (solide) à l'état 2 (liquide) à la pression $p = f(T)$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{état 1} \\ \text{masses } m \text{ solide} \end{array} \right. \xrightarrow{T, p \text{ constants}} \left\{ \begin{array}{l} \text{état 2} \\ \text{masse } m \text{ liquide} \end{array} \right.$$

Le premier principe de la thermodynamique pour un système fermé avec une transformation isobare s'écrit

$$\Delta H = Q = H_2 - H_1 = mh_L - mh_S = mh_{fus}$$

La transformation est réversible et isotherme on a donc :

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

Comme T est constant

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{mh_{fus}}{T} = ms_{fus}$$

Après simplification par m , on obtient

$$s_{fus}(T) = \frac{h_{fus}(T)}{T}$$

Cette relation est valable avec la sublimation et la vaporisation.

On rappelle les identités thermodynamiques

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

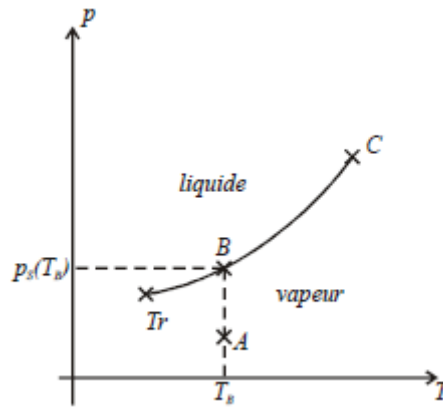
4 Étude de l'équilibre liquide-vapeur

Le changement d'état liquide-vapeur peut être réalisé de plusieurs façons : vaporisation dans le vide, vaporisation dans un gaz...

4.1 Vaporisation dans le vide

On considère une chambre de vaporisation où la température T est maintenue constante et dans laquelle le vide absolu a été effectué.

- On introduit une goutte d'eau liquide. Elle se vaporise instantanément (point A)
- On continue à introduire de l'eau liquide. Elle se vaporise instantanément. La pression p augmente. On se déplace sur la courbe AB .
- Il arrive un moment où si on met de l'eau liquide, elle ne se vaporise plus. La pression p à laquelle cesse la vaporisation est appelée pression de vapeur saturante, notée p_{Sat} . On a un équilibre liquide vapeur.



Au point A , on a de la vapeur sèche, au point B , on a un mélange liquide-vapeur. La vapeur est appelée vapeur humide. La pression p est appelée p_{sat} pression de vapeur saturante.

Sur le diagramme (p, T) , on voit que l'on a nécessairement $p_{\text{vapeur sèche}}(T) < p_{sat}(T)$. La pression de vapeur sèche à une température T toujours inférieure à la pression de vapeur saturante.

4.2 Diagramme de Clapeyron (p, v) d'un corps pur

Le diagramme de Clapeyron s'utilise pour des systèmes fermés (ou clos). On représente la pression p du corps pur en fonction du volume massique v .

Isothermes d'Andrews. On peut ainsi tracer plusieurs courbes (p, v) à des températures différentes. On obtient un **réseau d'isothermes, appelées isothermes d'Andrews**.

1. Isotherme $A \rightarrow V \rightarrow L \rightarrow B$

On comprime le système en maintenant la température $T = \text{cte}$.

$A \rightarrow V$: la variance vaut 2. On a de la vapeur sèche. On peut fixer librement la pression et la température. La pente des isothermes dans ce domaine est beaucoup plus faible que dans le domaine correspondant à la phase liquide pure : les gaz sont beaucoup plus compressibles que les liquides.

V : première goutte de liquide

$V \rightarrow L$: la variance vaut 1. On a fixé la température. La pression reste constante au cours du changement d'état vapeur \rightarrow liquide. On observe expérimentalement deux phases séparées.

L : dernière goutte de vapeur

$L \rightarrow B$: la variance vaut 2. On a du liquide. La courbe est quasi verticale : le liquide est quasiment incompressible.

L'ensemble des points L est appelé **courbe d'ébullition**.

L'ensemble des points V est appelé **courbe de rosée**.

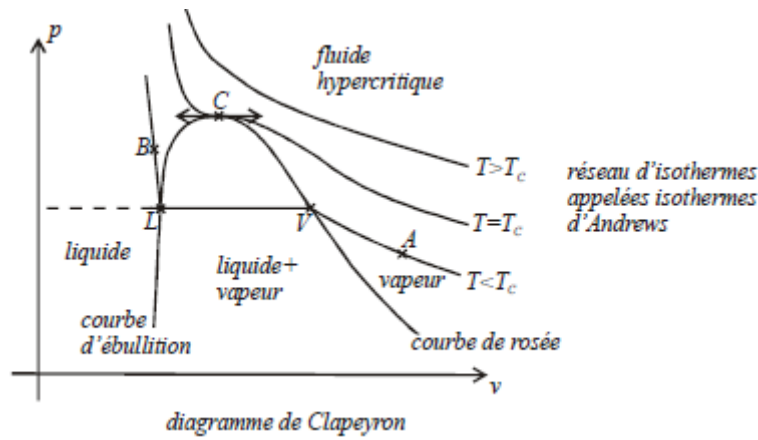
La réunion des deux courbes s'appelle la **courbe de saturation**.

2. Vocabulaire utilisé

— point B : liquide

— L : liquide saturant

- V : vapeur saturante
- palier d'équilibre liquide vapeur. Sur le palier liquide-vapeur, la pression p est appelée pression de vapeur saturante. Elle ne dépend que de la température T . La variance vaut 1.
- A : vapeur sèche



Théorème des moments. Sur un point M sur le palier d'équilibre liquide-vapeur à la température T et à la pression de vapeur saturante $p = f(T) = p_S(T)$. Le volume du système est égal à la somme du volume du liquide et de la vapeur $V = V_L + V_V$. En utilisant les grandeurs massiques, on a $mv = m_L v_L + m_V v_V$. On divise par m

$$v = \frac{m_L}{m} v_L + \frac{m_V}{m} v_V$$

On définit $x_v = \frac{m_v}{m}$ le titre massique en vapeur et $x_L = \frac{m_L}{m}$ le titre massique en liquide. De plus comme $m = m_L + m_V$, on en déduit que

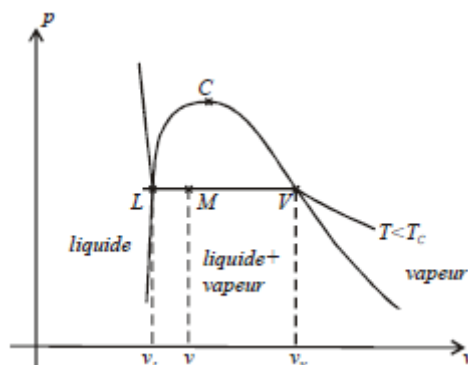
$$x_V + x_L = 1$$

On obtient alors

$$v = x_V v_V + (1 - x_V) v_L$$

On peut en déduire x_V en fonction de v , v_V et v_L , c'est le théorème des moments

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV}$$



On peut écrire un théorème des moments pour le volume, mais aussi pour l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie

$$u = x_V u_{vap} + (1 - x_V) u_{liq}$$

$$h = x_V h_{vap} + (1 - x_V) h_{liq}$$

$$s = x_V s_{vap} + (1 - x_V) s_{liq}$$

4.3 Diagramme entropique (T, s) d'un corps pur

Le diagramme entropique s'utilise pour des systèmes fermés (ou clos). On représente la température T du corps pur en fonction de l'entropie massique s .

Isobare $A \rightarrow L \rightarrow V \rightarrow B$. On considère un système fermé de masse m qui reçoit un transfert thermique à pression constante.

$A \rightarrow L$: la variance vaut 2, on a du liquide.

L : première bulle de vapeur. L'ensemble des points L est la **courbe d'ébullition**. $L \rightarrow V$: palier d'équilibre liquide-vapeur. La variance vaut 1. La pression est égale à la pression de vapeur saturante.

V : dernière goutte de liquide. L'ensemble des points V est la **courbe de rosée**.

$V \rightarrow B$: vapeur. La variance vaut 2. On peut fixer librement la pression et la température.

Théorème des moments. Le théorème des moments est applicable de manière identique au diagramme de Clapeyron

5 Bilan d'enthalpie, d'énergie et d'entropie

Calculer ΔH , ΔU , ΔS pour une masse m .

Outils.

- On trouve dans les tables thermodynamiques : u, h, s, v pour la transformation liquide vapeur des courbes de saturation. $h_{vap}(T), h_{fus}(T), h_{sub}(T), P^{sat}(T)$.
- Les u, h, s sont des fonctions d'état donc $\Delta u, \Delta h$ et Δs ne dépendent pas du chemin suivi.
- Les modèles de liquides, solides et gaz.

$$\text{— Les phases condensées liquides et solides : } \begin{cases} du = cdT \\ dh = cdT \end{cases} \quad c_p \sim c_v \sim c$$

$$\text{— La loi des gaz parfaits } \begin{cases} PV = nRT \\ Pv = \frac{RT}{M} \end{cases} \quad \text{et } c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M}, c_p = \frac{5}{2} \frac{R}{M}, U = C_v T, H = C_p T, u = c_v T, \\ h = c_p T, du = c_v dt \text{ et } dh = c_p dT$$

Exemple de calcul. On a $\Delta H_{AB} = m\Delta u_{AB}$, $\Delta H_{AB} = m\Delta h_{AB}$, et $\Delta S_{AB} = m\Delta s_{AB}$.

L'enthalpie est une fonction d'état on peut le définir sur le chemin de notre choix donc $\Delta h_{AB} = \Delta h_{AB'} + \Delta h_{B'B}$.

1. $A \rightarrow B'$. On utilise le modèle du liquide incompressible car on a du liquide seul. On a donc

$$\begin{cases} du = cdT \\ dh = cdT \end{cases} \Rightarrow \Delta h_{AB'} = \int_{h_A}^{h_{B'}} dh = c(T_{B'} - T_A)$$

2. $B' \rightarrow B$. On a un changement d'état entre liquide et vapeur on a donc $dh = h_{1 \rightarrow 2} dx_2 \Leftrightarrow dh = h_{vap}(T) dx \Rightarrow \Delta h_{B'B} = \int_{h_{B'}}^{h_B} dh = \int_{x_{B'}}^{x_B} h_{vap}(T_B) dx = h_{vap}(T_B)(x_B - x_{B'}) = h_{vap}(T_B)x_B$.

3. $A \rightarrow B'$. On cherche ds lorsqu'il est en liquide phase condensée, $\begin{cases} du = cdT \\ dh = cdT \end{cases}$ ainsi $\begin{cases} du = Tds - Pdv \\ dh = Tds + vdP \end{cases}$ donc $du = Tds$ et $du = dh$.

$$ds = \frac{dh}{T} = \frac{cdT}{T}$$

$$\text{Ainsi } \Delta s_{AB'} = \int_A^{B'} ds = \int_{T_A}^{T_B} \frac{cdT}{T} = cn \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right).$$

4. $B' \rightarrow B$. $ds_{1 \rightarrow 2} = \frac{dh_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{h_{vap}(T_B) dx}{T_B}$
 $\Delta s_{B'B} = \int_{B'}^B ds = \int_{x_{B'}}^{x_B} \frac{h_{vap}(T_B)}{T_B} dx = \frac{h_{vap}(T_B)}{T_B}(x_B - 0) \Rightarrow s_{B'B} = \frac{h_{vap}(T_B)}{T_B} x_B$

$$\Delta S_{AB} = mc \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + \frac{mh_{vap}(T_B)}{T_B} x_B$$

ΔU_{AB} reste à faire : $\Delta U_{AB} = mc(T_B - T_A) + mh_{vap}(T_B)x_B - P^{sat}(T_B)(v_B - v_{B'})$ où $v_B = x_B v_v(T_B) + (1 - x_B)v_L(T_B)$ et $v_{B'} = v_L(T_B)$.

$$\Delta U_{AB} = mc(T_B - T_A) + mh_{vap}(T_B)x_B - mx_B P^{sat}(T_B)[v_v(T_B) - v_L(T_B)]$$

Deuxième partie

Rappels sur les principes de la Thermodynamique

1 Premier Principe

On définit l'énergie interne U comme une grandeur extensive, U est une fonction d'état $U(S, V, N)$ et

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

Un système fermé évoluant entre l'état initial et l'état final et recevant le travail W et le transfert thermique Q voit son énergie totale (E, U) varier

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

Remarques.

