



Université Internationale
de Casablanca

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

Nous innovons pour votre réussite !

COURS

**THERMODYNAMIQUE
APPLIQUEE**

FILIÈRE TC

SESSION S5

La thermodynamique est la science des échanges d'énergie entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de la transformation de la matière.

Concepts de base

- **Processus:** chemin suivi dans une transformation
 - *Cyclique*: état final=état initial
 - *Isotherme*: $T = \text{constante}$
 - *Isobare*: $P = \text{constante}$
 - *Isochore*: $V = \text{constante}$
 - *Adiabatique*: $q=0$

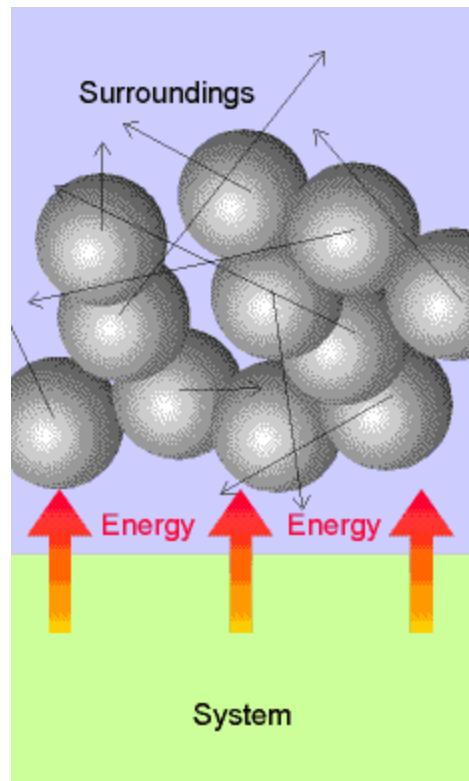
Quelques transformations particulières

- isobare	la pression du système P reste constante lors de la transformation.
- isotherme	la température du système T reste constante lors de la transformation
- monotherme	les échanges de chaleur ont lieu avec un thermostat à température extérieure constante, T_e.
- isochore	le volume du système reste constant lors de la transformation (parois indéformables).
- adiabatique	le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.
- cyclique	l'état final coïncide avec l'état initial.
- polytropique	Transformation réelle, intermédiaire entre l'isotherme et l'adiabatique.

Concepts de base

- **Processus:** chemin suivi dans une transformation
- **Paroi adiabatique :** imperméable à l'échange de chaleur.
- **Paroi diatherme :** perméable à l'échange de chaleur
- **Etat d'équilibre :** état vers lequel le système tend à aller (ou à revenir).
- **Variable d'état :** grandeur macroscopique définissant l'état du système (P, V, T, n ...).

TRAVAIL ET CHALEUR

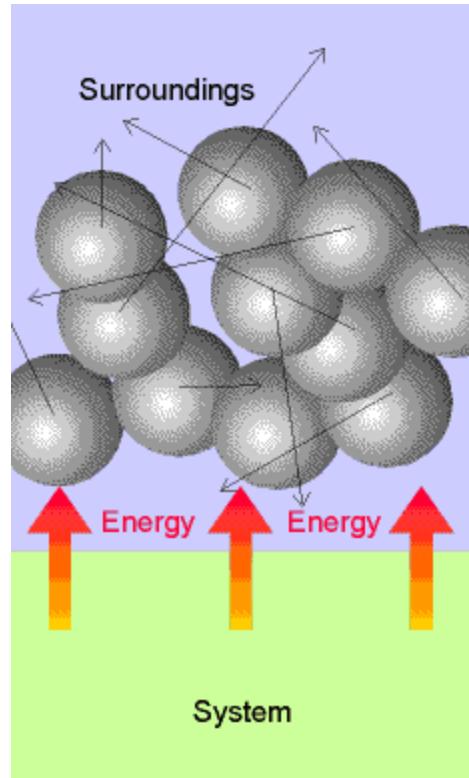


chaleur q =énergie échangée
via mouvements désordonnés

TRAVAIL ET CHALEUR

$$T_{ex} \neq T_{in}$$

(déséquilibre de température)

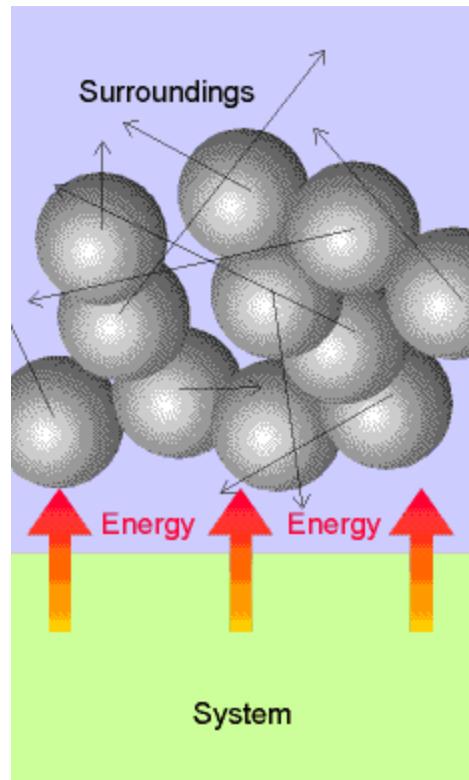


chaleur q =énergie échangée
via mouvements désordonnés

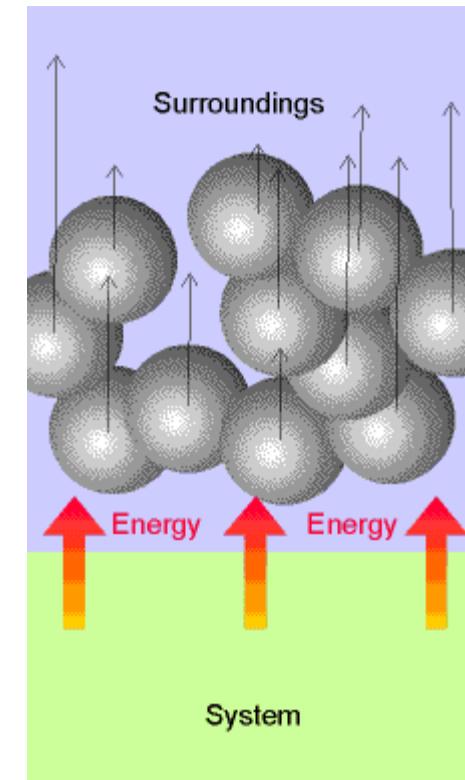
TRAVAIL ET CHALEUR

$$T_{ex} \neq T_{in}$$

(déséquilibre de température)



