



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

Révisions – Bloc 5

Principes de la thermodynamique

Année	Chapitre	Ce qu'il faut réviser	Support	Prioritaire	😊
PT	6	Transf infinitésimales		**	
PTSI		Principes thermo			
PT	6	Transf infinitésimales	Choisir entre U et H pour exprimer le premier principe (M)		
			Choisir entre transformation finie ou infinitésimale (M)		
			Ex C3, DM 5		
PTSI		Principes thermo	Exprimer à bon escient DU et DH en fct des capacités thermiques ou des enthalpies de chgt d'état (R+M)	***	
PTSI		Principes thermo	Transformations fictives en plusieurs étapes (p.ex. chgt d'état puis chgt température phase homogène) (M)	*	
PTSI		Principes thermo	Bilan d'entropie (M)		
			(PT) TD 6 ex 3, DM 5		
PTSI		Principes thermo	Gaz parfait : eq d'état intensive (M), expression des capacités thermiques (D), lois de Laplace (R+M)	**	
			(PT) Ch 6 ex C1, C2		
PT	6	Transf infinitésimales	Lien entre enthalpie et entropie de chgt d'état (R)	*	
PT	6	Transf infinitésimales	Enthalpie libre, lien au second principe $dG < 0$ (R), potentiel chimique		
PT	6	Transf infinitésimales	Identités thermodynamiques (énoncé)	*	

Plan de la fiche

I	Ressources en ligne	1
II	Rappels de cours	2
II.1	Écritures des principes de la thermodynamique	2
II.2	Méthode : bilan d'énergie ou d'enthalpie d'un système fermé	4
II.3	Méthode : bilan d'entropie d'un système fermé	5
III	Questions de cours	5
IV	Pour compléter vos TD	6
1	Cycle de Lenoir	6
V	Correction des exercices	7
1	Cycle de Lenoir	7

I - Ressources en ligne

Scanner ou cliquer sur les QR-code pour accéder aux ressources.

- L'essentiel du cours sous forme de cartes mémo : cartes réalisées par Christophe Cayssiols.



Cartes utilisables pour ce bloc de révisions : thème « thermodynamique »

- ▷ toutes les cartes correspondant au programme de PTSI sauf celles sur les machines thermiques ;
- ▷ toutes les cartes du thème « thermodynamique différentielle » ;
- ▷ la première partie des cartes du thème « changements d'état ».

- Qmax : QCM d'applications directes du cours



Choisir d'abord le mode « j'apprends » puis éventuellement le mode « je révise ». Ces QCM correspondent au programme de PCSI, certaines notions peuvent donc vous être inconnues : me demander en cas de doute.

Thèmes abordés dans ce bloc de révisions : description d'un système thermodynamique, premier principe, deuxième principe.

II - Rappels de cours

II.1 - Écritures des principes de la thermodynamique

- 🔴🔴🔴 **Attention !** Parmi les Dix Commandements de la Thermodynamique, il est écrit que tu ne confondras point ...
- ▷ les transformations finies et les transformations infinitésimales ;
 - ▷ les systèmes fermés (mêmes molécules tout au long de la transformation) et les systèmes ouverts (un fluide s'écoule au travers du système) ;
 - ▷ les fonctions d'état (notation en majuscule) et les fonctions d'état massiques (notation en minuscule).

a) Système FERMÉ au cours d'une transformation FINIE

Le système part d'un état initial et aboutit à un état final, il est donc sous-entendu que l'on se place entre deux instants différents.

- **Premier principe en énergie interne :**

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W_p + W_i + Q$$

- ▷ La notation Δ signifie « valeur finale – valeur initiale », elle est réservée aux variations finies des fonctions d'état.
- ▷ Les énergies échangées (travail et transfert thermique) sont notées sans symbole particulier.
- ▷ Le travail des forces de pression W_p est ici distingué du travail indiqué W_i qui regroupe toutes les autres forces non conservatives, mais ce n'est pas obligatoire.
- ▷ La plupart du temps, on n'écrit pas l'énergie mécanique car on suppose que $\Delta E_c, \Delta E_p \ll \Delta U$... et c'est très justifié : cf. calculs d'ordres de grandeurs faits dans le cours sur les transformations infinitésimales ;
- ▷ Le système peut être macro- ou mésoscopique (cf. cours sur la conduction).