— W et Q sont en joules

— le système est isolé donc $\begin{cases} Q = 0 \\ W = 0 \end{cases} \Rightarrow \Delta U + \Delta E = 0$

— Si $E = cte$ alors

$$\Delta U = W + Q$$

— Si on parle d'une transformation infinitésimale alors on a $\begin{cases} \Delta U \rightarrow dU \\ W \rightarrow \delta W \\ Q \rightarrow \delta Q \end{cases}$ ainsi

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

En effet on a $\Delta U_{AB} = \int_A^B dU = U_B - U_A = \int_A^B \delta W + \delta Q = \int_A^B \delta W + \int_A^B \delta Q = W_{AB} + Q_{AB}$.

— Par convention le travail est positif quand il reçu par le système et la chaleur est positive quand elle est reçue par le système.

2 Deuxième principe de la thermodynamique

Énoncé. On rappelle que l'entropie S est une grandeur extensive, la fonction $S(U, V, N)$ est une fonction d'état. Finalement un système fermé et calorifugé évoluant entre initial et final voit son entropie augmenter $\Delta S \geq 0$ et S est maximale à l'équilibre.

Conséquences.

Évolution réversible. Pour un système fermé on a donc $dU = \delta W + \delta Q$ or $\delta W = -P_{ext}dV$. Cependant la pression est réversible donc on a une transformation quasi statique et donc $P = P_{ext}$. On a donc

$$\delta W = -pdV \text{ or } \begin{cases} dU = TdS - pdV \\ dU = -pdV + \delta Q \end{cases} . \text{ Au final on obtient}$$

$$TdS = \delta Q$$

Adiabatique et réversible. La transformation est adiabatique donc $\delta Q = 0$ de plus elle est réversible donc $dS = \frac{\delta Q}{T}$ et au final on a un état isentropique

$$dS = 0$$

Thermostat - Source de chaleur. Par définition on a $T = T_S = \text{cte}$, il n'y a pas d'échange de travail

$$\text{on a donc : } \begin{cases} \{\text{système}\} dU = \delta W + \delta Q = \delta Q \\ \{\text{source}\} dU_S = \delta W_S + \delta Q_S = \delta Q_S = T_S dS_S - pdV_S = T_S dS_S \end{cases} . \text{ On obtient donc } dU = \delta Q \text{ et}$$

$$dS_S = \frac{dU_S}{T_S} = \frac{\delta Q_S}{T_S}.$$

$$\{\text{source et système}\} dU_{tot} = 0 \text{ car isolé or } dU_{tot} = dU + dU_S.$$

$$dU_S = -dU$$

donc $\delta Q_S = -\delta Q$. Finalement on obtient

$$dS_S = -\frac{\delta Q}{T_S}$$

Système fermé en contact avec 1 source. {source et système} on a $\Delta S_{tot} \geq 0$ et donc $\Delta S_S + \Delta S \geq 0 \Leftrightarrow dS_{tot} = dS - \frac{\delta Q}{T_s} \geq 0$. Ainsi on obtient :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_s}$$

On note $\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_s}$ l'entropie échangée. Le second principe dans un système fermé en contact avec une source thermodynamique s'énonce :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé}$$

avec $\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_s}$ et $\delta S_{créé} \geq 0$.

3 Gaz parfait

— $PV = nRT$

— 1ère et 2ème loi de Joule : U et H ne dépendent que de T avec $\begin{cases} dU = C_v dT \\ dH = C_p dT \end{cases}$

— En monoatomique on a $\begin{cases} c_v = 3/2nR \\ c_p = 5/2nR \\ C_v^{mol} = \frac{C_v}{n} = 3/2R \end{cases}$

- Relation de Mayer : $C_p - C_v = nR$ et $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ donc
$$\begin{cases} C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_p = \frac{nR}{\gamma - 1}\gamma \end{cases} .$$
 - Loi de Laplace : pour une transformation adiabatique et réversible $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$ on a donc $PV^\gamma = cte$.
 - Diagrammes utiles : Le diagramme (T, S) , sur les isothermes on peut appliquer $PV = cte$ et sur les isentropique on peut appliquer $PV^\gamma = cte$.
- Le diagramme (PV) , les isothermes sont des courbe en $1/x$ et les isentropique sont des courbes en $1/x^\gamma$.

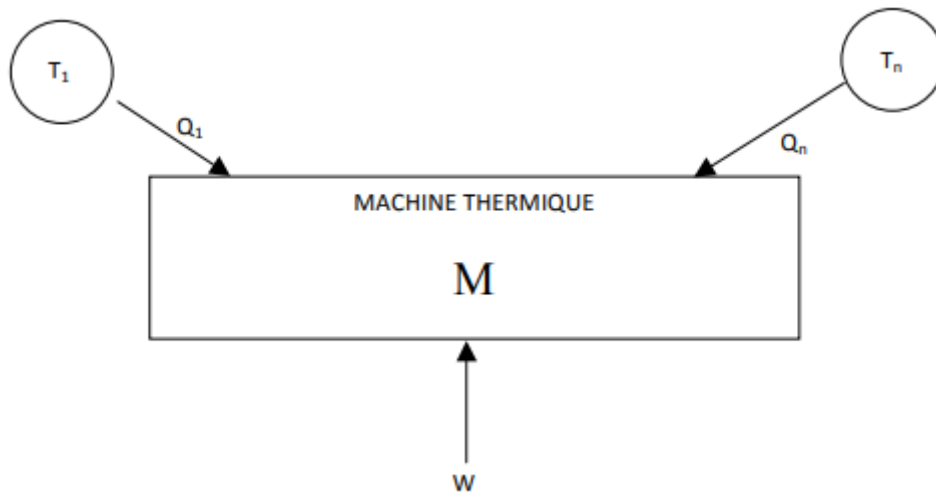
Troisième partie

Machines Thermiques

1 Généralités

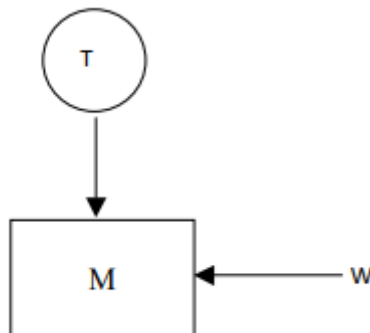
Définition. Une machine thermodynamique est un système fonctionnant grâce à un fluide auquel on fait subir des transformations cycliques au cours desquelles il y a change d'énergie avec le milieu extérieur.

Le milieu extérieur est constitué de n sources de chaleurs échangeant de la chaleur avec le fluide et d'un système mécanique échangeant du travail avec le fluide.



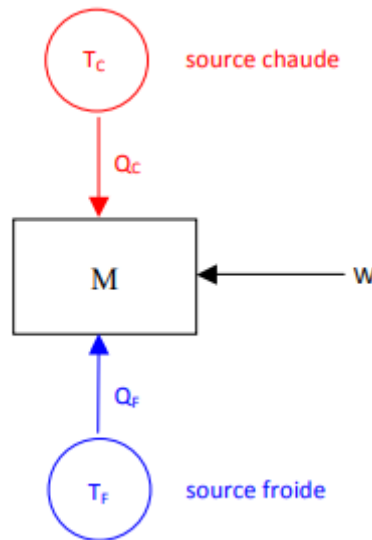
1.1 Classification.

Machine monotherme. C'est un système thermodynamique qui est en contact avec une seule source. Thomson démontre en 1852 que les moteurs monothermes n'existent pas.



Machines cycliques. C'est un système où l'état initial et l'état final sont confondu on a $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$. Il s'y produit des échanges de travail W et d'énergie Q . Ainsi sur un cycle on a $\Delta U = W + Q = 0$. On a deux cas possibles soit un **moteur** ($W < 0$ et $Q > 0$) soit un **récepteur** ($W > 0$ et $Q < 0$).

Machine dithermes. C'est un système thermodynamique qui est en contact avec une source chaude et une source froide.



Étude théorique : Bilan d'énergie et d'entropie. L'énergie du système fermé est définie par

$$\Delta U = W + Q$$

Sur un cycle on peut remarquer que $\Delta U = 0$. Les échanges avec une source chaude à T_c est noté Q_c , les échanges avec une source froide à T_f est noté Q_f . On a donc le premier principe

$$W + Q_c + Q_f = 0$$

L'entropie du système fermé est définie par le second principe ainsi

$$\Delta S = S_{ech} + S_{cree}$$

Le système échange d'entropie avec les deux sources thermodynamiques pendant ces échanges,

$$dS_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{source}} \Rightarrow S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T_{source}} = \int \frac{\delta Q}{T_c} + \int \frac{\delta Q}{T_f} = \frac{1}{T_c} \int \delta Q + \frac{1}{T_f} \int \delta Q = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$$

$$\Delta S = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{cree} = 0$$

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad (\text{Clausius})$$

On peut généraliser pour N sources à T_i alors $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$. Dans le cas où $N = 1$ on a $\begin{cases} W + Q = 0 \\ \frac{Q}{T_{source}} \leq 0 \Rightarrow Q < 0 \Rightarrow W > 0 \end{cases}$.

2 Moteur ditherme

2.1 Sens des transferts thermiques.

En appliquant le premier principe on a $\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$ (car la transformation est cyclique) ainsi

$$Q_c + Q_f = -W$$

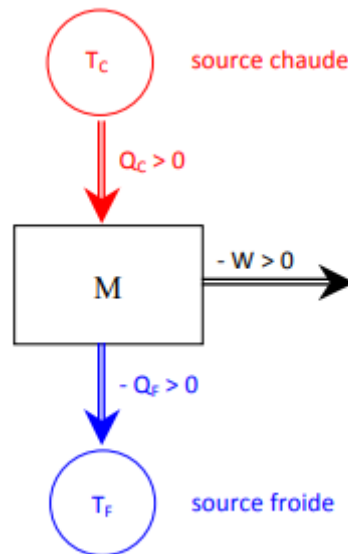
Or $-W > 0$ car c'est un moteur ainsi $Q_c + Q_f > 0$.

Par un raisonnement par l'absurde, on suppose que $Q_c < 0$ ainsi

$$\begin{aligned} Q_f &> -Q_c > 0 \\ \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} &> -\frac{Q_c}{T_f} > -\frac{Q_c}{T_c} \\ \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} &> 0 \end{aligned}$$

La dernière ligne est impossible d'après le second principe (inégalité de Clausius).

En conclusion $Q_c > 0$ et $Q_f \leq -\frac{T_f}{T_c} Q_c < 0$. **Le moteur ditherme reçoit de la chaleur de la source chaude et en fournit à la source froide.** Le schéma de principe du **moteur ditherme** est donc le suivant.



2.2 Efficacité - Rendement : théorème de Carnot

Définition. On définit l'efficacité comme le rapport de l'énergie utile sur l'énergie dépensée pour le fonctionnement

$$e = \frac{\text{utile}}{\text{dépensée}}$$

Calcul. D'après le premier principe de la thermodynamique on a

$$-W = Q_c + Q_f$$

ainsi

$$e = \frac{-W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} < 1 \text{ car } \begin{cases} Q_f < 0 \\ Q_c > 0 \end{cases}$$

De plus nous avons

$$\begin{aligned} \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} &\leq 0 \\ \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} &\leq -\frac{Q_c}{T_c} \\ \Rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} &\leq -\frac{T_f}{T_c} \text{ car } Q_c > 0 \end{aligned}$$

Finalement on obtient

$$e \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Il y a égalité si le cycle est réversible, on appelle cette efficacité théorique maximale, l'efficacité de Carnot

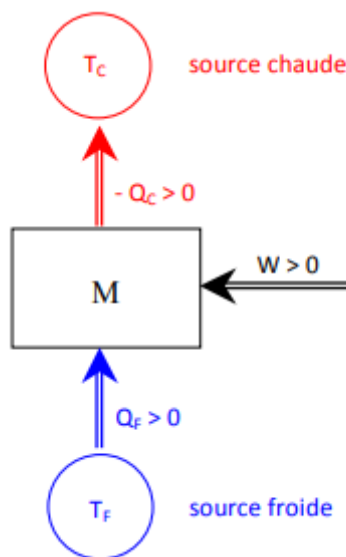
$$e_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Nous avons donc le théorème de Carnot : Tous les moteurs dithermes réversibles ont même rendement qui ne dépend que des températures des sources.

Le rendement des moteurs non réversibles est inférieur à celui des moteurs réversibles.

3 Récepteurs dithermes

Un récepteur ditherme est caractérisé par un $W > 0, Q_c < 0$ et $Q_f > 0$. Le principe est d'inverser le sens naturel de transfert de la chaleur en fournissant du travail au récepteur.



