

THERMODYNAMIQUE UE POUR L'INGENIEUR

COURS DE THERMODYNAMIQUE

1^{ER} TA

Objectifs

- ▶ Permettre de comprendre, décrire et quantifier le fonctionnement des machines thermodynamiques, c'est-à-dire les réfrigérateurs, les pompes à chaleur, et surtout les moteurs.
- ▶ Comprendre le pourquoi et le comment des machines qui nous entourent et des équations utilisées.
- ▶ Recenser les notions indispensables à notre étude, comme l'énergie, le travail, la chaleur et la température.
- ▶ Quantifier la transformation de chaleur et de travail au sein de tous types de machines.
- ▶ L'exploration des causes des inefficacités des machines thermodynamiques et la quantification de leurs limites théoriques.
- ▶ Décrire les transformations dans les machines thermodynamiques par le biais d'un concept physique puissant 'l'entropie'.
- ▶ Comprendre et quantifier le fonctionnement de deux grands types de moteurs utilisés dans l'industrie : les centrales à vapeur (cycles moteurs à vapeur), et les moteurs à combustion interne(cycles moteurs à gaz).
- ▶ Fournir une bonne compréhension du fonctionnement des machines à chaleur et une base solide pour pouvoir aborder la conception moteur et la mécanique des fluides.

C'est quoi la thermodynamique????

Tout évolue: les étoiles, la Terre, les espèces animales et végétales naissent et meurent...

Quelles sont les lois de l'évolution?

Réponse: l'énergie se conserve.
L'évolution obéit aux lois de la thermodynamique.

L'univers est un processus de dissipation de l'énergie (Francois Roddier)

D'où l'importance de la thermodynamique

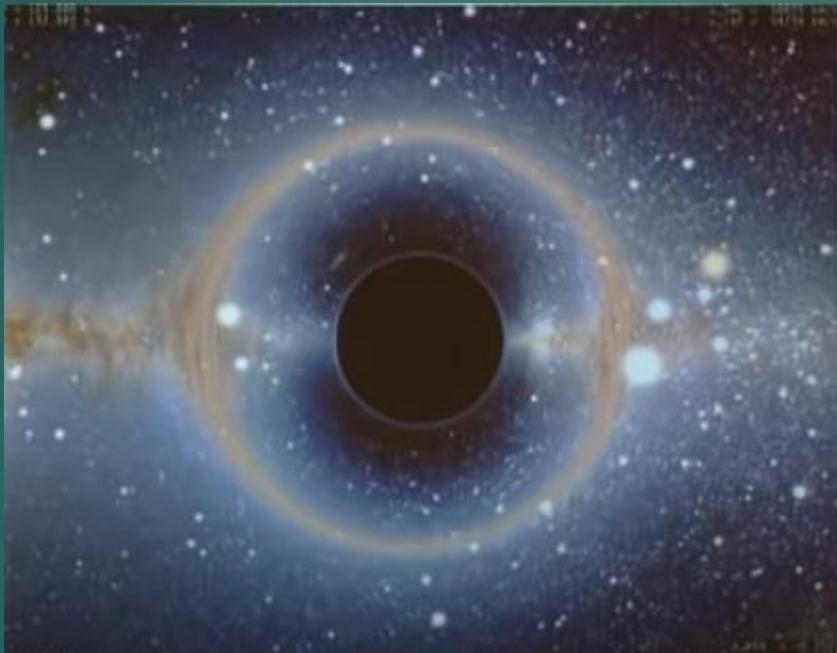


C'EST QUOI LA THERMODYNAMIQUE????

La thermodynamique fait partie de la formation de base des scientifiques et des ingénieurs, parce qu'elle permet de décrire toute sorte de phénomènes. Certes, **la gestion de nos ressources énergétiques est un enjeu mondial**, et la thermodynamique permet d'en faire une **analyse quantitative**. Mais la thermodynamique est précieuse aussi, parce qu'elle permet d'établir des relations entre des phénomènes de natures différentes.

C'est quoi la thermodynamique????

Exemples: La thermodynamique des trous noirs



Des expériences en relation avec la Thermodynamique

Machine thermique chauffée par le soleil grâce à un miroir parabolique.

L'échauffement par l'effet du rayonnement,
c'est quelque chose qu'il faut pouvoir **quantifier**.

La température du point le plus chaud est si grande qu'à son contact, une allumette s'enflamme : c'est une réaction chimique.