- **Premier principe en enthalpie :** Dans le cas où la transformation est monobare ($P = P_{\text{ext}}$ tout au long de la transformation) et que le système est en équilibre mécanique avec l'extérieur dans les états initial et final, le premier principe peut se réécrire en enthalpie,

$$\Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p = W_i + Q.$$

- **Second principe :**

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{cr}} \quad \text{avec} \quad S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}.$$

b) Système FERMÉ au cours d'une transformation INFINITÉSIMALE

L'instant initial et l'instant final sont infiniment proches, $t_F = t_I + dt$, et donc il en est de même pour toutes les fonctions d'état ($T_F = T_I + dT$, $U_F = U_I + dU$, etc.).

- **Premier principe en énergie interne :**

$$dU + dE_c + dE_p = \delta W_p + \delta W_i + \delta Q.$$

- ▷ La notation différentielle d est réservée aux variations infinitésimales des fonctions d'état ;
- ▷ La notation δ est réservée aux échanges infinitésimaux ;
- ▷ La plupart du temps, l'énergie mécanique n'apparaît pas car $dE_c, dE_p \ll dU$
- ▷ Le système peut être macro- ou mésoscopique (cf. cours sur la conduction).

- **Premier principe en enthalpie :** Pour une transformation infinitésimale monobare avec équilibre mécanique dans les états initial et final, la version enthalpique du premier principe s'écrit

$$dH + dE_c + dE_p = \delta W_i + \delta Q.$$

- **Second principe :**

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{cr}} \quad \text{avec} \quad \delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}.$$

c) Système OUVERT en régime permanent

Cette fois, les fonctions d'état du système sont constantes¹ : le régime est permanent ! Il n'est donc plus question de raisonner entre deux instants différents. Cependant, les fonctions d'état intensives du fluide qui s'écoule au travers du système peuvent varier entre l'entrée et la sortie du système : c'est à ces variations que l'on s'intéresse.

• **Premier principe** : Deux écritures sont possibles, par unité de masse (énergies massiques) ou par unité de temps (puissances), reliées l'une à l'autre par l'intermédiaire du débit massique de fluide au travers du système.

$$\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p = w_i + q \quad \Longleftrightarrow \quad D_m (\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p) = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{th}.$$

- ▷ Cette fois, la notation Δ signifie « valeur en sortie – valeur en entrée », elle est réservée aux variations des fonctions d'état intensives du fluide qui s'écoule au travers du système ;
- ▷ Les notations w_i et q désignent les énergies massiques reçues **par unité de masse traversant** (et non pas par unité de masse du système), \mathcal{P}_i et \mathcal{P}_{th} les puissances correspondantes.

• **Second principe** :

$$\Delta s = s_{éch} + s_{cr} = \frac{q}{T_{ext}} + s_{cr} \quad \Longleftrightarrow \quad D_m \Delta s = \frac{\mathcal{P}_{th}}{T_{ext}} + \sigma_{cr}.$$

- ▷ Les notations $s_{éch}$ et s_{cr} désignent l'entropie échangée et créée par unité de masse traversant le système ; σ_{cr} est le taux de création d'entropie, c'est-à-dire l'entropie créée par unité de temps au sein du système ouvert.

• **Premier principe pour un système infinitésimal (complément)** : Il peut parfois être utile de raisonner sur des systèmes ouverts infinitésimaux (cf. TD 13 exercice 8 ou concours blanc). Par exemple, pour un système de longueur dx infinitésimale (p.ex. tranche élémentaire au sein d'un échangeur), on écrit le premier principe sous la forme

$$D_m (dh + de_c + de_p) = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{th} \quad \text{avec} \quad dh = h(x + dx) - h(x) \simeq \frac{dh}{dx} dx.$$