3.1 Réfrigérateur - Climatiseur.

Le but est de refroidir la source froide T_f . L'efficacité se définit par $e = \frac{\text{utile}}{\text{dépensé}}$ dans le cas d'un récepteur on a

$$e = \frac{Q_f}{W}$$

D'après le premier principe de la thermodynamique on a $W = -Q_f - Q_c$ ainsi

$$e = \frac{Q_f}{-Q_f - Q_c} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}}$$

or

$$\begin{aligned} \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} &\leq 0 \\ \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} &\leq -\frac{Q_f}{T_f} \\ \Rightarrow \frac{Q_c}{Q_f} &\leq -\frac{T_c}{T_f} \text{ car } Q_f > 0 \end{aligned}$$

En conclusion $\frac{1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}} \geq \frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_f}}$

$$e_c = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1}$$

3.2 Pompe à chaleur.

Le but est de chauffer la source chaude T_c (piscine, habitation, ...). L'efficacité se définit par $e = \frac{\text{utile}}{\text{dépensé}}$ dans le cas d'un récepteur on a

$$e = \frac{-Q_c}{W}$$

D'après le premier principe de la thermodynamique on a $W = -Q_f - Q_c$ ainsi

$$e = \frac{-Q_c}{-Q_c - Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$$

or

$$\begin{aligned} \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} &\leq 0 \\ \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} &\leq -\frac{Q_c}{T_c} \\ \Rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} &\geq -\frac{T_f}{T_c} \text{ car } Q_c < 0 \end{aligned}$$

En conclusion

$$e_c = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}}$$

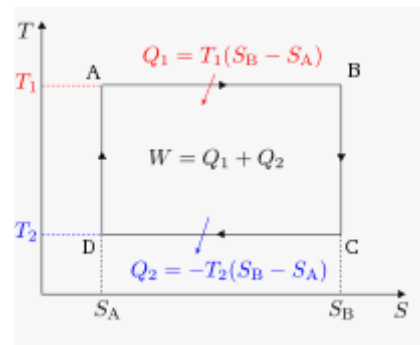
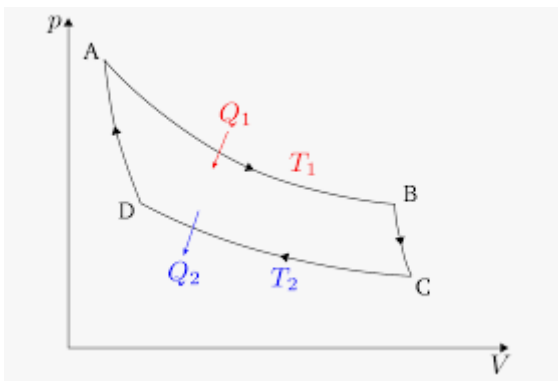
4 Cycle de Carnot

4.1 Théorème de Carnot.

L'efficacité d'une machine ditherme cyclique réelle est inférieure ou égale à l'efficacité d'une machine ditherme cyclique réversible avec les deux mêmes sources, cette machine est appelée machine de Carnot.

4.2 Cycle de Carnot.

Un cycle de Carnot est un cycle ditherme réversible. La seule solution est de combiner 2 isentropiques et 2 isothermes.



Remarque sur le sens de parcours. On a $\delta W = -p_{ext}dV$ si réversible alors quasi-statique $P = P_{ext}$. Donc $W = -\int PdV$ sur un cycle.

$$W = -\oint PdV = -\text{Aire du cycle dans } (P, V)$$

Donc si l'aire est positive et le travail est négatif alors il est moteur. Si l'aire est négative et le travail positif alors c'est un récepteur.

Bilan. Sens antihoraire, aire est négative, le travail positif donc récepteur. Le sens horaire l'aire est positive, le travail négatif donc moteur.

5 Exemple de machines réelles

5.1 Le moteur à explosion (ou combustion interne)

Description du cycle. Le cycle est un cycle à 4 temps, il entraîne un piston mobile et deux soupapes qui permettent l'admission de l'essence et la dispersion des gaz.

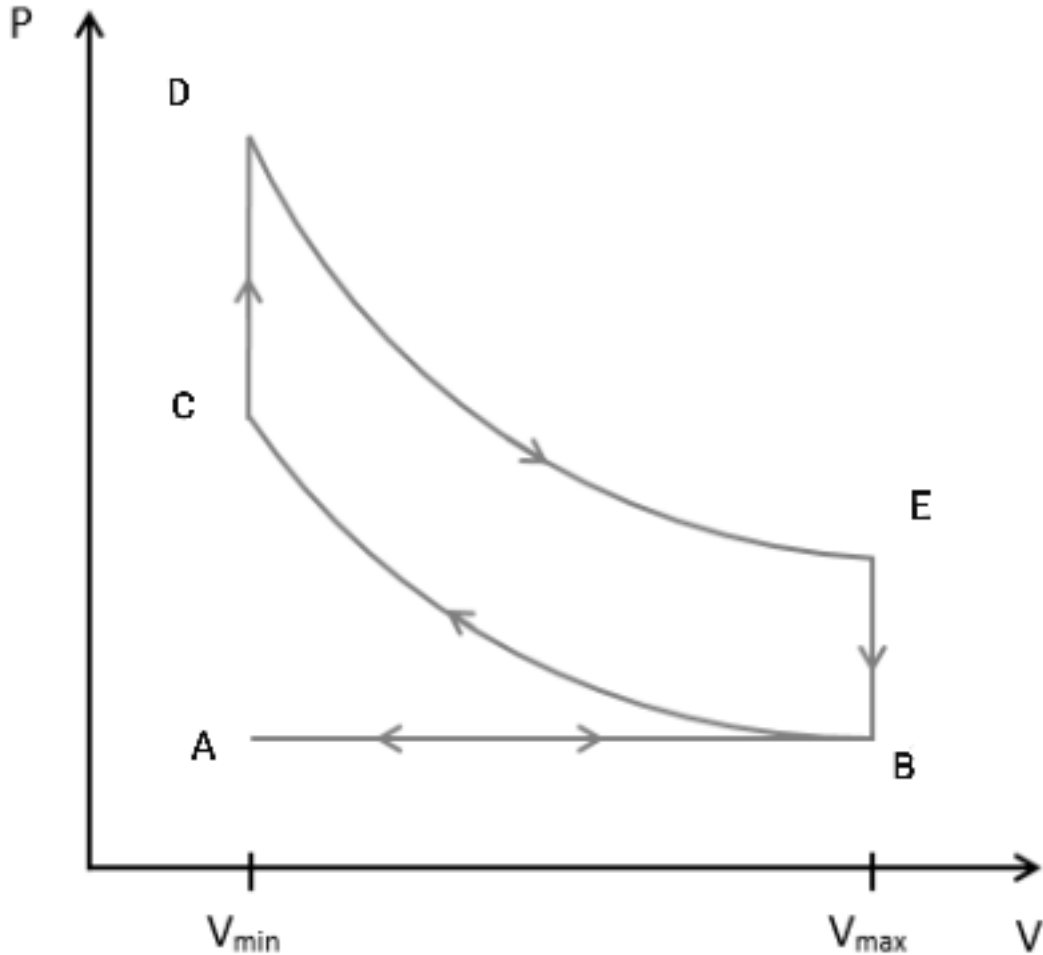
Remarque. Le cycle est horaire c'est donc un moteur.

Modélisation. On étudie le système air plus carburant et le gaz d'échappement ce que l'on assimile à un gaz parfait avec $\gamma = 1,4$. On applique une source chaude à T_c en contact avec le système on a donc $Q_c = Q_{CD}$.

L'admission est isobare et isotherme ($T_A = T_B$).

La compression et la détente sont des adiabatique et réversible c'est donc des isentropiques.

L'explosion est isochore.



On a bien un cycle dans le sens horaire avec un travail négatif c'est donc un moteur.

Efficacité.

$$e = \frac{-W}{Q_c}$$

$$e = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

Ici on a $e = 1 + \frac{Q_{EB}}{Q_{CD}}$.

On calcule Q_{CD} de C à D on a un volume constant on a donc

$$dU = \delta W + \delta Q = -p_{ext}dV + \delta Q$$

$$\Delta U_{CD} = Q_{CD} = Q_c$$

On a donc un gaz parfait $\Delta U = C_v(T_f - T_i)$ ici

$$Q_{CD} = \Delta U_{CD} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_C)$$

Pour le calcul de Q_{EB} on a la même chose donc

$$Q_{EB} = \Delta U_{EB} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_E) < 0$$

$$e = 1 + \frac{T_B - T_E}{T_D - T_C}$$

Ensuite sur BC et DE adiabatique réversible donc $PV^\gamma = cte$ et $TV^{\gamma-1} = cte$. Sur BC on a $T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$

et sur DE on a $T_D V_D^{\gamma-1} = T_E V_E^{\gamma-1}$ on note $a = \frac{V_{max}}{V_{min}}$ le taux de compression. Ainsi $\begin{cases} T_E = T_D \frac{1}{a^{\gamma-1}} \\ T_C = T_B a^{\gamma-1} \end{cases}$. Ainsi

$$e = 1 + \frac{T_B - T_D \frac{1}{a^{\gamma-1}}}{T_D - T_B a^{\gamma-1}} = \dots = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}}.$$

En conclusion sur le cycle de **Beau de Rochas** on a

$$e = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}} = 1 - \left(\frac{V_{min}}{V_{max}}\right)^{\gamma-1}$$

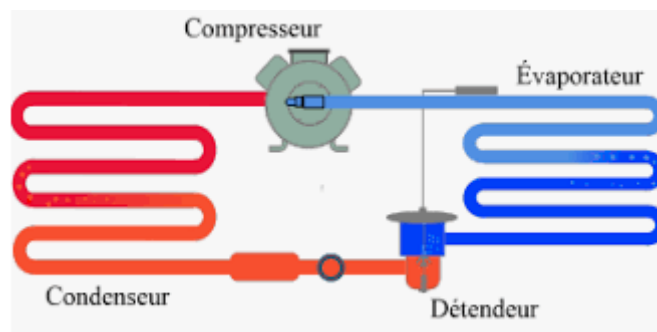
Par exemple si $a = 6$ on a $e = 0,51$, en comparaison avec Carnot à $T_C = 3400K$ et $T_f = 300K$ on a $e_{reel} = 10\%$, $e_{BdR} = 51\%$ et $e_c = 90\%$.

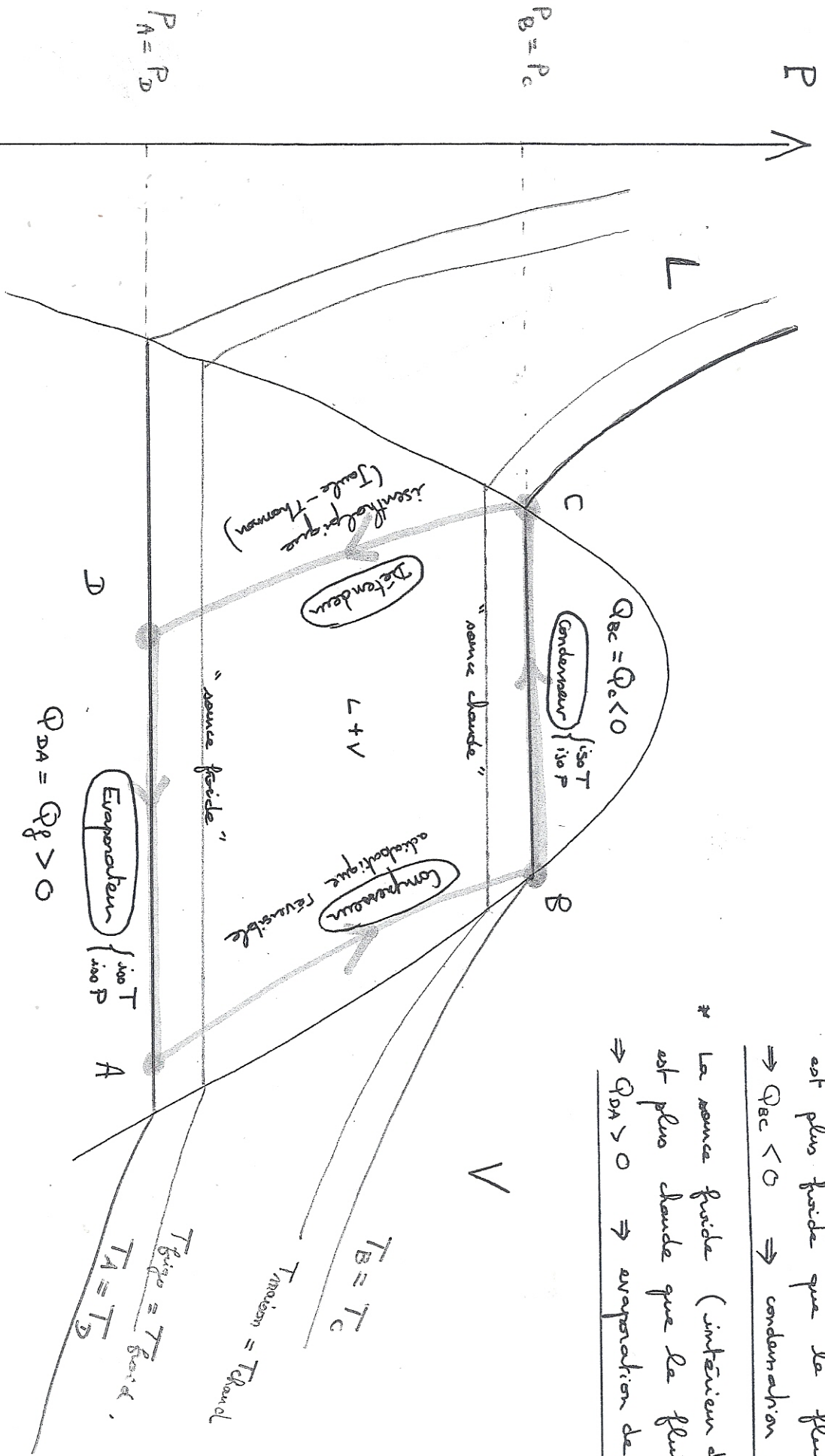
5.2 Un récepteur : le réfrigérateur

Principe.