La chimie : se décrit avec une approche thermodynamique.



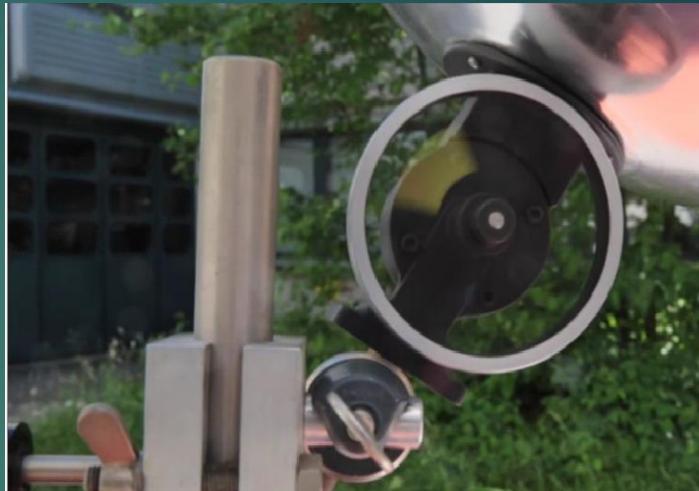
Des expériences en relation avec la Thermodynamique

La machine de Stirling

située derrière le miroir transforme l'énergie thermique en un travail, autrement dit, une énergie mécanique.

Cela aussi, l'ingénieur doit pouvoir le **quantifier**.

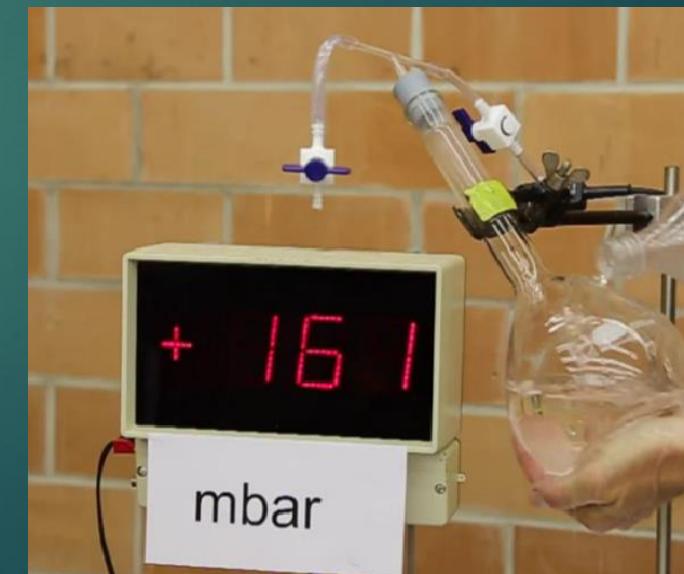
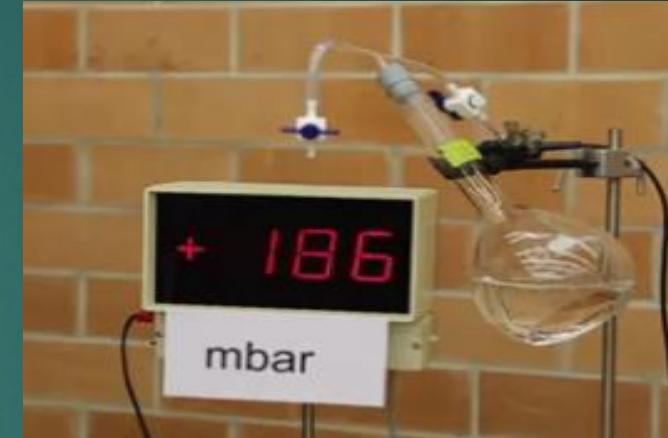
La thermodynamique permet de caractériser **quantitativement** les propriétés des substances, notamment leur transition de phase