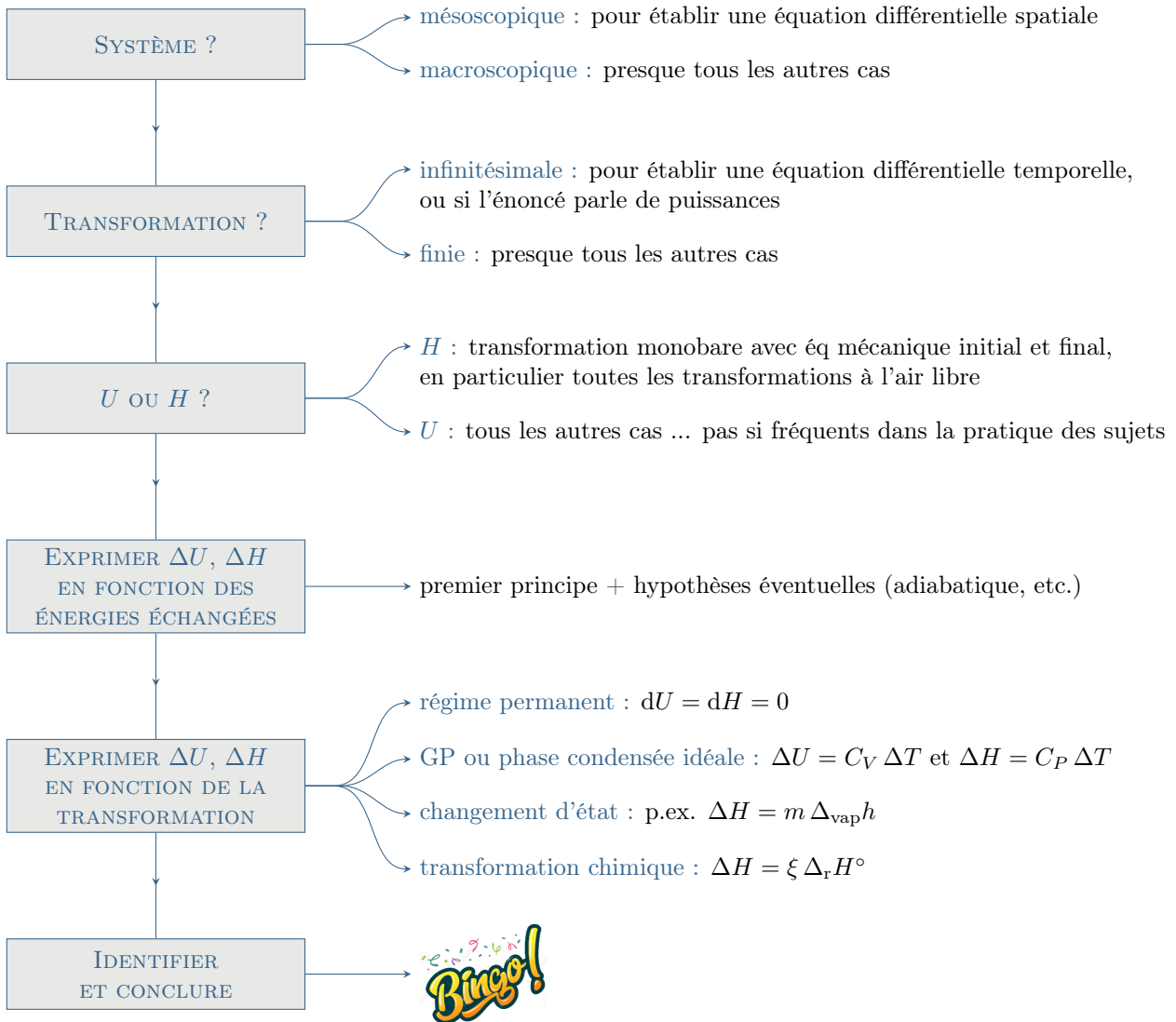
J'ai ici conservé la même notation \mathcal{P} pour les puissances, qui n'est pas systématique : il s'agit cette fois des puissances algébriquement reçues par la tranche infinitésimale de fluide.