$$W + Q_c + Q_f = 0$$

Un fluide (C_4H_{10} isobutane est 20 000 moins nocif que le fréon CF_2CL_2) subit un cycle (système fermé) avec possibilité de changement d'état.





est plus froide que la fluide en
 $\Rightarrow Q_{BC} < 0 \Rightarrow$ condensation de B vers C
 La source froide (intérieur du frigo)
 est plus chaude que la fluide en I
 $\Rightarrow Q_{DA} > 0 \Rightarrow$ évaporation de D vers A

Diagramme de Carnot du fluide réfrigérant
 [utilisé dans ce réfrigérateur à deux températures]

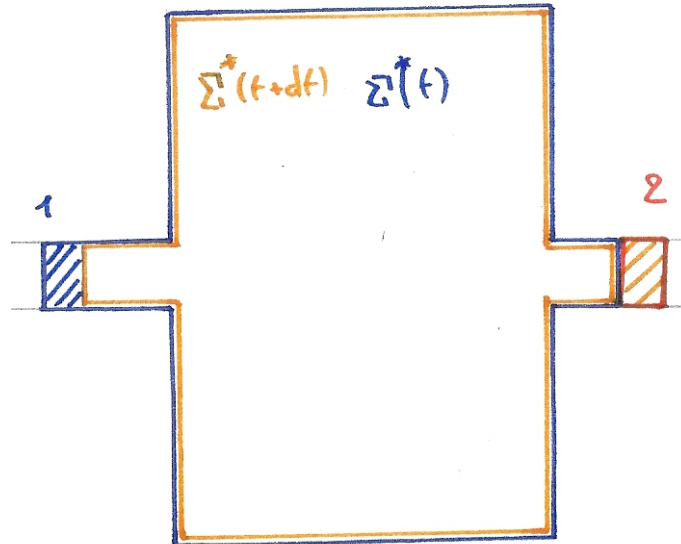
Cycle. On a 4 étapes, premièrement une compression suivit d'un changement d'état dans le condenseur qui joue le rôle de source chaude, il y a ensuite un détente puis un changement d'état dans l'évaporateur qui joue le rôle de source froide.

Calcul de l'efficacité thermodynamique.
$$\begin{cases} h_{vap}(263K) = 159kJ.kg^{-1} \\ h_{vap}(305K) = 139kJ.kg^{-1} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_A = 0,98 \\ x_D = 0,24 \\ x_B = 1 \\ x_C = 0 \end{cases}$$

On cherche à déterminer l'efficacité $e = \frac{Q_f}{W}$.

Le système qui transite de A à B n'est pas fermé.



On imagine un système fermé évoluant entre t et $t+dt$ on a donc $\Sigma(t) = \Sigma m^* + dm$ et $\Sigma(t+dt) = \Sigma m'^* + dm'$.

On a un régime stationnaire donc $\Sigma m^* = \Sigma m'^*$ donc $dm = dm'$.

De plus en étudiant l'évolution de ce système fermé entre t et $t+dt$ on a $dU = U_f - U_i = (U(\Sigma^*) + dm.u_2) - (u(\Sigma^* + dm.u_1))$ et donc $dU = dm.u_2 - dm.u_1 = dm(u_2 - u_1)$.

En appliquant le premier principe de la thermodynamique à ce système fermé :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta W_{pression} + \delta W_{autres} + \delta Q$$

En 1 on a $\delta W_{pression}^1 = -p_1 dV_1$ ici $dV_1 < 0$ et $dV_1 = -v_1 dm$. Donc $\delta W_{pression}^1 = p_1 v_1 dm$. De même en 2 on obtient $\delta W_{pression}^2 = -p_2 v_2 dm$.

$$dU = p_1 v_1 dm - p_2 v_2 dm + \delta W_{autres} + \delta Q$$

Donc $dm(u_2 - u_1) = p_1 v_1 dm - p_2 v_2 dm + \delta W^{autres} + \delta Q$ et donc

$$\delta Q + \delta W^{autres} = dm[(u_2 + p_2 v_2) - (u_1 + p_1 v_1)] \Leftrightarrow dm(h_2 - h_1) = \delta W^{autres} + \delta Q$$

On pose $\delta W^{autres} = dm w^{autres}$ et $\delta Q = dm q$. En utilisant ces notation on a donc

$$\Delta h = w_{autres} + q$$

Remarques.

— Multiplions par D_m (le débit massique en $kg.s^{-1}$), $D_m \Delta h = w_{autres} D_m + q D_m$ on peut donc réécrire

$$D_m \Delta h = P_{autres} + P_{thermique}$$

— Généralisation avec e_c et e_p

$$\Delta e_c + \Delta e_p + \Delta h = w_{autres} + q$$

— Cas classiques : la détente de Joule Kelvin (cf S2) $\Delta h = w_{autres} + q$ or $w = 0$ car aucun travail et $q = 0$ car calorifugé on a donc $\Delta h = 0$. Deuxième cas le compresseur $\Delta h = w_{cp} + q$ c'est calorifugé donc $q = 0$ et donc $w_{cp} = \Delta h$.

Retour sur le cycle du frigo. Lors de la première étape de A à B on a une compression isentropique. Ainsi

$$\Delta h = h_B - h_A = w_{autres}^{AB} + q_{AB}$$

et donc $w_{cp} = h_B - h_A$. Lors de la deuxième étape on a un changement d'état en B et C donc

$$\Delta h = h_c - h_b = -h_{vap}(303K)$$

De C à D on a une détente de Joule Kelvin ainsi $\Delta h = 0$. Finalement de D vers A on a un changement d'état partiel de ($x_D = 0,24$ à $x_A = 0,98$) on a donc

$$dh = h_{vap}(T) dx \Leftrightarrow h = h_{vap}(263)(x_A - x_D)$$

Bilan.

$$e = \frac{Q_f}{W} = \frac{q_f}{w} = \frac{q_f}{-q_c - q_f} = \frac{q_{DA}}{-q_{BC} - q_{DA}} = 5,6$$

en comparant avec Carnot on a $e_c = \frac{T_f}{T_{ch} - T_f} = 8,9$, l réversibilité provient de la détente de Joule Kelvin.

Quatrième partie

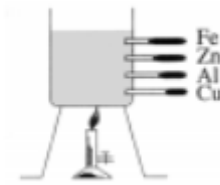
Physique de la diffusion

1 Les différents modes de transfert thermique

La quantité de chaleur ou transfert thermique est l'énergie de nature microscopique échangée à travers la surface qui délimite un système. Il existe trois modes de transfert thermique.

1.1 La conduction ou diffusion thermique.

Mise en évidence expérimentale : Expérience de Ingen Housz. L'expérience du physicien hollandais J.Ingen.Housz qui date de 1789, permet de comparer la diffusion thermique dans plusieurs matériaux métalliques. On la réalise facilement en enduisant de cire des tiges métalliques, dont une extrémité est en contact avec un thermostat, par exemple un bain d'eau bouillante :



On constate que la température, en des points homologues sur les tiges, augmente au cours du temps, mais plus ou moins rapidement d'une tige à l'autre; à tout instant en cours d'expérience, les longueurs de cire fondue permettent de comparer le comportement thermique de chaque matériau : la plus grande longueur est obtenue avec le matériau le plus conducteur de la chaleur, ici le cuivre.

Ainsi, lorsqu'une différence de température existe dans un matériau, un flux thermique, orienté des zones chaudes vers les zones froides, tend à uniformiser la température. Comme, dans le cas considéré, il n'y a pas de déplacement global de matière, pas de variation de l'énergie macroscopique et pas de travail reçu, ce flux thermique est un flux d'énergie interne non convectif

La diffusion thermique. Elle existe dans tous les corps, solides ou fluides. La partie la plus froide s'échauffe au contact de la partie la plus chaude du corps. Cette élévation de température correspond à un accroissement de :

- l'énergie microscopique de vibration du réseau cristallin pour les solides
- l'énergie cinétique microscopique d'agitation désordonnée des molécules d'un fluide, dû aux chocs incessants entre ces molécules.

Ce transfert thermique ne s'accompagne pas, à l'échelle macroscopique, de mouvement de matière.

C'est le seul mécanisme qui intervienne dans les solides homogènes et opaques. Dans les fluides, la conduction est souvent masquée par le phénomène de convection.

Un milieu dont la température n'est pas homogène est au moins le siège de phénomènes de transfert thermique par conduction.

Conclusion. Un phénomène de diffusion thermique apparaît donc comme un phénomène de transfert thermique sans mouvement macroscopique du support. Ce transfert se produit dans un système initialement hors équilibre, des régions chaudes vers les régions froides ; il tend donc à uniformiser la température.

Le phénomène de diffusion est irréversible.

Notion d'équilibre thermodynamique local. Dans les processus précédent de diffusion thermique on ne peut plus parler de la température du corps : des thermomètres placés en divers points n'indiquent pas la même température. On suppose que l'on peut désir en chaque point du système, une température locale même s'il n'est pas en équilibre thermique globalement : cette hypothèse nécessite un équilibre local.

Cela correspond pour les gaz au cas où localement la distribution des vitesses est bien décrite par une distribution de Maxwell correspondant à une température locale T .

2 Flux de particules et courant volumiques de particules

Considérons un milieu quelconque (gaz, liquide, solide) dans lequel diffusent des particules.

Par définition, le flux ϕ de particules à travers la surface S par unité de temps est le nombre de particules qui traversent la surface S par unité de temps : $\phi = \frac{dN}{dt} \Rightarrow dN = \phi dt$.

ϕ s'écrit aussi sous la forme $d\phi = \vec{j} \cdot \vec{dS} \Rightarrow dN = \vec{j} \cdot \vec{dS} dt$.

où $\vec{j} = n\vec{V}$ est le vecteur densité de courant de particules où \vec{V} est la vitesse des particules et n la concentration de particules (nombre de particules par unité de volume), $\|\vec{j}\|$ s'exprime en $m^{-2} \cdot s^{-1}$.

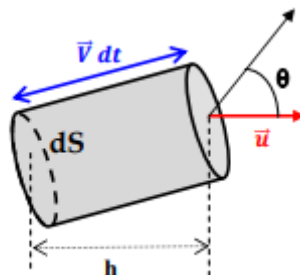
— Pour une surface élémentaire dS on écrit : $d^2N = d\phi dt$.

— ϕ est une grandeur algébrique.

— Soit d^2N le nombre de particules, de vitesse moyenne \vec{V} (vitesse de diffusion) qui traversent l'élément de surface $\vec{dS} = dS\vec{u}$ pendant la durée dt (entre t et $t + dt$). \vec{u} est le vecteur unitaire porté par la normale dS .

Ce nombre est celui contenu dans le cylindre de base dS et de hauteur $h = \vec{u} \cdot \vec{V} dt = V \cos(\theta) dt$, θ est l'angle entre \vec{dS} et \vec{V} . Ce cylindre a pour volume :

$$dV = dS V dt \cos(\theta) = \vec{V} \cdot \vec{dS} dt$$



$$d^2N = \frac{N}{v} dS \vec{u} \vec{V} dt$$

Soit

$$d\phi = \frac{d^2N}{dt} = n \vec{V} d\vec{S} = \vec{j} d\vec{S}$$

Le flux total à travers une surface S est $\phi = \int \int_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = \int \int_S \vec{j} \cdot \vec{e}_x dS$ et donc $dN = (\int \int_S \vec{j} \cdot d\vec{S}) dt$.