Des expériences en relation avec la Thermodynamique

La Transition de phase

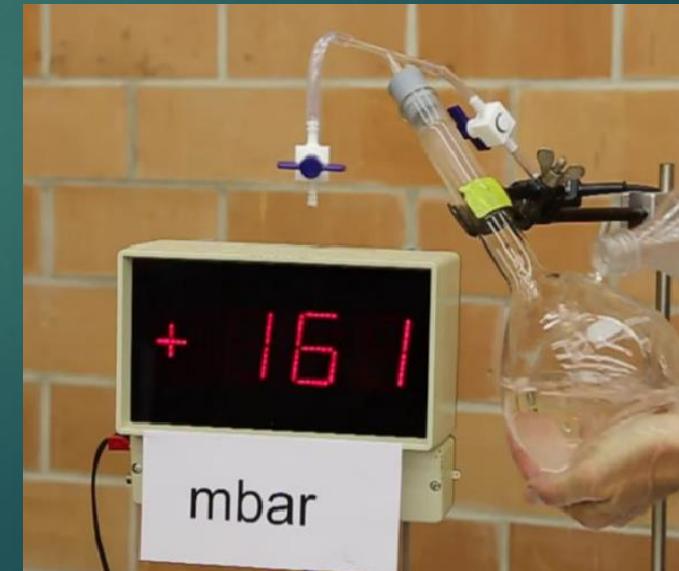
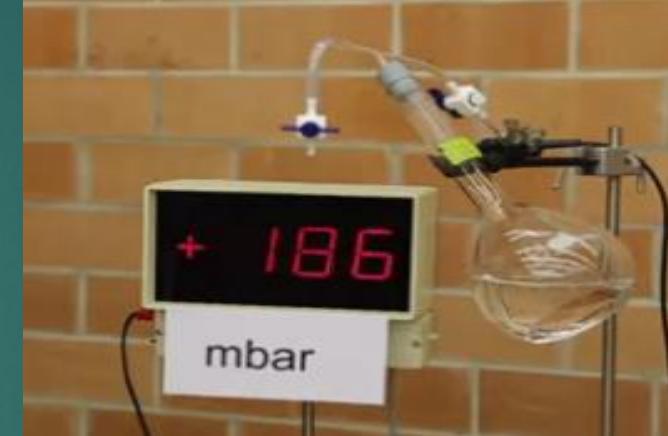
Exemple : quelle est la pression de la vapeur d'eau en fonction de sa température?



Des expériences en relation avec la Thermodynamique

La Transition de phase

Paradoxalement, dans cette expérience, on refroidit l'eau en la faisant bouillir de plus en plus parce qu'on diminue la pression de vapeur.



Des expériences en relation avec la Thermodynamique

La Thermoélectricité

La thermodynamique offre un cadre uniifié pour décrire toute sorte de phénomènes de transport, en particulier, **la thermoélectricité**.

Ici, on voit qu'un apport de chaleur provoque un courant électrique dans la boucle, ce courant produit un champ magnétique qui dévie la boussole.

Quelles sont les conditions thermodynamiques qui caractérisent un équilibre?



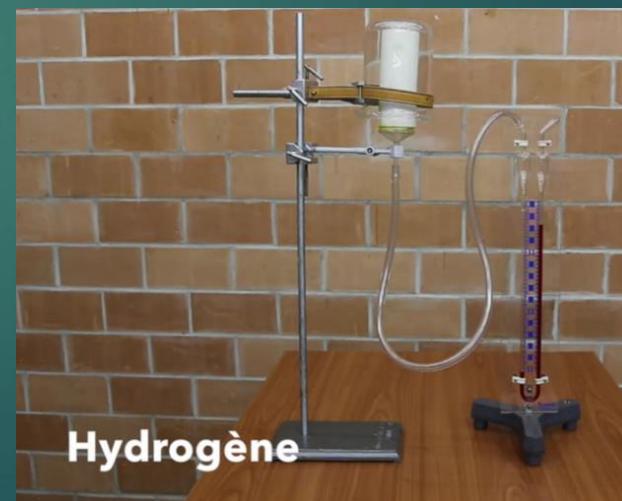
Des expériences en relation avec la Thermodynamique

Les conditions d'équilibre

Voici un récipient dont la paroi est poreuse, l'air ambiant a lentement diffusé à l'intérieur.

Le tube en U montre que la pression est la même dans le récipient et en dehors.

Maintenant, on expose ce système à de l'hydrogène, qui est aussi à la pression atmosphérique, on voit que ce n'est pas l'égalité des pressions qui caractérise cet équilibre.