d) Notations pour les systèmes mésoscopiques

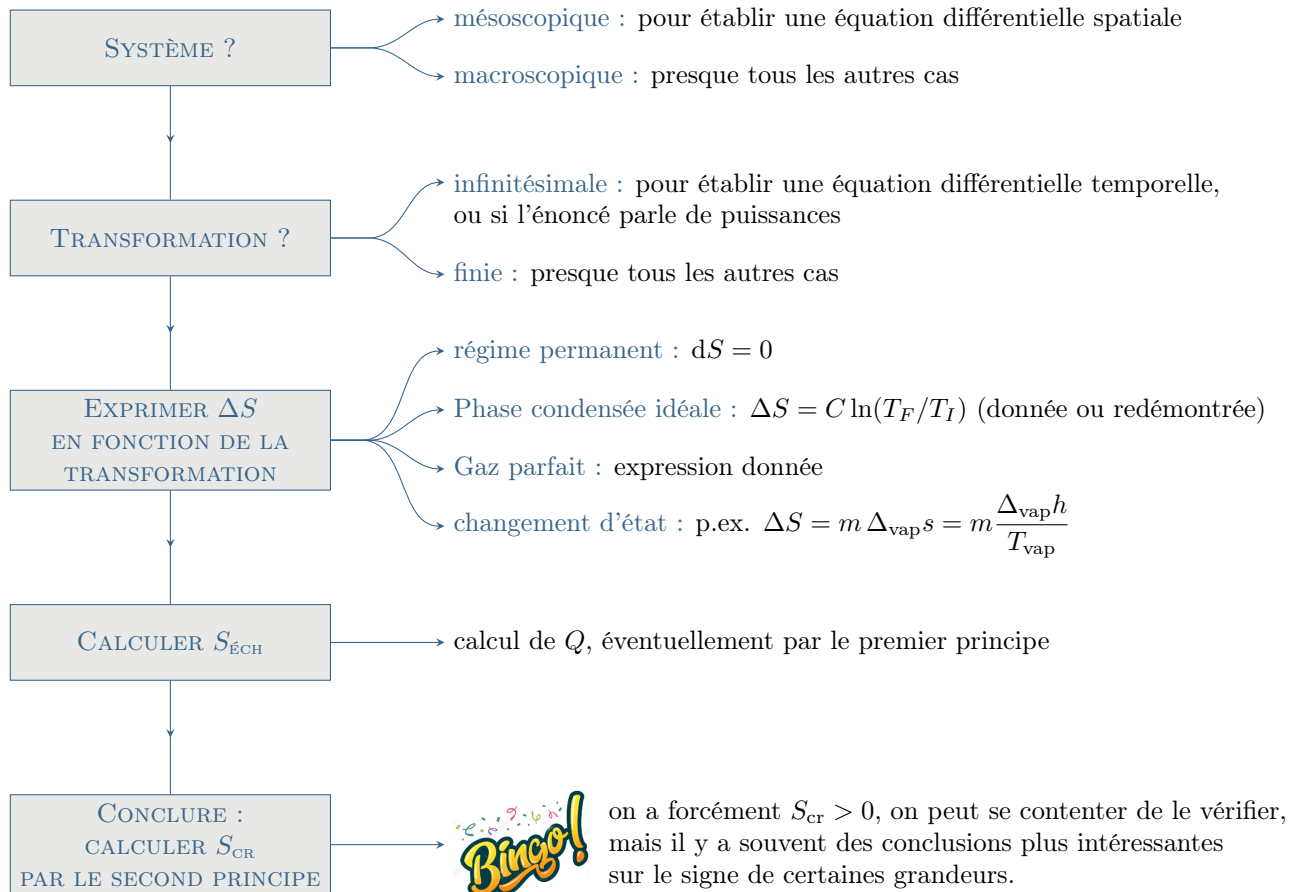
Les notations sont établies sans ambiguïté lorsque l'on raisonne sur un système macroscopique ... mais elles peuvent être plus fluctuantes lorsque le système est mésoscopique : ainsi, en fonction des énoncés, le transfert thermique reçu par un système mésoscopique au cours d'une transformation infinitésimale peut être noté δQ ou $\delta^2 Q$ et la puissance thermique correspondante sera notée \mathcal{P} , $d\mathcal{P}$ ou encore $\delta\mathcal{P}$. Ces notations ne doivent ni vous surprendre ni vous perturber : il suffit d'être vigilant à leur signification.

1. Sous réserve qu'elles soient définies ! C'est le cas de toutes les fonctions d'état additives (volume, enthalpie, entropie, etc.) mais pas forcément des fonctions d'état intensives : penser par exemple à un échangeur thermique, on peut sans problème définir « le » volume de l'échangeur ... mais pas « la » température, puisqu'elle change entre l'entrée et la sortie.

II.2 - Méthode : bilan d'énergie ou d'enthalpie d'un système fermé



II.3 - Méthode : bilan d'entropie d'un système fermé



La seule et unique manière de calculer une entropie créée est de la déduire du bilan entropique. En conséquence, et sauf hypothèse de transformation réversible, le bilan entropique ne peut pas être utilisé pour calculer l'entropie échangée.