Le flux de particules ϕ est le nombre de particules qui traversent une surface S par unité de temps.

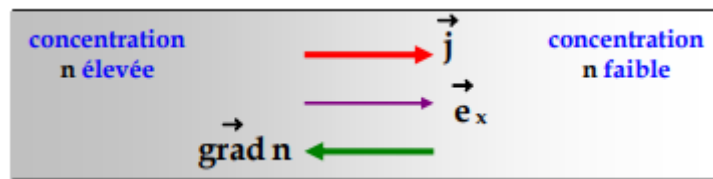
Pendant une durée dt , le nombre de particule dN qui traversent une surface S est donné par $dN = \phi dt$ avec ϕ le flux du vecteur densité de courant de particules à travers S

$$\phi = \int \int_S \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

Et donc $\vec{j} = n \vec{V}$ avec n la concentration de particules.

3 La loi de Fick

Considérons un milieu où la concentration de particules $n(x, t)$ ne dépend que d'une seule coordonnée d'espace Ox et du temps t .



LA loi de Fick qui est une loi expérimentale établie vers 1856 par Adolphe Fick, stipule que

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

Le coefficient D , qui est toujours positif est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité du corps étudié. Il s'exprime $m^2 \cdot s^{-1}$.

Sous forme vectorielle, la loi de Fick s'écrit

$$\vec{j}(M, t) = -D \vec{\text{grad}} n(M, t)$$

Remarques.

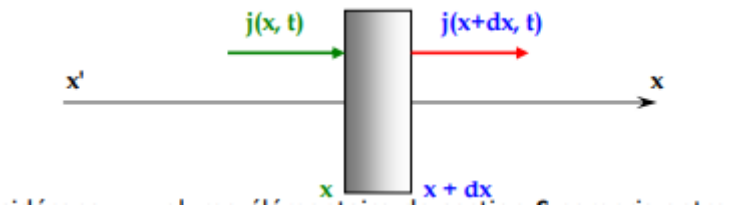
- La loi de Fick n'est plus valable si le gradient de densité est trop important, le gradient de densité varie trop vite dans la temps et le milieu est anisotrope pour lequel la diffusivité dépend de la direction de l'espace
- Le coefficient de diffusion D dépend de la nature des particules qui diffusent et de celles du milieu dans lequel ces particules se déplacent.
- Le coefficient de diffusion dépend de la température et de la pression.

- Si le milieu est homogène $\frac{\partial n}{\partial x} = 0$ donc $j = 0$.
- analogie entre la loi de Fick et la loi d'Ohm : $I = \int \int_S \vec{j} d\vec{S} = \int \int_S \gamma \vec{E} d\vec{S}$ avec γ en $S.m^{-1}$ et \vec{j} est le courant volumique des charges électriques. Le flux de particules à travers une surface rappelle celle de l'intensité I de courant et $\phi \equiv 1$.

4 Equation de la diffusion

4.1 Diffusion à une dimension

- Considérons le cas de milieux où il n'y a ni création ni destruction de particules.
- Considérons le cas où la concentration ne dépend que de la coordonnée d'espace x et du temps t : $n = n(x, t)$.
- Soit $\phi(x, t)$ le flux de particules traversant une surface S , normale à Ox orientée selon les x croissants. On a : $\phi(x, t)$ le flux de particules traversant une surface S normale à Ox orientée selon les x croissants. On a $\phi(x, t) = j(x, t)S$ où $\vec{j}(x, t) = j(x, t)\vec{u}_x$ est le vecteur densité de courant de particules.



Considérons un volume élémentaire de section S compris entre les abscisses x et $x + dx$. Ce volume $dN = nSdx$ particules. Faisons le bilan du nombre de particules entre les instants t et $t + dt$. A l'abscisse x , il entre dans le système $\delta N_e = \phi(x, t)dt = j(x, t)Sdt$ particules. A l'abscisse $x + dx$, il en sort $\delta N_s = \phi(x + dx, t)dt = j(x + dx, t)Sdt$. Comme il n'y a ni création ni destruction de particules, la différence entre ces deux nombre est égale à la variation du nombre dN de particules qui se trouvent dans le volume élémentaire $dV = Sdx$, pendant la durée dt (le flux total doit être égal à la variation par unité de temps du nombre de particules contenues dans le volume dV)

$$\delta N_e - \delta N_s = dN(t + dt) - dN(t)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dN(t + dt) - dN(t) &= \{j(x, t) - j(x + dx, t)\} Sdt = -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} Sdt dx \\ \Rightarrow dN(t + dt, x) - dN(t, x) &= \{n(t + dt, x) - n(t, x)\} Sdx = \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} dt Sdx \\ \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} dt Sdx &= -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} Sdx dt \Rightarrow \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} \end{aligned}$$

Cette équation exprime la conservation de la matière c'est équivalent à l'équation locale de conservation ou d'après la loi de Fick : $j = -D \frac{\partial n}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$ c'est l'équation de la diffusion à une dimension.

Dans le développement précédent, on a supposé que le coefficient de diffusion D est indépendant de x .

Ainsi à une dimension, la concentration $n(x, t)$ vérifie l'équation de la diffusion

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

4.2 Équation de la diffusion à trois dimensions

Considérons le cas général où la concentration n dépend des trois coordonnées de l'espace, à trois dimension

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div}\vec{j} = -\text{div}[-D\text{grad}(n)]$$

$$\Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = \text{div}[D\text{grad}(n)] \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n$$

A trois dimensions $\frac{dN}{dt}$ est l'opposé du débit sortant soit :

$$\frac{dN}{dt} = \oint \oint \vec{j} \cdot d\vec{S} = - \int \int \int \text{div}(\vec{j}) dV$$

En coordonnées cartésiennes $\Delta n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$

$$N(t) = \int \int n(M, t) dv$$

Dans le cas où il y a n_s particules créés ou absorbés par unité de volume et par unité de temps, on a $\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n + n_s$.

En régime stationnaire, l'équation de diffusion se réduit $\Delta n = -\frac{n_s}{D}$. Cette équation rappelle l'équation de Poisson à laquelle satisfait le potentiel électrostatique $\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$. Si $n_s = 0$, l'équation différentielle obtenue $\Delta V = 0$ est bien connue, c'est l'équation de Laplace.

Considérons un volume quelconque v , indéformable, fixe limité par une surface fermée.

— A l'instant t , le nombre de particules est : $N(t) = \int \int \int_v n(M, t) dv$

— A l'instant $t + dt$ le nombre de particules est $N(t + dt) = \int \int \int_v n(M, t + dt) dv$

La variation du nombre de particules contenues dans le volume V entre les instant t et $t + dt$ est donc

$$dN = N(t + dt) - N(t) = \frac{d}{dt} \left(\int \int \int_v n(M, t) dv \right) dt$$

$$\Rightarrow dN = \left(\int \int \int_v \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} dv \right) dt.$$

Théorème d'Ostrogradski. $\oint \vec{j} d\vec{S} = \int \int \int \text{div}(\vec{j}) dv$

De plus $dN = -\phi dt$.

Ainsi $\int \int \int_v \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} dv = - \int \int \int_v \text{div}(\vec{j}) dv$ donc $\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} = -\text{div}\vec{j}$.

De plus la loi de Fick nous indique $\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n$.

Dans le cas où il y a destruction ou création de particules, l'équation précédente s'écrit

$$\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} = -\text{div}(\vec{j}) + n_s \text{ avec } n_s = n_p + n_d$$

4.3 Résolution de l'équation de diffusion

Trouver une solution de l'équation de diffusion implique d'appliquer les conditions aux limites et les conditions initiales pour obtenir une solution unique.

Cas du régime permanent. En régime permanent (indépendant du temps) on a : $n = n(x) \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = 0$.

Si $\sigma_s = 0$, alors $\Delta n = 0 \Rightarrow \frac{d^2 n(x)}{dx^2} = 0 \Rightarrow \frac{dj}{dx} = 0$.

Le vecteur densité de particules ne dépend pas de x , ni de t : c'est un vecteur constant dans le domaine considéré. $\frac{d^2 n(x)}{dx^2} = 0 \Rightarrow \frac{dn(x)}{dx} = cte = -\frac{j}{D} \Rightarrow n(x) = -\frac{j}{D}x + n(0)$. Ainsi la densité volumique de particules est une fonction affine de x .

Exemple. Déterminer en régime permanent, le flux de particules dans un tuyau de longueur L et de section S . La concentration des molécules qui diffusent est maintenue constante aux extrémités : en $x = 0$, $n = n_1$ et en $x = L$, $n = n_2 < n_1$.

En régime permanent n ne dépend pas du temps donc $\frac{d^2 n(x)}{dx^2} = 0$ donc $\frac{dn(x)}{dx} = cte$.

Ainsi $n(x) = C_1 x + C_2$ or pour $x = 0$, $n = C_2 = n_1$ et pour $x = L$, $n = C_1 L + n_1 = n_2$.

Ainsi $C_1 = \frac{n_2 - n_1}{L} \Rightarrow n(x) = \frac{n_2 - n_1}{L}x + n_1 \Rightarrow j = -D \frac{\partial n}{\partial x} = D \frac{n_1 - n_2}{L}$.

Le flux de particules qui traversent le tuyau est $\phi = jS = \frac{DS}{L}(n_1 - n_2)$.

Cas du régime dépendant du temps. La résolution de l'équation de diffusion n'est pas simple en général. La solution dépend des constantes d'intégration qui sont déterminées par les conditions aux limites temporelles et spatiales. Les conditions aux limites nous donne une solution unique.

Suivant les conditions aux limites imposées, on peut chercher des solutions particulières de la forme $n(x, t) = f(x)g(t)$. On adopte la méthode de séparation des variables.

$$n(x, t) = \frac{N_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{Dt}\right)$$

On suppose qu'à l'instant $t = 0$, N_0 particules diffusantes par unité de surface sont concentrées en $x = 0$. Ainsi $n(x, t) = N_0 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-u^2) du\right]$ et $u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ cas dans lequel e $x = 0$, la concentration des particules diffusantes est maintenue constante égale à N_0 et $n(x > 0, 0) = 0$. Le problème de ces solutions qu'elles vérifient rarement les conditions aux limites imposées par le problème étudié cependant l'équation de diffusion est une équation différentielle linéaire.

Si nous connaissons des solutions particulières $n_i(x, t)$, toute combinaison de ces solutions est aussi une solution de l'équation différentielle $n(x, t) = \sum_i a_i n_i(x, t)$.

5 Diffusion thermique

La quantité de chaleur ou transfert thermique est l'énergie de ature microscopique échangée à travers la surface qui délimite un système. Il existe trois modes de transfert thermique.

5.1 Modes de transfert de l'énergie thermique

Le rayonnement. Un corps chaud émet un rayonnement électromagnétique qui transporte de l'énergie. Ce transfert par rayonnement ne nécessitent pas la présence d'un milieu matériel, il peut se produire dans le vide.

La convection. La convection est attribué à un déplacement global de matière et concerne les liquides ou les gazs.

- Dans les fluides, une variation de température modifie localement la masse volumique du fluide, ce qui entraîne un mouvement d'ensemble du fluide (les parties chaudes, plus légères, ont tendance à s'élever) : c'est le phénomène de convection naturelle.
- Un fluide peut aussi être mis en mouvement de manière artificielle pour accélérer les échanges thermiques : c'est le phénomène de convection forcée.

La conduction ou diffusion thermique. Elle existe dans tous les corps, solides ou fluides. La partie la plus froide s'échauffe au contact de la partie la plus chaude du corps. Cette élévation de température correspond à un accroissement de :

- l'énergie microscopique de vibration du réseau cristallin pour les solides.
- l'énergie cinétique microscopique d'agitation désordonnée des molécules d'un fluide, dû aux chocs incessants entre ces molécules.

Ce transfert thermique ne s'accompagne pas, à l'échelle macroscopique, de mouvement de matière.

C'est le seul mécanisme qui intervienne dans les solides homogènes et opaques. Dans les fluides, la conduction est souvent masquée par le phénomène de convection.

Un milieu dont la température n'est pas homogène est au moins le siège de phénomènes de transfert thermique par conduction.

Notion d'équilibre thermodynamique local. Dans les processus de diffusion thermique on ne peut plus parler de la température du corps : des thermomètres placés en divers point n'indiquent pas la même température. On suppose que l'on peut définir en chaque point du système, une température locale même s'il n'est pas en équilibre globalement : cette hypothèse nécessite un équilibre local. Cela correspond pour les gaz au cas où localement la distribution des vitesses est bien décrite par une distribution de Maxwell correspondant à une température locale T .