chaleur q =énergie échangée
via mouvements désordonnés

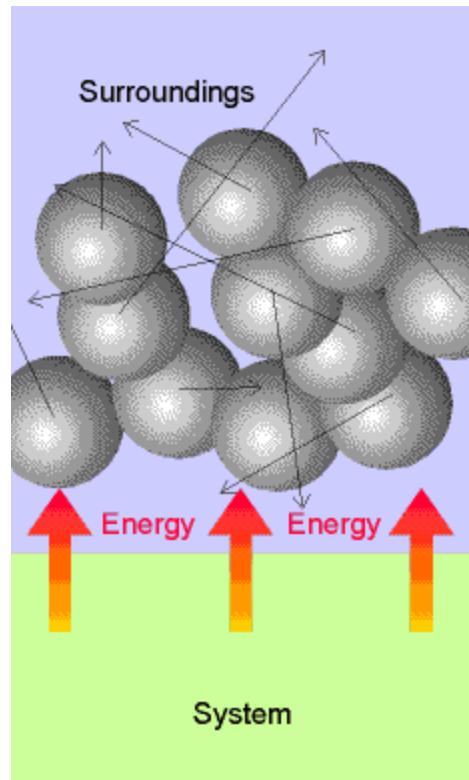


travail w =énergie échangée via
mouvements ordonnés

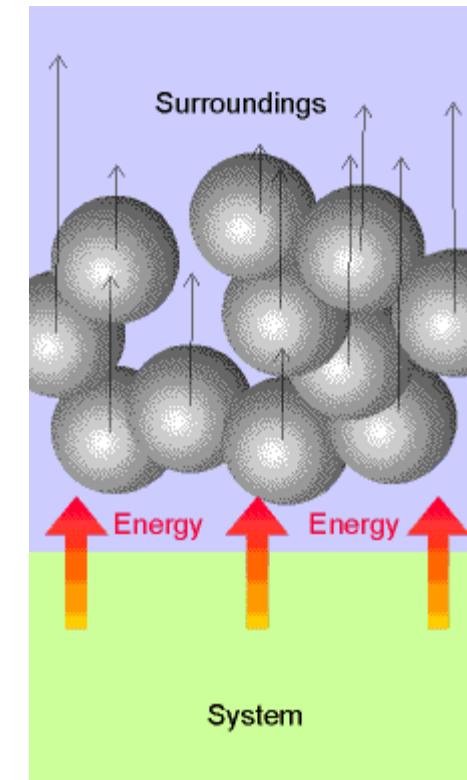
TRAVAIL ET CHALEUR

$$T_{ex} \neq T_{in}$$

(déséquilibre de température)



chaleur q =énergie échangée via mouvements désordonnés

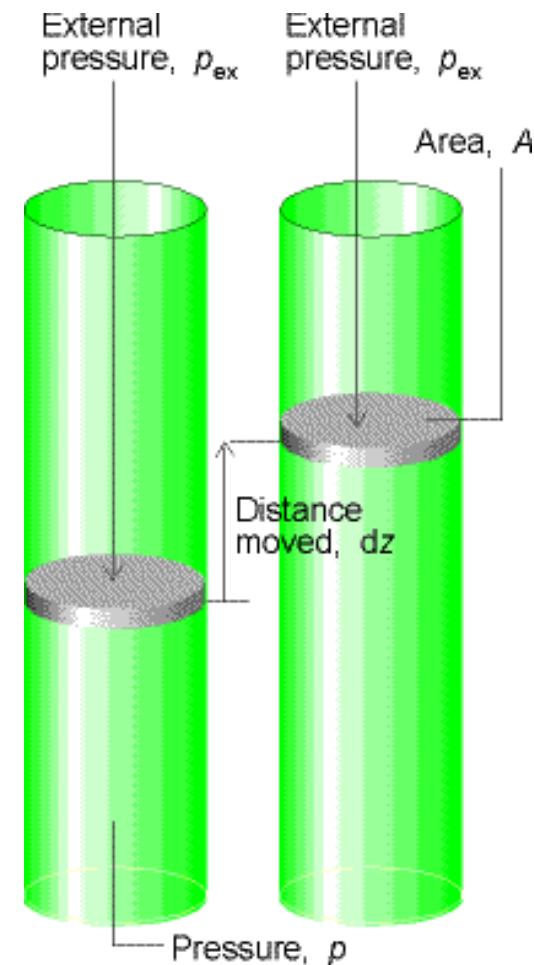


travail w =énergie échangée via mouvements ordonnés

$$P_{ex} \neq P_{in}$$

(déséquilibre de forces)

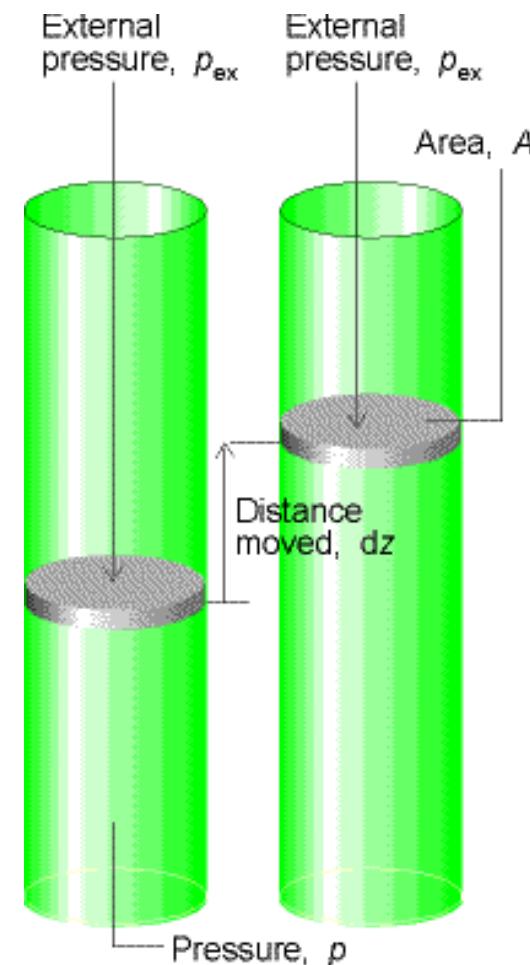
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME



TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz) pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

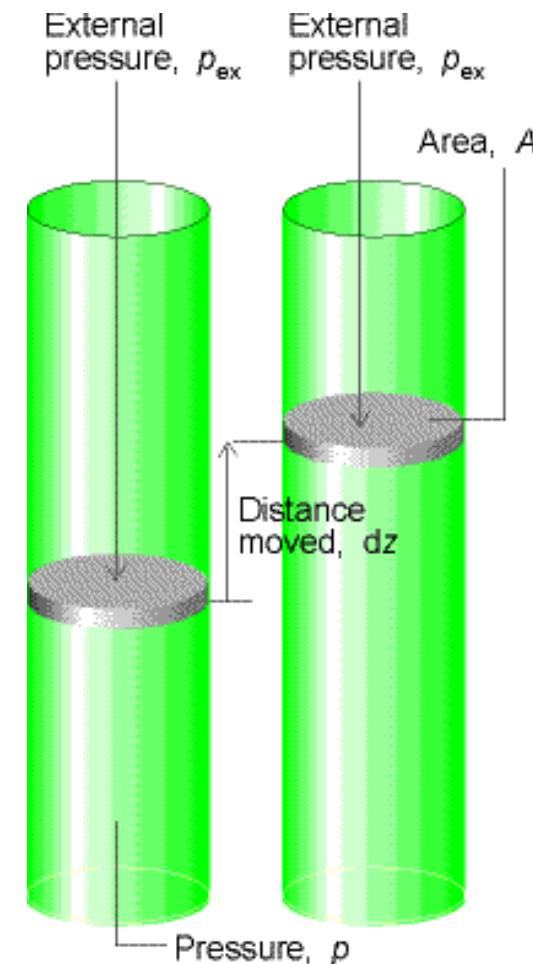


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz) pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