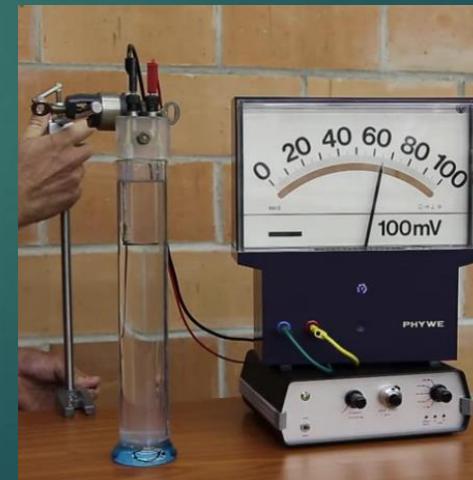
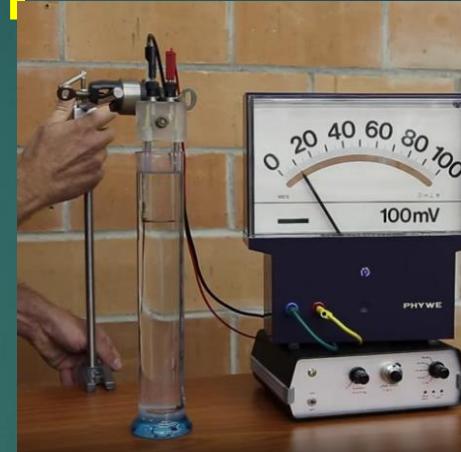
Des expériences en relation avec la Thermodynamique

Problème d'équilibre électrochimique

soit une solution de sulfate de cuivre.

Comme la couleur du liquide le suggère, la **concentration** de la solution est très différente en bas et en haut du tube.

Il en résulte une différence de potentiel électrique entre les deux électrodes, bien que ces électrodes soient identiques.



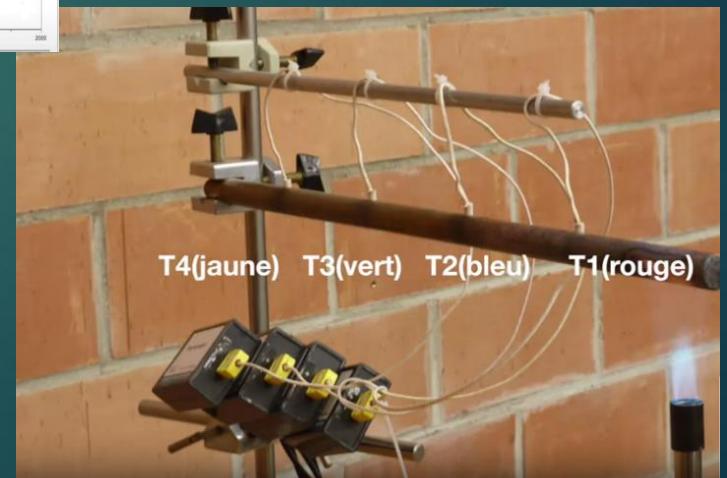
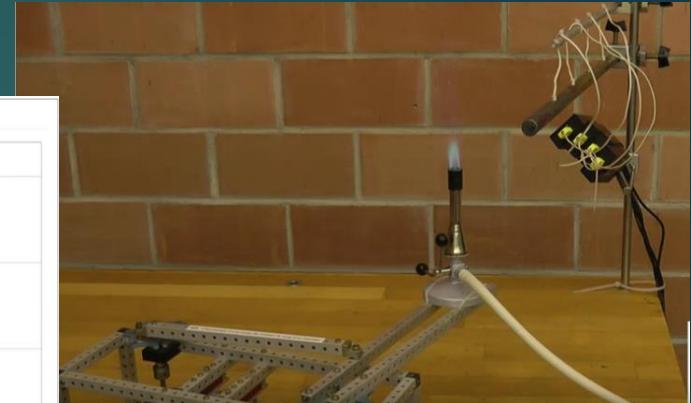
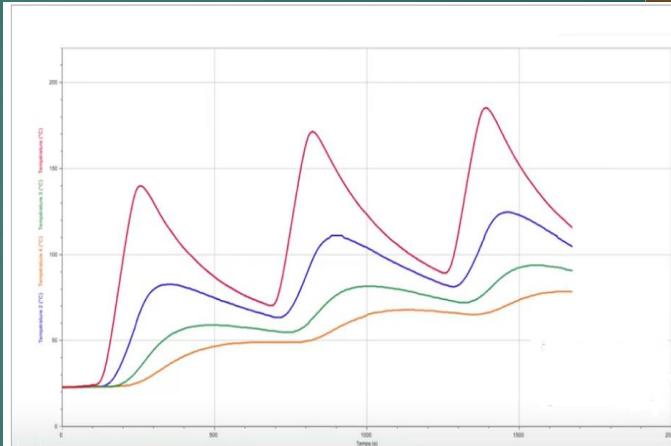
Des expériences en relation avec la Thermodynamique

Diffusion de la chaleur

La thermodynamique permet d'introduire une équation différentielle très importante, celle de la diffusion.