6 Vecteur densité de courant thermique

Soit un milieu (gaz, solide ou liquide), de volume V délimité par une surface S Soit $T(\vec{r}, t)$ la température dans ce milieu (on suppose donc qu'elle est défini localement). Soit $\delta^2 Q(\vec{r}, t)$ la quantité d'énergie qui traverse par conduction thermique l'élément de surface $d\vec{S}$ (centré sur M) entre et $t + dt$.

Physiquement $\delta^2 Q$ est d'autant plus important que dS et dt sont grands. On admet que l'on peut écrire

$$\delta^2 Q(\vec{r}, t) = \vec{j}_{th}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} dt = \delta\phi(\vec{r}, t) dt \text{ avec } \delta\phi(\vec{r}, t) = \frac{\delta^2 Q(\vec{r}, t)}{dt} = \vec{j}_{th}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$$

Le flux thermique ϕ est la quantité d'énergie qui traverse une surface S par unité de temps. Pendant une durée dt , l'énergie qui traverse S vaut $\delta Q = \phi dt$

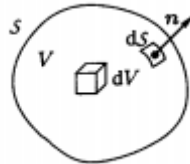
ϕ est le flux du vecteur densité de courant thermique \vec{j}_{th} à travers la surface S

$$\delta\phi = \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} \text{ ou } \phi = \oint \oint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}$$

7 Loi de Fourier

Cette loi, établie expérimentalement par Fourier, est de nature phénoménologique comme le sont les lois d'Ohm et de Fick, c'est donc une loi constitutive et non structurelle. Elle traduit l'approximation linéaire, la proportionnalité du courant volumique thermique $\vec{j}_{th}(\vec{r}, t)$ et du gradient de la température $T(\vec{r}, t)$, ce que l'on écrit sous la forme

$$\vec{j}_{th} = -K \text{grad}T \text{ avec } K \text{ conductivité thermique}$$



Soit $T(\vec{r}, t)$ la température dans ce milieu (on suppose donc qu'elle est définie localement).

Soit $\delta^2 Q(\vec{r}, t)$ la quantité d'énergie qui traverse par conduction thermique l'élément de surface $d\vec{S}$ (centré sur M) entre t et $t + dt$.

Physiquement $\delta^2 Q$ est d'autant plus important que dS et dt sont grands. On admet que l'on peut écrire :

$$\delta^2 Q(\vec{r}, t) = \vec{j}_{th}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} dt = \delta\phi(\vec{r}, t) dt \text{ avec } \delta\phi(\vec{r}, t) = \frac{\delta^2 Q(\vec{r}, t)}{dt} = \vec{j}_{th}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$$

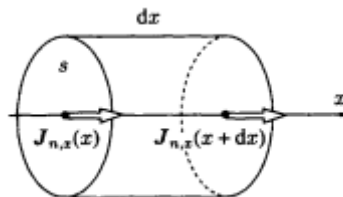
Le flux thermique ϕ est la quantité d'énergie qui traverse une surface S par unité de temps. Pendant une durée dt , l'énergie qui traverse S vaut $\delta Q = \phi dt$.

ϕ est le flux du vecteur densité de courant thermique \vec{j}_{th} à travers la surface S .

$$\delta\phi = \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} \text{ ou } \phi = \oint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}$$

8 Équation de la diffusion thermique

On considère un corps homogène de masse volumique ρ , de conductivité thermique K et de capacité thermique c . Les grandeurs ρ , K et c sont supposées constantes dans le domaine de température étudié. subsectionConduction pure unidimensionnel On étudie un modèle unidimensionnel : la température du matériau T ne dépend que de l'abscisse x et du temps t . Soit alors un cylindre élémentaire de section S compris entre les abscisses x et $x + dx$.



On effectue un bilan énergétique dans ce cylindre entre t et $t + dt$. On suppose qu'il n'y a pas d'apport d'énergie autre que par conduction :

— à l'abscisse x , il entre une énergie $\delta Q_e = j_{th}(x, t)Sdt$.

— à l'abscisse $x + dx$, il sort une énergie $\delta Q_s = j_{th}(x + dx, t)dSdt$.

D'après le premier principe de la thermodynamique appliqué au cylindre élémentaire :

$$dU = (\rho S dx) c dT = \delta Q + \delta W$$

$$= \delta Q = \delta Q_e - \delta Q_s$$

$$= j_{th}(x, t)Sdt - j_{th}(x + dx, t)dSdt$$

$$= -\frac{\partial j_{th}}{\partial x} dx S dt$$

$$\Rightarrow (\rho S dx) c dT = -\frac{\partial j_{th}}{\partial x} dx S dt.$$

dT représente la variation de température du système entre t et $t + dt$ donc $dT = (\frac{\partial T}{\partial t})dt \Rightarrow (\rho S dx) c (\frac{\partial T}{\partial t})dt =$

$$-\frac{\partial j_{th}}{\partial x} dx S dt$$

$$\Rightarrow \rho c (\frac{\partial T}{\partial t}) = -\frac{\partial j_{th}}{\partial x}.$$

D'après la loi de Fourier on a : $\vec{j}_{th} = -K \frac{\partial T}{\partial x} \Rightarrow \rho c (\frac{\partial T}{\partial t}) = -\frac{\partial(-K \frac{\partial T}{\partial x})}{\partial x} \Rightarrow \rho c (\frac{\partial T}{\partial t}) = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$.

Dans le cas où la conduction à une dimension est le seul transfert thermique, la température $T(x, t)$ vérifie l'équation de la diffusion thermique ou équation de la chaleur.

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

8.1 Généralisation

Dans certains cas il existe d'autres apports d'énergie (le matériau peut par exemple être parcouru par un courant électrique : le volume Sdx , de résistance dR , traversé par un courant $I = jS$, reçoit par effet Joule, pendant la durée dt , une énergie $\delta Q_j = dRI^2 dt = \frac{1}{\sigma} j^2 S dx dt$). Le bilan énergétique s'écrit alors

$$\rho dx c dT = -\frac{\partial j_{th}}{\partial x} dx S dt + \delta Q_{autres}$$

$$\rho c S (\frac{\partial T}{\partial t}) dx dt = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} S dx dt + \delta Q_{autres}$$

8.2 Cas à 3 dimensions

Dans le cas à trois dimensions on raisonne sur un volume V délimité par la surface fermée S . Le premier principe de la thermodynamique appliqué entre t et $t + dt$ s'écrit :

$$dU = \int \int \int_V \rho c dT d\tau = -\oint \oint_S \vec{j}_{th} d\vec{S} dt + \delta Q_{autres}$$

$$dt \int \int \int_V \rho c (\frac{\partial T}{\partial t}) d\tau = -\int \int \int \text{div}(\vec{j}_{th}) d\tau dt + \delta Q_{autres}$$

Dans la plupart des cas, l'apport d'énergie autre que par conduction peut s'exprimer en introduisant la puissance volumique p_{autres} que reçoit localement le corps étudié

$$dt \int \int \int_V \rho c (\frac{\partial T}{\partial t}) d\tau = -\int \int \int \text{div}(\vec{j}_{th}) d\tau dt + \int \int \int_V p_{autres} d\tau dt$$

$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = -\text{div}(\vec{j}_{th}) d\tau dt + \int \int \int_v p_{autres} d\tau dt$$

$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \kappa \Delta T + p_{autres}$$

Soit p_{autres} la puissance thermique volumique reçue par des mécanismes autres que la conduction. L'équation de la diffusion thermique s'écrit dans le cas général

$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \kappa \Delta T + p_{autres} \text{ Equation de la diffusion thermique ou de la chaleur}$$

9 Résolution de l'équation de diffusion

L'équation de la diffusion thermique permet de déterminer l'évolution de la température $T(M, t)$ en fonction des coordonnées du point M et du temps t .

La résolution exacte de cette équation n'est possible que dans certains cas particuliers, en général, il est indispensable d'utiliser des méthodes numériques.

La même équation est applicable à des problèmes physiques très différents : les conditions aux limites spatiales et temporelles déterminent une solution unique.

Dans tous les cas, le phénomène est irréversible : l'équation de diffusion thermique n'est pas invariante dans le changement de variable $t \rightarrow -t$.

10 Régime stationnaire

Dans ce paragraphe nous supposons qu'il n'y a pas d'autres sources de transfert thermique que la conduction. En régime stationnaire (indépendant du temps) l'équation de la chaleur se simplifie

$$\Delta T = 0$$

10.1 Cas d'une tige isolée

Soit une tige homogène cylindrique de section S , de longueur L , et dont les extrémités sont maintenues aux températures T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$). Nous supposons de plus qu'il n'y a aucun échange thermique entre la tige et le milieu extérieur par la surface latérale du cylindre (isolation thermique).

Le régime est stationnaire, la température est donc indépendante du temps. Le problème est unidimensionnel, la température est donc indépendante du temps. Le problème est unidimensionnel, la température ne dépend donc que de x . L'équation de la chaleur s'écrit alors

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

la température est donc une fonction affine de x : $T(x) = ax + b$. Les conditions aux limites permettent de déterminer a et b

$$T(0) = T_1 \text{ et } T(L) = T_2 \Rightarrow T(x) = \frac{T_2 - T_1}{L} x + T_1$$

Soit κ la conductivité thermique du matériau constituant la tige. Le vecteur densité de courant thermique \vec{j}_{th} à travers la section S est

$$\vec{j}_{th} = -K \vec{grad}(T) = \kappa \frac{T_1 - T_2}{L} \vec{e}_x$$

le flux thermique ϕ qui traverse la tige est

$$\phi = \oint \oint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} = \kappa \frac{T_1 - T_2}{L} S \quad \phi \text{ est constant}$$

10.2 Résistance thermique

Soit une tige identique à celle étudiée en régime permanent. Nous pouvons définir la résistance thermique R_{th} de la tige

$$R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\phi} = \frac{1}{\kappa} \frac{L}{S}$$

En régime permanent, les conceptions électrique et thermique sont formellement analogues : la loi d'Ohm correspond à la loi de Fourier, et le régime interdit l'accumulation d'énergie (conduction thermique) ou de charge électrique (conduction électrique). Cette analogie nous permet de définir la résistance thermique dans un cas plus général.

Le flux thermique existant en régime permanent entre les faces d'entrée et de sortie d'un conducteur thermique, qui suit la loi de Fourier, est proportionnel à leur différence de température. On définit alors la résistance thermique

$$R_{th} = \frac{1}{G_{th}} = \frac{T_1 - T_2}{\phi} \quad (\text{résistance thermique})$$

FIN.

Etude descriptive du corps pur diphasé.

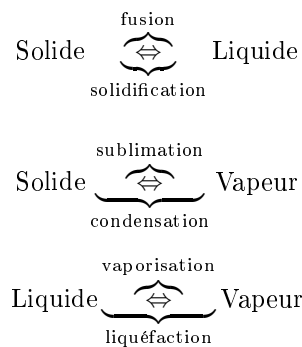
Introduction.

- Un corps pur est constitué d'une seule espèce (He, H_2O, CH_3CH_2OH).
- Plusieurs phases : 2 ici, et passage de l'une à l'autre. C'est une transition de phases ou changement d'état.
- Pour s'y retrouver, on étudie les diagrammes de phases.

1 Diagrammes de phases.

1.1 Les trois états de la matière.

Il existe trois états de la matière, solide, liquide et vapeur.



1.2 Phase et variance

Phase. Une phase est un système homogène à l'état d'équilibre d'équilibre thermodynamique.

Variance. Les grandeurs thermodynamique peuvent être des paramètres intensif (pression, température) ou extensif (volume, nombre d'atomes). Ainsi la variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaires pour décrire l'état du système.

- La phase d'un système n'est pas modifié par sa quantité de matière. Ainsi la phase est déterminé par des paramètres intensifs.
- Rappel : loi des gazs parfait

$$\underbrace{P}_i \underbrace{V}_e = \underbrace{N}_e k_B \underbrace{T}_i$$

Si je choisi deux paramètres intensif (exemple P et T) alors ρ est fixé par la nature.

Lois de la variances

$$v = 3 - \phi$$

- La phase d'un corps pur monophasé est déterminé par 2 variables intensives : $v = 2$.
- La phase d'un corps pur diphasé est déterminé par 1 variable intensive $v = 1$.
- La phase d'un corps pur triphasé est déterminé par aucune variable intensive $v = 0$.