$$\vec{F} = P_{ex} A(-\vec{n}) = -P_{ex} A \vec{n}$$



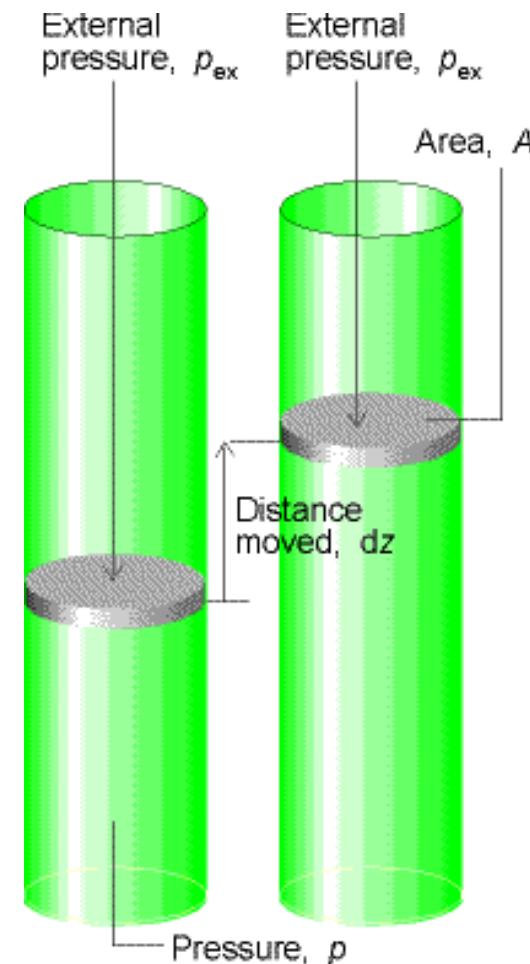
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz) pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

$$\vec{F} = P_{ex} A (-\vec{n}) = -P_{ex} A \vec{n}$$

$$d\vec{z} = dz \vec{n} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} dz < 0 \Leftrightarrow \text{compression} \\ dz > 0 \Leftrightarrow \text{détente} \end{cases}$$



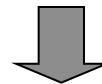
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz) pour un déplacement dz du piston

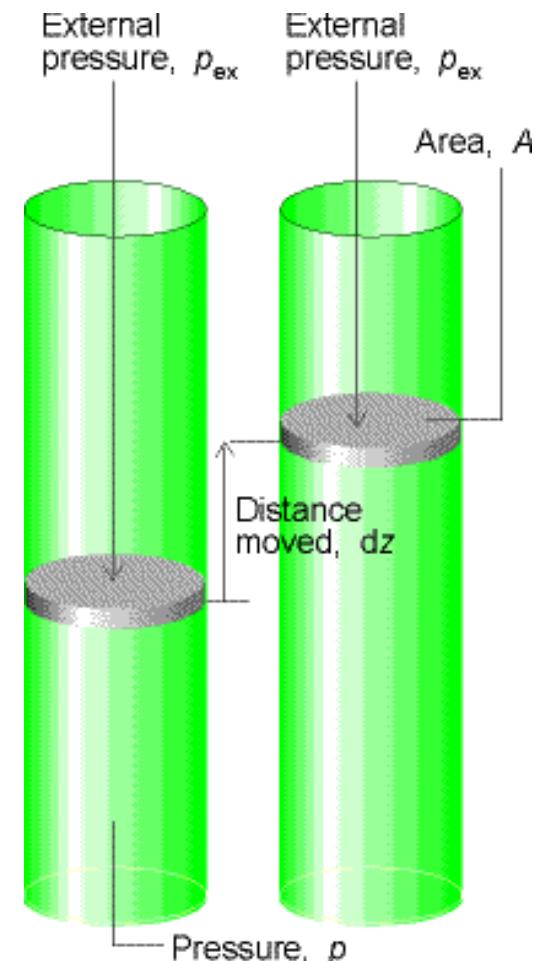
$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

$$\vec{F} = P_{ex} A (-\vec{n}) = -P_{ex} A \vec{n}$$

$$d\vec{z} = dz \vec{n} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} dz < 0 \Leftrightarrow \text{compression} \\ dz > 0 \Leftrightarrow \text{détente} \end{cases}$$



$$dw = -P_{ex} A dz = -P_{ex} dV$$



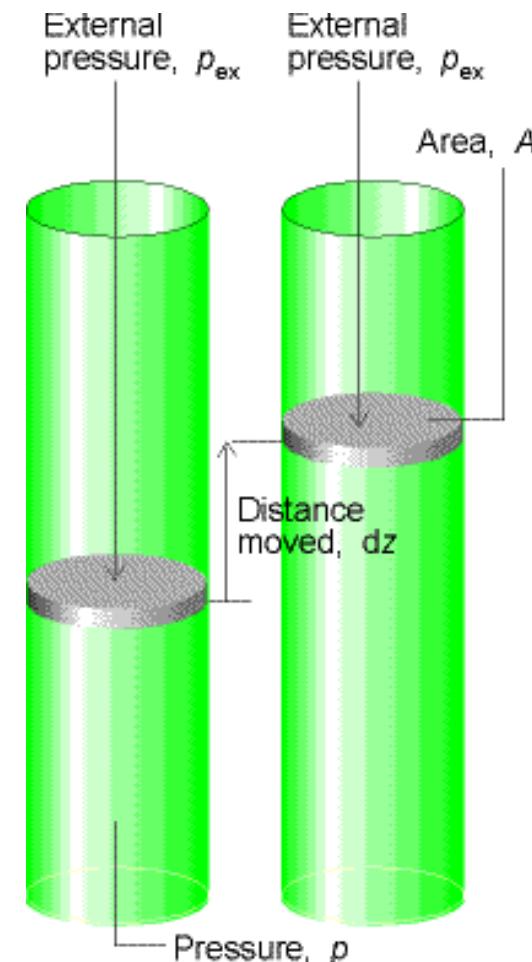
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz) pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