III - Questions de cours

- Définir les trois échelles de description de la matière.
- Définir la vitesse quadratique moyenne d'un gaz monoatomique (relation mathématique et signification physique) et expliciter son lien à la température cinétique.

Pour un gaz constitué de N molécules, la vitesse quadratique moyenne u est définie par

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad \Longleftrightarrow \quad u = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N v_n^2}.$$

Ainsi, u donne l'ordre de grandeur de la vitesse à laquelle se déplace une molécule du gaz sous l'effet de l'agitation thermique. Par définition de la température cinétique, l'énergie cinétique moyenne des molécules du gaz est donnée par

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m u^2 \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{3}{2} k_B T,$$

avec k_B la constante de Boltzmann et m la masse d'une molécule du gaz (ne pas confondre avec la masse totale de gaz, en particulier m ne peut pas se calculer par l'équation d'état d'un gaz parfait).

Remarque culturelle : en fin de compte, on dispose de trois définitions de la température.

- ▷ la température cinétique, définie à partir de la distribution des vitesses moléculaires, c'est-à-dire de paramètres microscopiques ;
- ▷ la température absolue, liée à la définition du Kelvin à partir du point triple de l'eau ;
- ▷ la température thermodynamique, définie par des dérivées partielles des fonctions d'état que l'on

identifie via les identités thermodynamiques.

L'équivalence entre ces trois définitions de la température n'a rien d'évident : c'est un postulat de la thermodynamique.

3 - Établir l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique en fonction de la température. Les hypothèses du modèle sont plus importantes que le détail des calculs.

L'énergie interne est l'énergie mécanique microscopique des molécules constituant le système. Le modèle du gaz parfait consiste à supposer que les molécules n'interagissent pas entre elles, il n'y a donc pas d'énergie potentielle à prendre en compte. Ainsi,

$$U = N \langle E_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

car le nombre de molécules est relié à la quantité de matière par $N = n N_A$ et la constante des gaz parfaits est définie par $R = N_A k_B$.

4 - Définir le vocabulaire usuel des transformations : isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme, quasi-statique, adiabatique.

5 - Énoncer complètement le premier principe en termes d'énergie interne et/ou d'enthalpie, c'est-à-dire non seulement le bilan énergétique mais aussi les propriétés de U et/ou H .

6 - Énoncer complètement le second principe, c'est-à-dire non seulement le bilan d'entropie mais aussi les propriétés de S .

7 - Établir l'expression des capacités thermiques d'un gaz parfait en fonction de R et γ .

8 - Établir l'expression de l'entropie d'une phase condensée.

9 - En partant d'une identité thermodynamique, montrer sur l'exemple de la transition liquide-gaz qu'un changement d'état se fait toujours au profit de la phase de plus petit potentiel chimique.

IV - Pour compléter vos TD

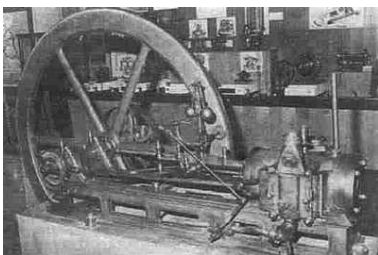
💡 🔧 ⚠️ **Attention !** Tous ces exercices ne sont pas « à faire », concentrez-vous sur ce qui vous pose des difficultés.

Signification des pictogrammes :

- 💡 Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- 🔧 Difficulté technique et calculatoire ;
- ⚠️ Exercice important.

Exercice 1 : Cycle de Lenoir

[💡 1 | 🔧 1 | ⚠️]



Le cycle de Lenoir est un modèle idéalisé de cycle moteur à deux temps, introduit par Lenoir en 1860 pour décrire le fonctionnement du moteur à gaz qu'il avait mis au point l'année précédente. On raisonne sur le mélange air-carburant présent dans la chambre de combustion du moteur, modélisé par un gaz parfait d'exposant adiabatique γ formant un système fermé de quantité de matière n_0 . Après l'admission d'air dans la chambre de combustion, l'état du mélange (P_1, V_1, T_1) est supposé connu. Le cycle qu'il subit se compose des étapes suivantes :

- ▷ $1 \rightarrow 2$: explosion isochore jusqu'à la pression P_2 ;
- ▷ $2 \rightarrow 3$: détente isotherme jusqu'à un volume $V_3 = 2V_1$;
- ▷ $3 \rightarrow 1$: compression isobare modélisant le renouvellement du mélange (échappement, admission, injection de carburant, inflammation).