1.3 Diagramme de phases.

Comment définir un système diphasé ? On dispose de deux boîtes séparées par une cloison, la pression et la température sont intensifs. Dans un compartiment il y a N_1 molécules phase 1 de masse m_1 et dans l'autre il y a N_2 molécules phase 2 de masse m_2 .

| | masse | moles | titre massique | titre molaire |
|---------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Phase 1 | m_1 | $n_1 = \frac{m_1}{M}$ | $x_1 = \frac{m_1}{m}$ | $x_1^{mol} = \frac{n_1}{n}$ |
| Phase 2 | m_2 | $n_2 = \frac{m_2}{M}$ | $x_2 = \frac{m_2}{m}$ | $x_2^{mol} = \frac{n_2}{n}$ |
| Total | $m = m_1 + m_2$ | $n = n_1 + n_2$ | $x_1 + x_2 = 1$ | $x_1^{mol} + x_2^{mol} = 1$ |

Le diagramme (Pression, Température). On chauffe de l'eau liquide pour différentes pressions

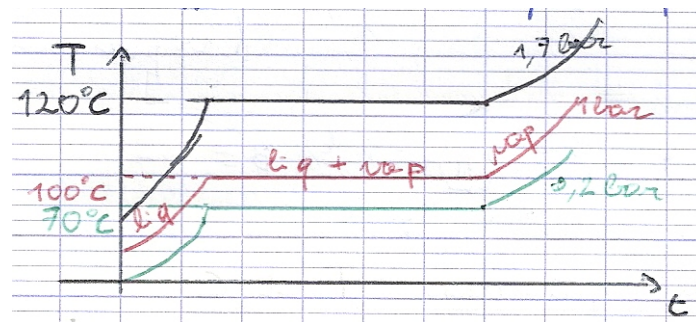
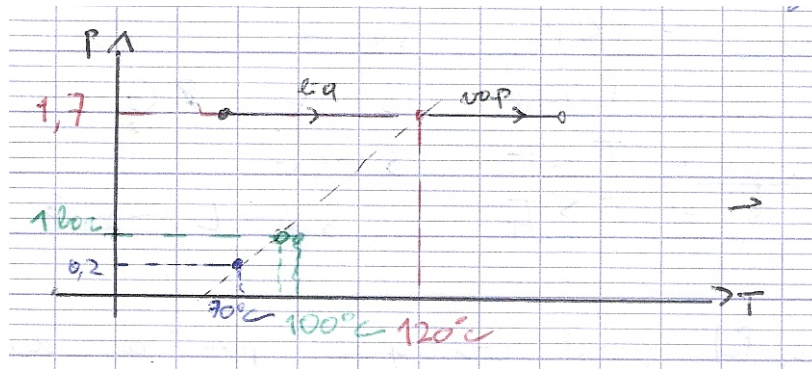
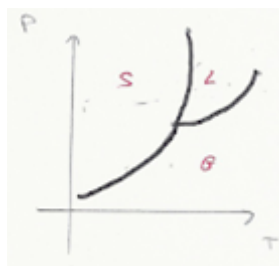


FIGURE 1 – Les changements d'état ont lieu à température et pression constantes



En réitérant l'opération et en reportant les valeurs sur un diagramme (P, T) on obtient :



- Points** — A, B, D : sont les états du système, $v = 2$
 — A', B' : états du système : 2 phases $v = 1$
 — C : point critique

— T : point triple , 3 phases $v = 0$.

Courbes / Droites

— $A \rightarrow B$ changement d'état (fusion)

— $B \rightarrow D$ changement d'état (vaporisation)

Les points spéciaux T et C $T(T_T, P_T)$: point triple c'est un lien de convergence des 3 courbes d'équilibre diphasiques.

isobare. — $P < P_T, S \leftrightarrow G$

— $P > P_T, S \leftrightarrow L \leftrightarrow V$

isotherme. — $T < T_T, S \leftrightarrow G$

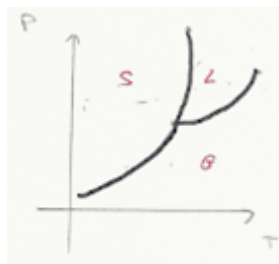
— $T > T_T, S \leftrightarrow L \leftrightarrow G$

$C(T_C, P_C)$ point critique : point au delà duquel on ne peut différencier l'état liquide et gaz.

Cas particulier de l'eau. La grande majorité des corps pur a son diagramme comme ci contre



Cependant l'eau a un diagramme différent



Diagrammes réels

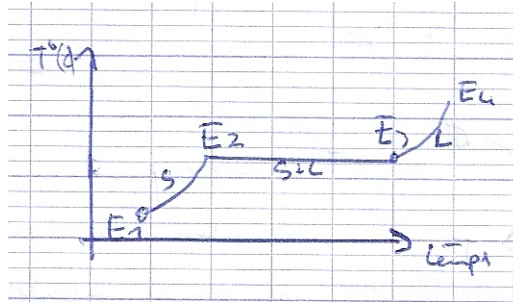
— La courbe solide + liquide est très pentue (limite verticale)

— les valeurs de (T_C, P_C) et (T_T, P_T) très dispersées d'un corps à l'autre.

1.4 Le diagramme (P, T, v)

Rappel. $v = \frac{1}{\rho} = \frac{v}{m}$ volume massique en m^3/kg (ou $v_{mol} = \frac{v}{n}$).

Problématique. transition de phase est obscure sur le diagramme (P, T)



$E_2 =$ glace + petit peu de liquide et $E_3 =$ liquide + petit peu de glace. Ainsi on perd de l'information il nous faut donc un diagramme (P, T, v) . C'est un espace à 3 paramètres intensifs, au maximum $v = 2$ (1 seule phase) on obtient donc une nappe 2D dans l'espace (P, T, v) ce qui permet trois projections : $(P, T), (P, v), (T, v)$.

1.5 Diagramme (T, v) .

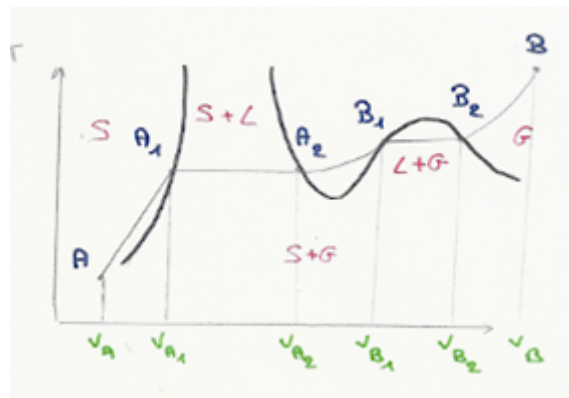
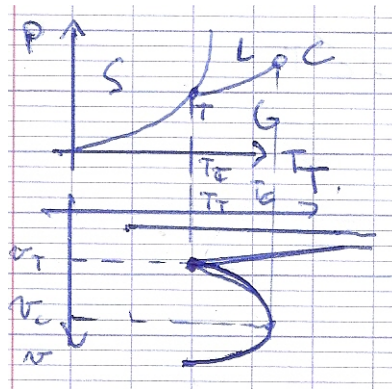


FIGURE 2 – Particularité de l'eau

1.6 Exemple de transformation.

Fonte d'un glaçon de CO_2 , on procède à un chauffage isobare à P d'un glaçon de CO_2

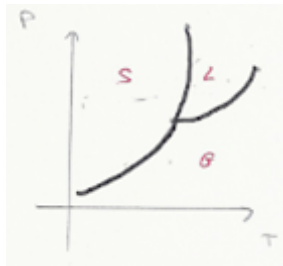
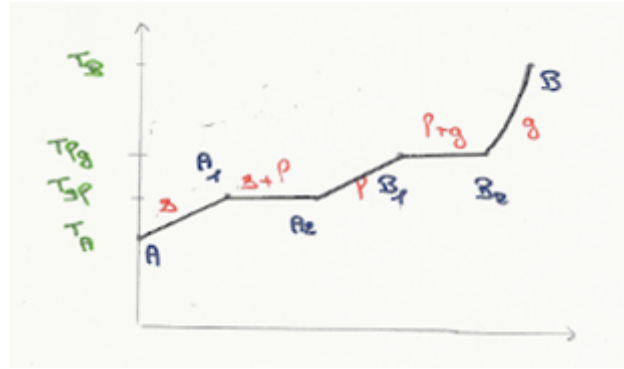


FIGURE 3 – Diagramme (P,T)

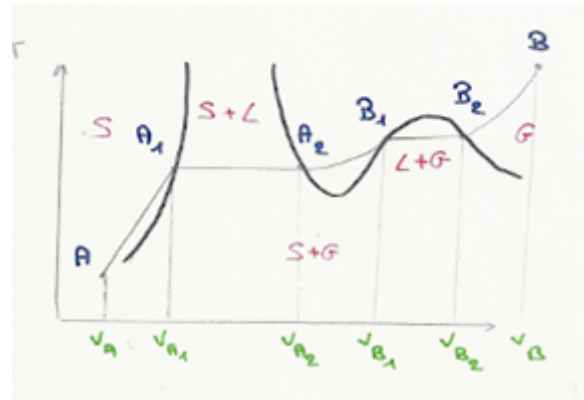


FIGURE 4 – Diagramme (T,V)

2 Fonctions d'état et transition de phase.

2.1 Généralité.

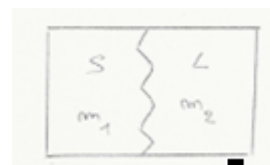
Un corps pur est un système composé de deux sous systèmes sous une phase.

$$m = m_1 + m_2$$

$$U = U_1 + U_2$$

$$H = H_1 + H_2$$

$$S = S_1 + S_2$$



— En massique pour le système 1 et 2. $U_1 = m_1 u_1$ et $U_2 = m_2 u_2$

— En massique pour le système total. $U = mu$ or $U = U_1 + U_2 \Rightarrow mu = m_1 u_1 + m_2 u_2 \Rightarrow u = x_1 u_1 + x_2 u_2 = x_1 u_1 + (1 - x_1) u_2$.

De même on a $h = x_1 h_1 + (1 - x_1) h_2$ et $s = x_1 s_1 + (1 - x_1) s_2$

Exemple. Soit une cuve remplie de 1 kilogramme d'eau gazeuse et de 2 kilogrammes d'eau liquide le tout à 100 degrés Celsius. On a $u_1 = u_{iq}^{eau}(T, P) = 418,94 kJ/kg$ et $u_2 = u_{vap}^{eau}(T, P) = 2506,5 kJ/kg$. On a donc $u = u_1 + u_2 = \frac{2}{3} \times 418,94 + \frac{1}{3} \times 2506,5 = 1114,8 kJ/kg$.

2.2 Enthalpie de changement d'état.

Définition. On appelle enthalpie de changement d'état (ou chaleur latente) l'enthalpie massique nécessaire pour réaliser la transformation de l'état 1 vers l'état 2 pour un corps pur et maintenant $P = cte$ et $T = cte$. On la note $h_{1 \rightarrow 2}(T)$.

Remarque. $h_{1 \rightarrow 2}(T) = \Delta h = h_2(T) - h_1(T)$ de plus
 $h_{1 \rightarrow 2}(T) = -h_{2 \rightarrow 1}(T)$



2.3 Energie interne de changement d'état.

$$H = U + PV \Leftrightarrow \frac{H}{m} = \frac{U}{m} + \frac{PV}{m} \Leftrightarrow h = u + Pv.$$

Etudions un changement d'état à pression constante : $h_{1 \rightarrow 2} = \Delta h = h_2 - h_1 \Leftrightarrow h_2 - h_1 = (u_2 + Pv_2) - (u_1 + Pv_1) = u_2 - u_1 + P(v_2 - v_1) \Rightarrow h_{1 \rightarrow 2}(T) = u_{1 \rightarrow 2}(T) + P(v_2 - v_1)$

2.4 Entropie de changement d'état.

Définition. On pose $s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2 - s_1$ et on note le lien entre $h_{1 \rightarrow 2}$ et $s_{1 \rightarrow 2}$:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

Ici en massique on obtient $dh = Tds + vdP$ mais lorsque l'on a un changement d'état isobare on a $P = cte$ donc $dP = 0$. Donc $dh = Tds \Rightarrow ds = \frac{dh}{T} \Rightarrow \Delta s_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 ds$ donc le changement d'état entre 1 et 2 isotherme

$$\text{s'écrit } s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

$$\text{Ainsi } s_{1 \rightarrow 2}(T) = \int_1^2 \frac{dh}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dh = \frac{1}{T}(h_2 - h_1) = \frac{h_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

2.5 Variations infinitésimales.

Pour un corps pur diphasé on a $h_i = (1 - x_2)h_1 + x_2h_2$, $h_f = (1 - x_2 - dx_2)h_1 + (x_2 + dx_2)h_2$ et $dh = h_f - h_i = h_1(1 - x_2 - dx_2 - (1 - x_2)) + h_2(x_2 + dx_2 - x_2) \Leftrightarrow dh = h_2dx_2 - h_1dx_2 = dx_2(h_2 - h_1)$

$$dh = h_{1 \rightarrow 2}(T)dx_2$$

3 cas différents.