Pour un déplacement fini Δz

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{ex} dV$$

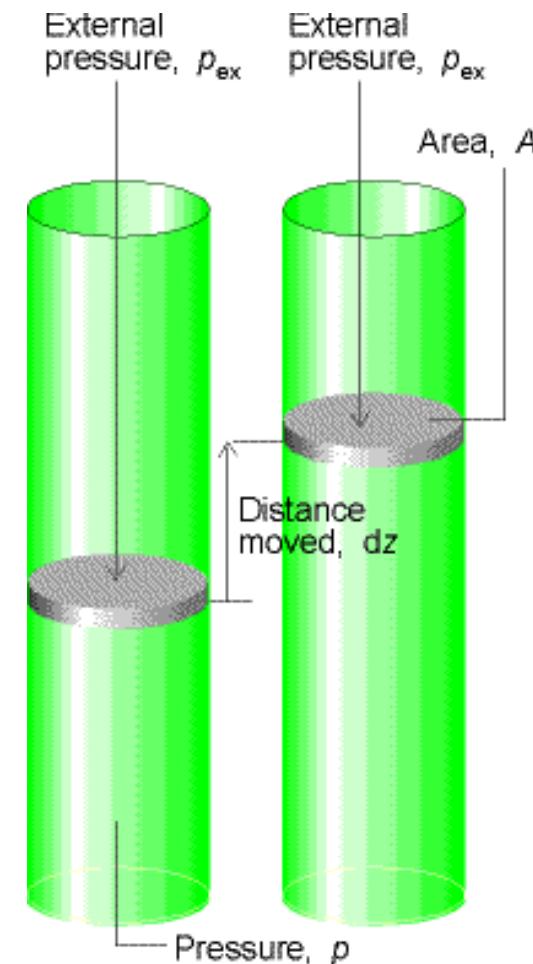


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{ex} dV$$

Exemple 1: $P_{ex} = 0$

$$w = 0$$

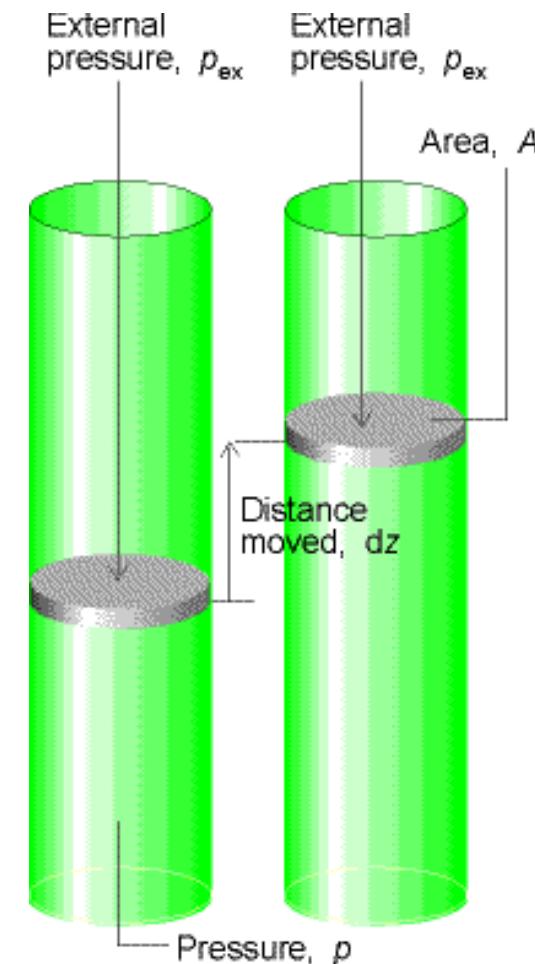


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

$$W = - \int_{\text{chemin}} P_{ex} dV$$

Exemple 2: P_{ex} =constante

$$W = -P_{ex} (V_2 - V_1) = -P_{ex} \Delta V$$



TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{ex} dV$$

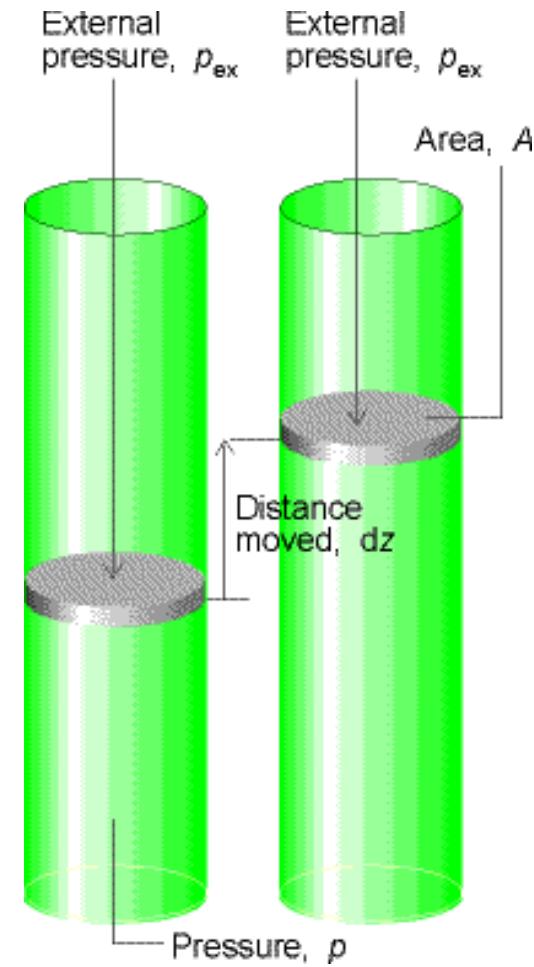
Exemple 3: $P_{ex} = P$ à $T=\text{const}$

$$w = - \int_{\text{chemin}} P dV$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

pour un gaz parfait

$$w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$



Le premier principe

Jules Henri Poincaré (April 29, 1854 – July 17, 1912)



« ...un principe est une proposition première posée et non déduite ...»

«...quand une loi a reçu une confirmation suffisante de l'expérience, on peut l'ériger en principe ...»

- Enoncé:
L' énergie ne peut ni se créer ni se perdre,
elle ne fait que se transformer = principe
de conservation de l'énergie.
- Un système thermodynamique a une
énergie interne noté **U**.

- ◆ Premier Principe :
- ◆ L' énergie d' un système isolé reste constante au cours du temps
- ◆ Il ne peut se créer ni se détruire d' énergie

Termes impropres

- ◆ « Production »
- ◆ « Consommation »

d' énergie

Dans tous les cas

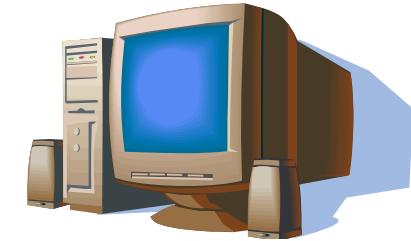
- ◆ « Changement de forme »
- ◆ « transfert »

d' énergie

Le premier principe

◆ Premier Principe :

« Mon PC consomme de l'énergie électrique »