1 - Déterminer l'équation d'une isotherme d'un gaz parfait dans le diagramme de Watt (P, V) . En déduire la représentation du cycle.

2 - Déterminer la température $T_2 = T_3$ à laquelle a lieu la détente. En déduire la pression maximale atteinte P_2 .

3 - Calculer l'énergie Q_{expl} reçue par le mélange lors de l'explosion. On rappelle que la capacité thermique molaire isochore d'un gaz parfait vaut $C_{V,m} = R/(\gamma - 1)$.

4 - Calculer le travail moteur W_m fourni au cours du cycle complet.

5 - En déduire le rendement du cycle $\eta = W_m/Q_{\text{expl}}$.

Remarque finale : un défaut majeur de ce modèle de cycle historique est la modélisation de la deuxième étape. Considérer la détente isotherme n'est pas l'hypothèse la plus pertinente, une modélisation adiabatique est plus conforme à la réalité.

V - Correction des exercices

Exercice 1 : Cycle de Lenoir

[💡 1 | ✂ 1 | ⊕]

1 D'après l'équation d'état des gaz parfait, pour une transformation du mélange isotherme à la température T_2 ,

$$PV = n_0RT_2 \quad \text{d'où} \quad P = \frac{n_0RT_2}{V} = \frac{\text{cte}}{V}.$$

Une isotherme d'un gaz parfait dans le diagramme de Watt est donc une hyperbole. Le cycle est représenté figure 1.

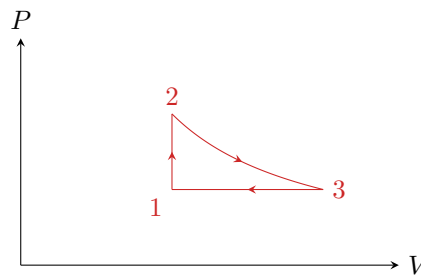


Figure 1 – Représentation du cycle de Lenoir dans le diagramme de Watt.

2 D'après la description du cycle (et le diagramme de Watt!), on peut déterminer les caractéristiques du point 3 :

$$V_3 = 2V_1 \quad \text{et} \quad P_3 = P_1$$

et comme le système est fermé on en déduit

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{n_0 R} = \frac{P_1 \cdot 2V_1}{n_0 R} = 2 \frac{P_1 V_1}{n_0 R} = 2T_1 \quad \text{d'où} \quad \boxed{T_3 = 2T_1}.$$

La pression P_2 se déduit également de l'équation d'état,

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} P_1 = \frac{T_3}{T_1} P_1 \quad \text{donc} \quad \boxed{P_2 = 2P_1}.$$

3 Procédons à un bilan d'énergie interne au cours de l'étape 1-2,

$$\Delta U \underset{\text{1er P}}{=} \underbrace{Q_{\text{expl}}}_0 + \underbrace{0}_{\text{iso-V}} \underbrace{\frac{n_0 R}{\gamma - 1}}_{\text{GP}} (T_2 - T_1) \quad \text{d'où} \quad \boxed{Q_{\text{expl}} = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} T_1}.$$

4 Le travail **fourni** est l'opposé du travail reçu et vaut donc

$$\begin{aligned} W_m &= + \int_{1 \rightarrow 2} P dV + \int_{2 \rightarrow 3} P dV + \int_{3 \rightarrow 1} P dV \\ &= 0 + \int_{V_2}^{V_3} \frac{n_0 R T_2}{V} dV + \int_{V_3}^{V_1} P_1 dV \\ &= n_0 R T_2 \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} + P_1 \int_{V_3}^{V_1} dV \\ &= n_0 R T_2 \ln \frac{V_3}{V_2} + P_1 (V_1 - V_3) \\ &= 2n_0 R T_1 \ln 2 - P_1 V_1 \end{aligned}$$

et en utilisant une dernière fois l'équation d'état des gaz parfaits,

$$\boxed{W_m = (2 \ln 2 - 1) n_0 R T_1}.$$

Attention à orienter le cycle correctement, et à prendre les bornes des intégrales dans le bon sens. En particulier, la transformation $3 \rightarrow 1$ demande d'intégrer entre V_3 et V_1 .

5 On obtient directement

$$\eta = (\gamma - 1)(2 \ln 2 - 1) .$$