1. $dh = h_{fus}(T)dx_L = h_{fus}(T)dx_L$
2. $dh = h_{eva}(T)dx_V = h_{eva}(T)dx_V$

3. $dh = h_{sub}(T)dx_V = h_{sub}(T)dx_V$

$$ds = s_{1 \rightarrow 2}(T)dx_2 = \frac{h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}dx_2$$

2.6 Conséquences sur les diagrammes de phase.

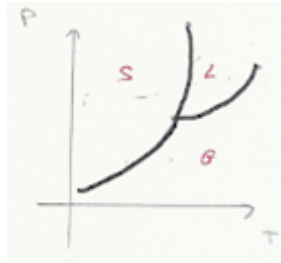
— Au point triple nous avons 3 états présents, à la température T_T et à la pression P_T appliquons la transformation suivante : Solide \rightarrow Liquide \rightarrow Gaz \rightarrow Solide

Ainsi $\Delta h = h_f - h_i = 0 \Rightarrow h_{fus}(T_T) + h_{vap}(T_T) - h_{sub}(T_T) \Rightarrow h_{sub}(T_T) = h_{fus}(T_T) + h_{vap}(T_T)$

— Relation de Clapeyron diagramme (P, T) on peut montrer que

$$h_{1 \rightarrow 2}(T_0) = T_0(v_2 - v_1) \frac{\partial P}{\partial T}(T_0)$$

où $\frac{\partial P}{\partial T}(T_0) = \frac{h_{1 \rightarrow 2}}{T_0(v_2 - v_1)}$.



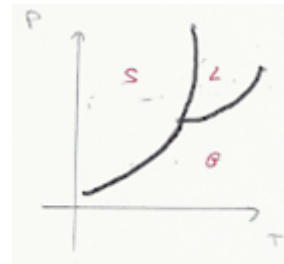
3 Étude de la transition Liquide \Leftrightarrow Vapeur.

3.1 Pression de vapeur saturante.

Définition. C'est la pression à laquelle a lieu l'équilibre liquide-vapeur à T donné, on la note $P^{sat}(T)$.

à T_0 fixé on a si :

- $P > P^{sat}(T_0)$ liquide
- $P = P^{sat}(T_0)$ liquide + vapeur
- $P < P^{sat}(T_0)$ vapeur

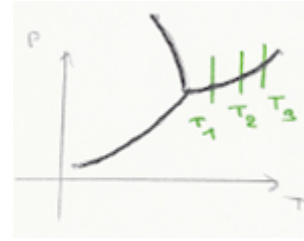


3.2 Diagramme de Clapeyron (P, V) et isothermes d'Andrews.

A $T = cte$ on fait l'expérience d'augmenter la pression et on mesure P et V en vérifiant l'état du système.



Les isothermes dans (P, v) sont les isothermes d'Andrèws.



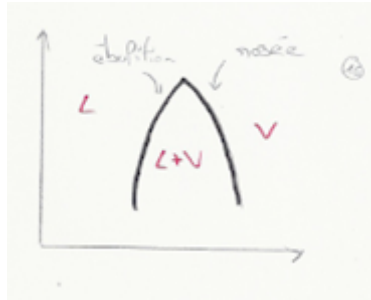
Description.

$T < T_C$. — Si $V > V(v)$ l'élément est gazeux la pression est faible et le volume élevé.

- En V on observe les premières gouttes de liquide on a $P = P^{sat}(T_1)$.
- Si $V < V(v)$ l'élément est gazeux et liquide c'est le palier de vaporisation.
- En L on observe les dernières bulles de vapeur.
- Si $V < V(L)$ l'élément est liquide la pression est élevée et le volume faible.

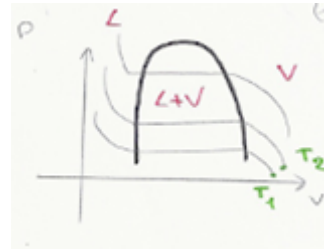
$T = T_C$. On observe un point d'inflexion $\frac{\partial P}{\partial V} |_{T=T_C} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} |_{T=T_C} = 0$

$T > T_C$. On a un fluide supercritique.



Règle des moments. Les coordonnées des courbes

de saturation sont $\begin{cases} v(V) = v_V \text{ à } T_0 \\ v(L) = v_L \text{ à } T_0 \end{cases}$



Ainsi $\begin{cases} v = v_L + v_V = m_p v_L + m_V v_V \\ V = m v(M) \end{cases} \Rightarrow v(M) = \frac{m_L}{m} v_L + \frac{m_V}{m} v_V$ et on note que $x_L = 1 - x_V$ ainsi

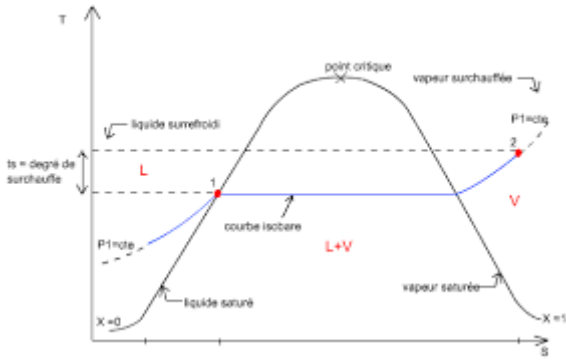
$$v(M) = x v_V + (1 - x) v_L$$

$$x(M) = \frac{v(M) - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV}$$

De même pour h, u et s

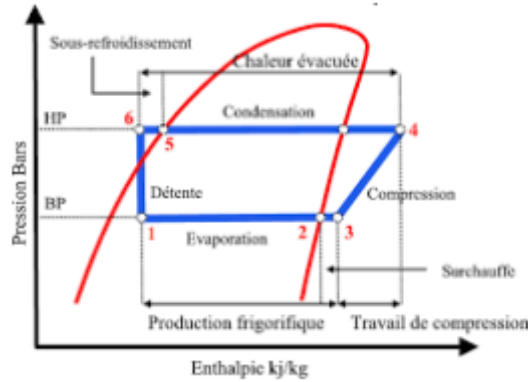
$$h(M) = x h_V + (1 - x) h_L$$

3.3 Diagrammes (T, s) et (P, h)



$$s(M) = xs_v + (1 - x)s_L$$

$$x = \frac{s(M) - s(L)}{s(V) - s(L)} = \frac{LM}{LV}$$



3.4 Interprétation physique de $h_{vap}(T)$

Transformation réversible liquide vapeur isotherme à T . Le système est quasi statique c'est une suite d'états d'équilibre $P = P^{sat}(T)$ c'est une transformation isobare donc le transfert thermique $Q_{Rev} = \Delta H$.

$$\Delta H = m\Delta h \Leftrightarrow \Delta H = m(h_V - h_L) \Leftrightarrow \Delta H = m.h_{vap}(T) \Rightarrow Q_{Rev} = mh_{vap}(T).$$

$h_{vap}(T)$ est la quantité d'énergie à fournir à $1kg$ de corps pur à l'état liquide pour qu'il se transforme en vapeur, de manière réversible à $P = cte$.

Remarque. Eau liquide à $20^\circ C$ (1bar) \rightarrow Eau liquide à $100^\circ C$ \rightarrow Eau vapeur à $100^\circ C$ \rightarrow Eau vapeur à $180^\circ C$.

$$\Delta H_1 = m.C_{pliq}(T_f - T_i) \text{ et } \Delta_2 = mh_{vap}(T) \text{ et } \Delta_3 = m.C_{pvap}(T_f - T_i).$$

$$h_{vap}(T) = T(v_V - v_L) \frac{\partial P^{sat}(T)}{\partial T}.$$

Proche de T_c , $v_V \sim v_L \Rightarrow h_{vap}(T) \rightarrow 0$

3.5 Mélange idéal de gaz parfaits

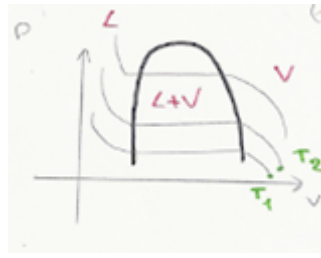
— $PV = n_{tot}RT$ avec $n_{tot} = \sum_{i=1}^N n_i$, N gaz parfaits on définit $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$. Et on définit la pression partielle

$$P_i = x_i P$$

. Par exemple pour un air sec $O_2 = 20\%$ et $N_2 = 80\%$ pour une pression de $1bar$ on a $P_{O_2} = 0,2bar$ et $P_{N_2} = 0,8bar$.

— On rappelle l'humidité relative par :

$$HR(\%) = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}(T)}$$



4 Bilan d'enthalpie, d'énergie et d'entropie

Calculer ΔH , ΔU , ΔS pour une masse m .

Outils.

- On trouve dans les tables thermodynamiques : u, h, s, v pour la transformation liquide vapeur des courbes de saturation. $h_{vap}(T), h_{fus}(T), h_{sub}(T), P^{sat}(T)$.
- Les u, h, s sont des fonctions d'état donc $\Delta u, \Delta h$ et Δs ne dépendent pas du chemin suivi.
- Les modèles de liquides, solides et gaz.

— Les phases condensées liquides et solides :

$$\begin{cases} du = cdT \\ dh = cdT \end{cases} \quad c_p \sim c_v \sim c$$

— La loi des gaz parfaits

$$\begin{cases} PV = nRT \\ Pv = \frac{RT}{M} \end{cases} \quad \text{et } c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M}, c_p = \frac{5}{2} \frac{R}{M}, U = C_v T, H = C_p T, u = c_v T, \\ h = c_p T, du = c_v dt \text{ et } dh = c_p dT$$

Exemple de calcul. On a $\Delta H_{AB} = m\Delta u_{AB}$, $\Delta H_{AB} = m\Delta h_{AB}$, et $\Delta S_{AB} = m\Delta s_{AB}$.

L'enthalpie est une fonction d'état on peut le définir sur le chemin de notre choix donc $\Delta h_{AB} = \Delta h_{AB'} + \Delta h_{B'B}$.

1. $A \rightarrow B'$. On utilise le modèle du liquide incompressible car on a du liquide seul. On a donc

$$\begin{cases} du = cdT \\ dh = cdT \end{cases} \Rightarrow \Delta h_{AB'} = \int_{h_A}^{h_{B'}} dh = c(T_{B'} - T_A)$$

2. $B' \rightarrow B$. On a un changement d'état entre liquide et vapeur on a donc $dh = h_{1 \rightarrow 2} dx_2 \Leftrightarrow dh = h_{vap}(T) dx \Rightarrow \Delta h_{B'B} = \int_{h_{B'}}^{h_B} dh = \int_{x_{B'}}^{x_B} h_{vap}(T_B) dx = h_{vap}(T_B)(x_B - x_{B'}) = h_{vap}(T_B)x_B$.

3. $A \rightarrow B'$. On cherche ds lorsqu'il est en liquide phase condensée, $\begin{cases} du = cdT \\ dh = cdT \end{cases}$ ainsi $\begin{cases} du = Tds - Pdv \\ dh = Tds + vdp \end{cases}$

donc $du = Tds$ et $du = dh$.

$$ds = \frac{dh}{T} = \frac{cdT}{T}$$

Ainsi $\Delta s_{AB'} = \int_A^{B'} ds = \int_{T_A}^{T_B} \frac{cdT}{T} = cn \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$.

4. $B' \rightarrow B$. $ds_{1 \rightarrow 2} = \frac{dh_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{h_{vap}(T_B) dx}{T_B}$

$$\Delta s_{B'B} = \int_{B'}^B ds = \int_{x_{B'}}^{x_B} \frac{h_{vap}(T_B)}{T_B} dx = \frac{h_{vap}(T_B)}{T_B} (x_B - 0) \Rightarrow s_{B'B} = \frac{h_{vap}(T_B)}{T_B} x_B$$

$$\Delta S_{AB} = mc \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + \frac{mh_{vap}(T_B)}{T_B} x_B$$

ΔU_{AB} reste à faire : $\Delta U_{AB} = mc(T_B - T_A) + mh_{vap}(T_B)x_B - P^{sat}(T_B)(v_B - v_{B'})$ où $v_B = x_B v_v(T_B) + (1 - x_B)v_L(T_B)$ et $v_{B'} = v_L(T_B)$.

$$\Delta U_{AB} = mc(T_B - T_A) + mh_{vap}(T_B)x_B - mx_B P^{sat}(T_B)[v_v(T_B) - v_L(T_B)]$$