Énergie
électrique



Énergie lumineuse

Énergie cinétique des
électrons de la cathode



Énergie acoustique

Énergie cinétique et
potentielle de la membrane
des hauts parleurs



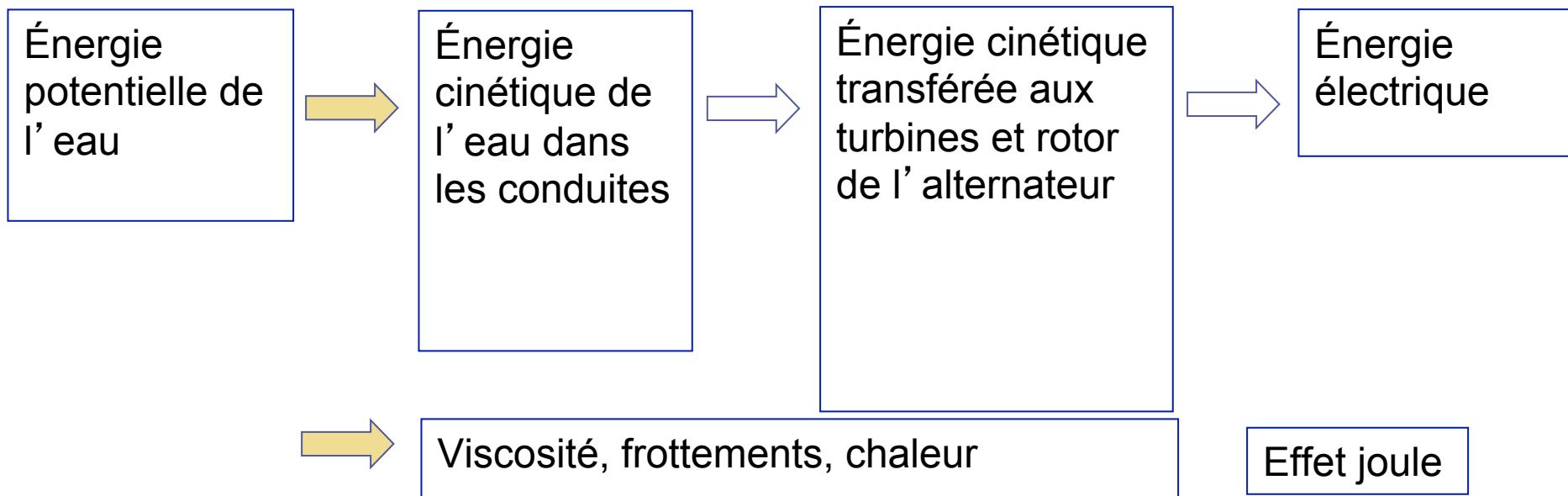
Chaleur

Effet joule

Le premier principe

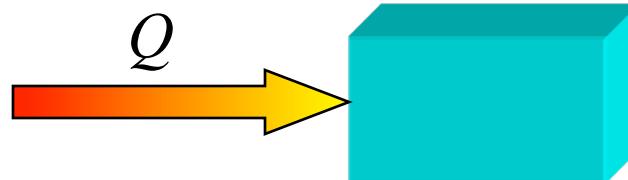
◆ Premier Principe :

« Une centrale hydro-électrique produit de l' énergie électrique »

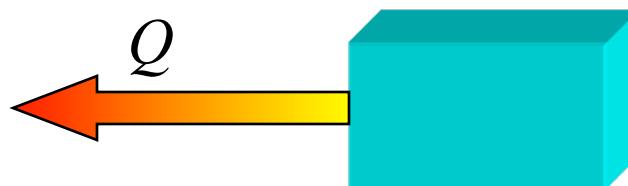


Le premier principe

Échauffement



$Q > 0$
 T augmente
 $\Delta T > 0$



$Q < 0$
 T diminue
 $\Delta T < 0$

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

Capacité thermique (ou calorifique)

extensive

$$C = \frac{Q}{n\Delta T}$$

Chaleur spécifique molaire ($\text{JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$)

intensive

$$C = \frac{Q}{m\Delta T}$$

Chaleur spécifique massique ($\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$)

Chaleur spécifique

Dépend des variables thermodynamiques : T, p, V, \dots

$$C_p = \frac{Q}{n\Delta T} \Big|_{p=Cte}$$

$$C_v = \frac{Q}{n\Delta T} \Big|_{v=Cte}$$

Exemples :

Gaz réel : $C_p = a + bT + cT^2$

Métal (basse température) :

$$C_v = \alpha T$$

Isolant (basse température) :

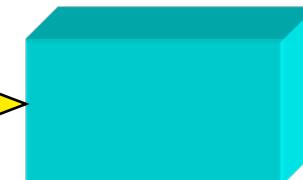
$$C_v = \beta T^3$$

Calorimétrie

$$Q = n \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT$$

Échauffement simple

Q



$T_i \rightarrow T_f$

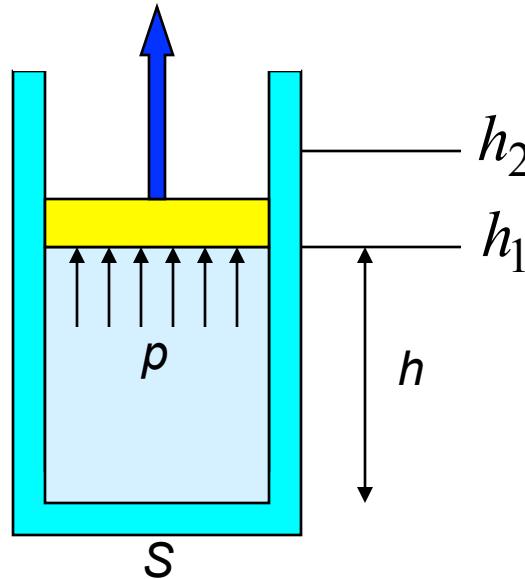
Échauffement avec
changement de phase

$$Q = n \int_{T_i}^{T_c} C_{p,\ell}(T) dT + nL_p + n \int_{T_c}^{T_f} C_{p,g}(T) dT$$

Le premier principe

Échange de travail

$$F = pS$$



Expansion infiniment lente
Énergie fournie

$$W = - \int_{h_1}^{h_2} F dh = - \int_{V_1}^{V_2} pS \frac{dV}{S} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

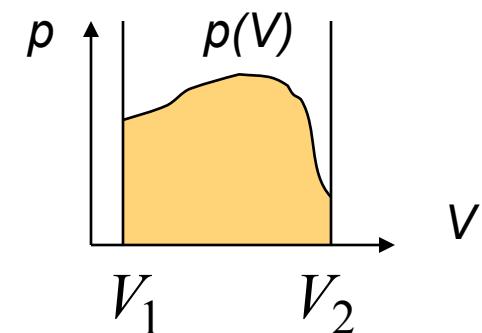
Convention égoïste :

Expansion

$$V_2 > V_1 \Rightarrow W < 0$$

Compression

$$V_2 < V_1 \Rightarrow W > 0$$

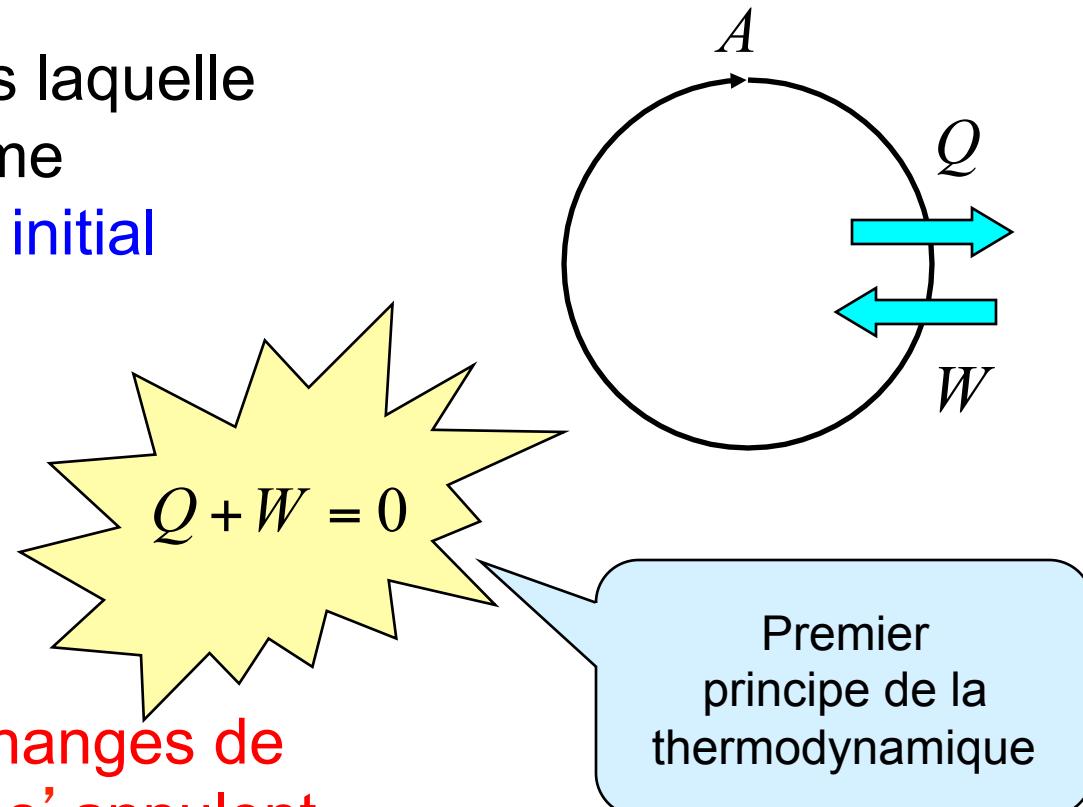


Le premier principe

Échange de travail et de chaleur sur un cycle

Cycle :

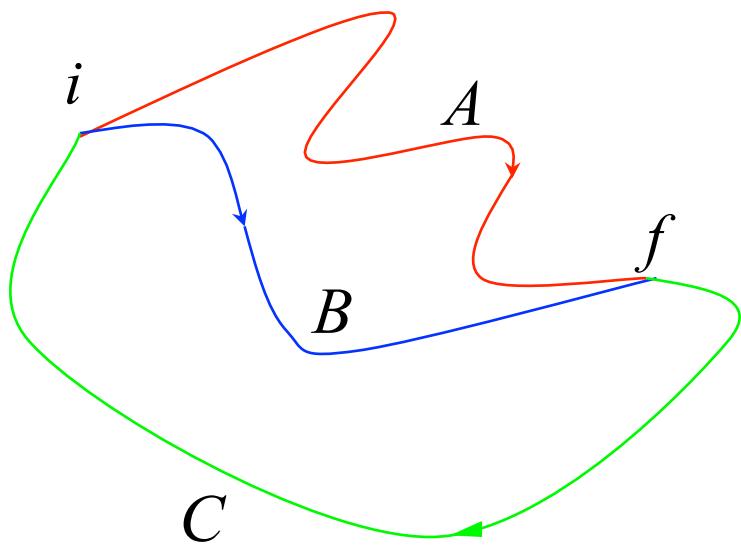
Transformation dans laquelle
l' état **final** du système
coïncide avec l' état **initial**



Sur un cycle, les échanges de chaleur et de travail s' annulent

Le premier principe

Échange de chaleur et de travail sur une transformation ouverte



$$Q_A + W_A + Q_C + W_C = 0$$

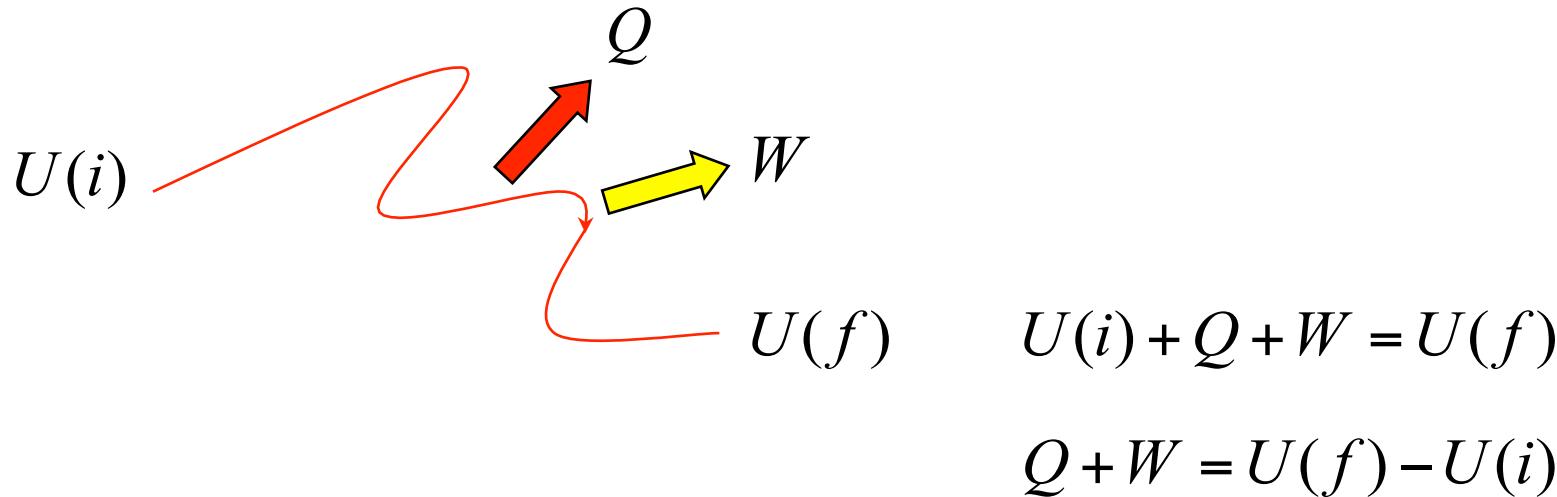
$$Q_B + W_B + Q_C + W_C = 0$$

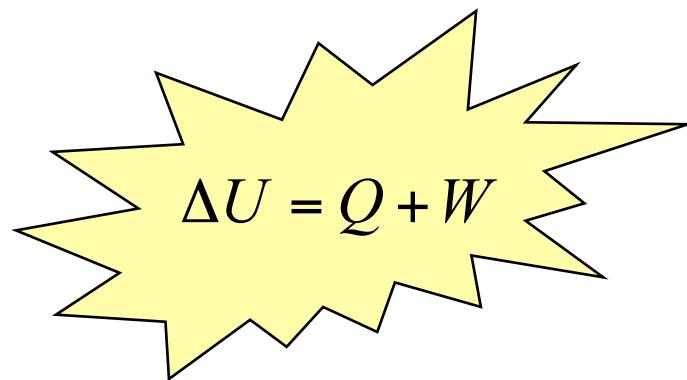
$$Q_A + W_A - Q_B - W_B = 0$$

$$Q_A + W_A = Q_B + W_B$$

La somme des échanges en chaleur et en travail est indépendante du chemin suivi par la transformation

Énergie interne et échanges

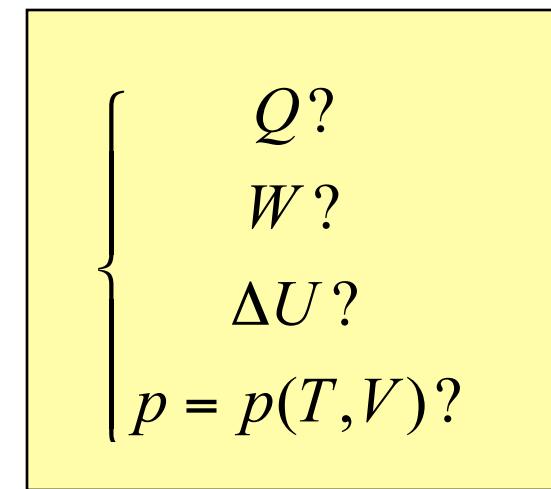

$$U(i) \quad \begin{matrix} Q \\ W \end{matrix} \quad U(f)$$
$$U(i) + Q + W = U(f)$$
$$Q + W = U(f) - U(i)$$



Transformations d'un gaz parfait

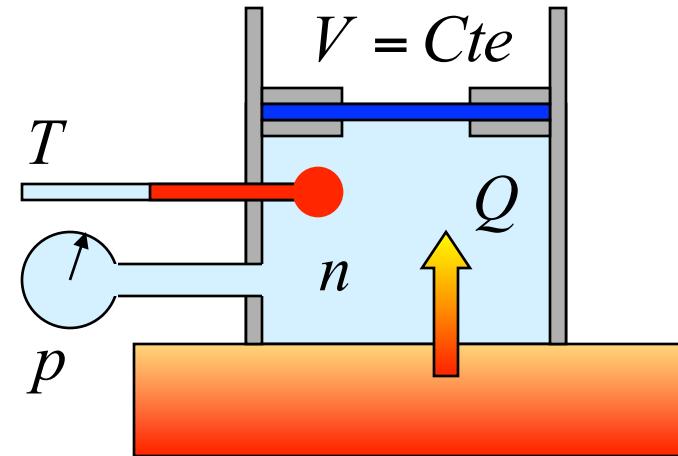
- Volume constant (**isochore**)
- Pression constante (**isobare**)
- Température constante (**isotherme**)
- Sans échange de chaleur (**adiabatique**)

$$\Delta U = Q + W$$



Volume constant (isochore)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$$



$$T_i \rightarrow T_f$$

$$V = Cte \Rightarrow W = 0$$

$$Q = nC_v(T_f - T_i)$$

$$\Delta U = Q + W = nC_v(T_f - T_i) = nC_vT_f - nC_vT_i$$

$$p = \left(\frac{n}{V} R \right) T$$

➡ $U(T) = nC_vT + A$

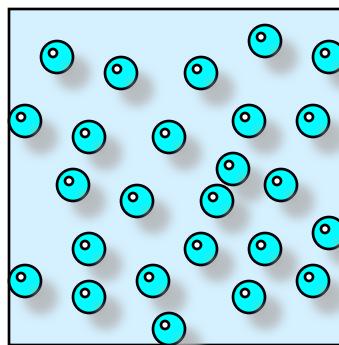
Le premier principe

Énergie interne d'un gaz parfait

$$\Delta U = U(T_f) - U(T_i) = nC_v(T_f - T_i)$$

$$U(T) = nC_vT + A$$

Interprétation microscopique



$$U = nN_A \left(\frac{1}{2} mc^2 \right)$$

$$U = nN_A \left(\frac{3}{2} kT \right)$$

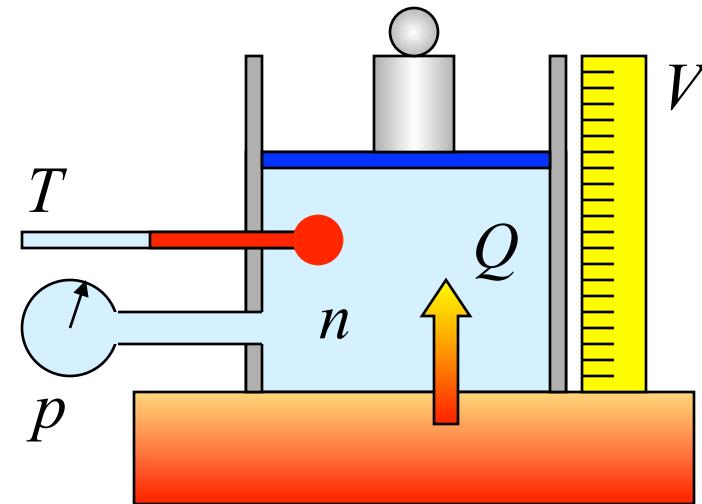
$$U = n \left(\frac{3}{2} N_A k \right) T = n \left(\frac{3}{2} R \right) T$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température !

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

Pression constante (isobare)

$Q?$
 $W?$
 $\Delta U?$
 $p = p(T, V)?$



$$Q = nC_p(T_f - T_i)$$

$$\begin{aligned} V_i &\rightarrow V_f \\ T_i &\rightarrow T_f \end{aligned}$$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} pdV = -p(V_f - V_i)$$

$$\Delta U = nC_p(T_f - T_i) - p(V_f - V_i)$$

$$p = Cte$$

L'énergie interne dépendrait-elle de p et V ?

Pas de paradoxe

$$\Delta U = nC_p(T_f - T_i) - p(V_f - V_i)$$

$$pV_f = nRT_f$$

$$pV_i = nRT_i$$

Équation
d'état

$$\Delta U = nC_p(T_f - T_i) - nR(T_f - T_i)$$

$$\Delta U = n(C_p - R)(T_f - T_i)$$

$$U(T) = n(C_p - R)T$$

Comparer

$$U(T) = n\left(\frac{3}{2}R\right)T \rightarrow C_p - R = \frac{3}{2}R \rightarrow$$

$$C_p = \frac{5}{2}R$$

Différence des chaleurs spécifiques

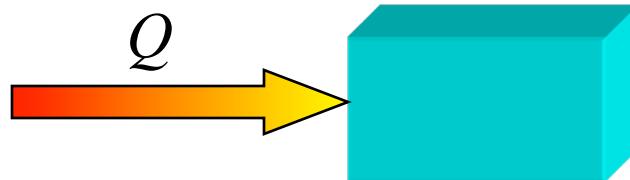
$$C_p = \frac{5}{2}R$$

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

$$C_p > C_v$$

$$C_p - C_v = R$$

Relation de Mayer



$$T_1 \rightarrow T_2$$

$$Q \Rightarrow \begin{cases} V \text{ constant} \Rightarrow \Delta U \Rightarrow \Delta T \\ p \text{ constant} \Rightarrow \begin{cases} W \\ \Delta U \Rightarrow \Delta T \end{cases} \end{cases}$$

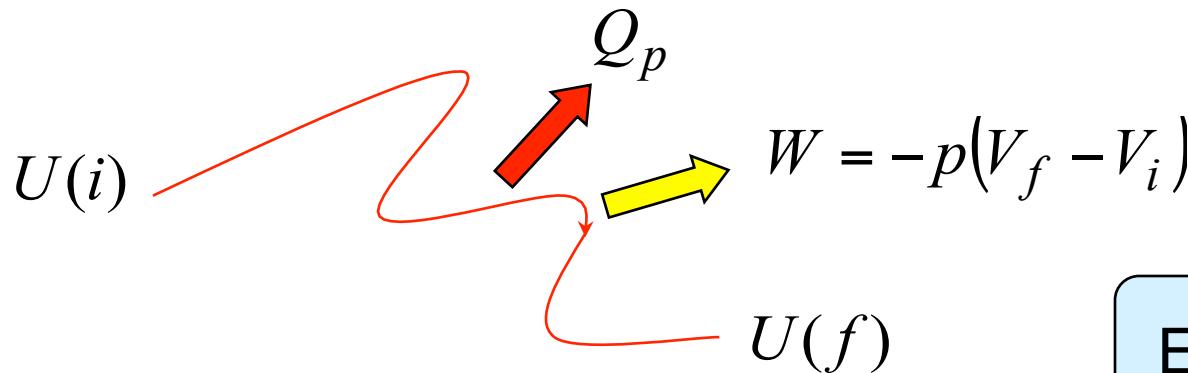
L'enthalpie

- H est appelé l'enthalpie

L'enthalpie correspond aux échanges de chaleur qui ont lieu au sein de notre système lors d'une transformation isobare.

Il s'agit d'une énergie donc son unité est en: J.mol⁻¹

Enthalpie



$$\begin{aligned} Q_p &= (U_f - U_i) + p(V_f - V_i) \\ &= (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i) \end{aligned}$$

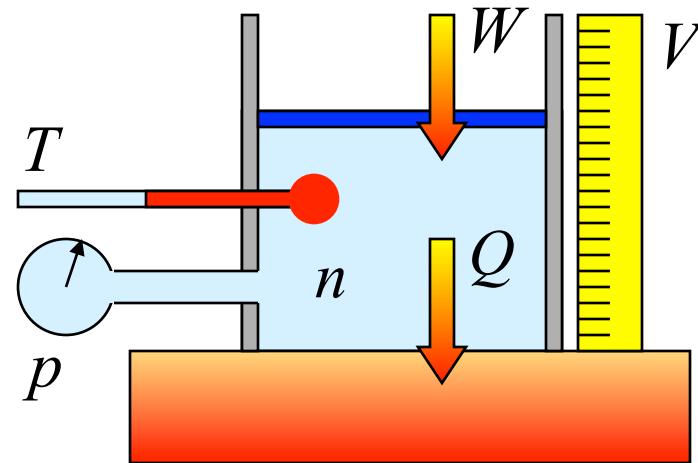
Enthalpie
Posons $H = U + pV$

Chaleur de réaction
à pression constante

$$Q_p = H_f - H_i$$

Température constante (isotherme)

$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$



$$T_f = T_i \Rightarrow U_f = U_i \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\begin{aligned} V_i &\rightarrow V_f \\ p_i &\rightarrow p_f \end{aligned}$$

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

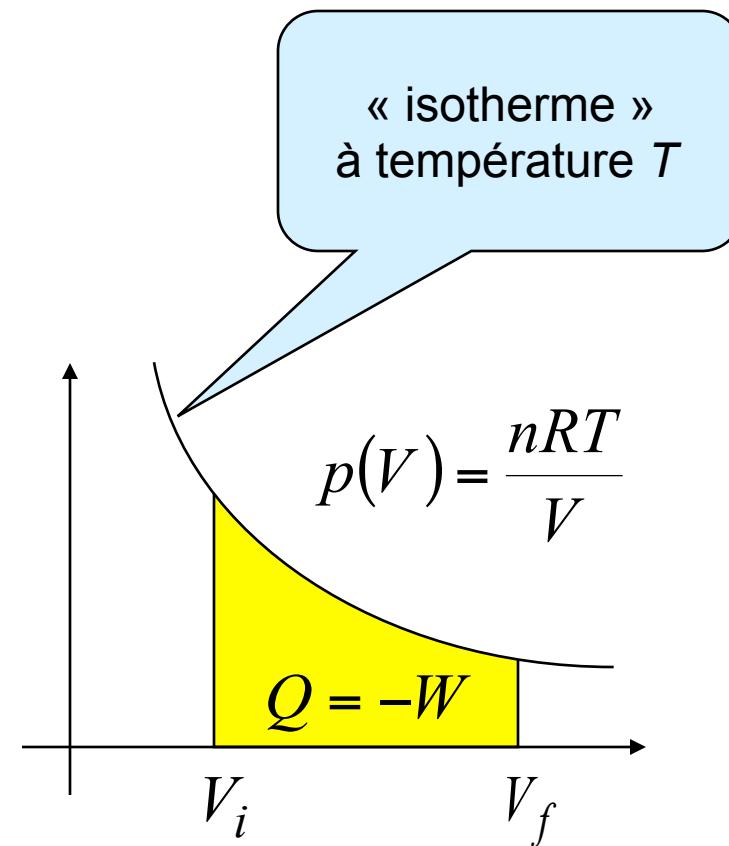
$$Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Chaleur isotherme

$$Q = -W$$

$$= nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$= nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$



Le premier principe

$p=p(V)$ adiabatique

$$dU = n\left(\frac{3}{2}R\right)dT = -pdV$$

$$d(pV) = nRdT$$

$$dT = \frac{1}{nR}pdV + \frac{1}{nR}Vdp$$

$$\frac{3}{2}(pdV + Vdp) = -pdV$$

$$\frac{3}{2}Vdp = -\frac{5}{2}pdV$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{5}{3}\frac{dV}{V}$$

Le premier principe

$p=p(V)$ adiabatique

$$\int \frac{dp}{p} = -\frac{5}{3} \int \frac{dV}{V} + Cte$$

$$\ln p = -\frac{5}{3} \ln V + Cte$$

$$\ln p V^{\frac{5}{3}} = Cte$$

$$p V^\gamma = Cte \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

Travail

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - p_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV = - p_i V_i^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_i}^{V_f}$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1} p_i V_i^\gamma \left(V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1} \right)$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1} p_i V_i V_i^{\gamma-1} \left(V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1} \right)$$

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma-1} \left(\frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}} - 1 \right)$$

Travail adiabatique

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left(\frac{p_f V_f}{p_i V_i} \frac{p_i V_i^\gamma}{p_f V_f^\gamma} - 1 \right)$$

Mais : $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left(\frac{p_f V_f}{p_i V_i} - 1 \right)$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{1}{\frac{5}{3} - 1} = \frac{3}{5 - 3} = \frac{3}{2}$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (p_f V_f - p_i V_i)$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (n R T_f - n R T_i)$$

$$W = n \left(\frac{3}{2} R \right) (T_f - T_i)$$