Exemple: la diffusion de la chaleur dans un barreau de cuivre.

On chauffe l'extrémité du barreau de façon périodique. On cherche à savoir quelle est la température en fonction du temps et en fonction de la position le long du barreau.



Partie I: Introduction à la thermodynamique

- La thermodynamique est fondée sur deux principes fondamentaux :
 - ❖ Le premier principe qui énonce d'une façon générale la conservation de l'énergie.
 - ❖ Le second principe qui traite l'évolution des systèmes.

I. Notions de base

1. système thermodynamique

- Un système thermodynamique est un corps ou un ensemble de corps ou de particules élémentaires délimités dans l'espace par une surface réelle ou fictive. Ça peut être un fluide (gaz ou liquide) ou encore un solide. Pour mieux préciser la notion de système thermodynamique, nous devons définir tout d'abord le niveau d'observation thermodynamique.
Généralement, nous distinguons trois niveaux d'observation:

I. Notions de base

1. système thermodynamique

- Le niveau moléculaire ou microscopique (thermodynamique statique) : à cette échelle la matière est discontinue, le système est considéré comme un ensemble de particule en interaction. La mécanique classique ne permet pas de prévoir l'évolution de chaque particule individuellement. on s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques individuelles des molécules ou des atomes (P_i , V_i , E_i , ...).La thermodynamique statique cherche à étudier les mécanismes des transferts.

I. Notions de base

1. système thermodynamique

- Le niveau macroscopique (thermodynamique classique) : c'est notre échelle normale, tous les milieux paraient continu. Une description macroscopique décrit un comportement d'ensemble et résulte de l'observation d'un phénomène. On s'intéresse aux propriétés de la matière de la manière où le système à l'échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d'état macroscopiques (P, V, T, m, \dots)

I. Notions de base

1. système thermodynamique

- Niveau mésoscopique : c'est une **échelle intermédiaire** entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique. Un volume élémentaire à cette échelle doit être assez grand devant l'échelle microscopique pour que la matière parait continue et assez petit devant l'échelle macroscopique pour considérer les propriétés du système localement uniformes.

Exemple :

1. Dans les conditions atmosphériques usuelles, un cube de gaz de coté 1 μm contient environ 3 107 molécules. Un tel volume est petit devant nos instruments de mesure, mais contient assez de molécules pour que les grandeurs thermodynamiques soient suffisamment moyennées pour avoir un sens.

Comment pouvons-nous donc définir un système thermodynamique?

- Définition

Corps, substance (ou partie de la matière) ou ensemble de substances dont on s'intéresse à l'évolution éventuelle avec le temps

- **Hypothèse :** Le système contient toujours au moins une mole de matière (ordre de grandeur)
- **Conséquence :** 1 mole → Grand → Décomposition possible en sous-systèmes (et inversement !)

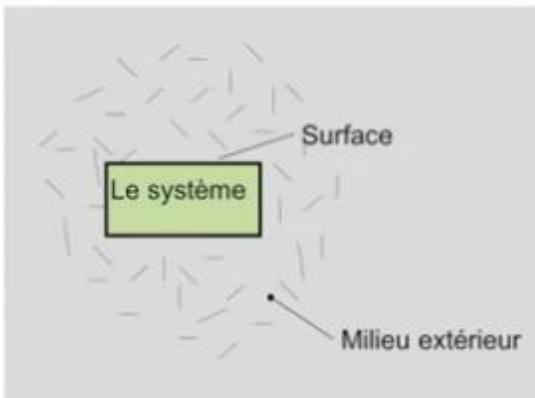
- Délimitation

Parois = Surface = Frontière

- Hors des limites

Milieu extérieur

- Système + Milieu extérieur = Univers



Au-delà du système, et de sa frontière qui est sa surface, autre quantité de matière constitue le milieu extérieur.

La quantité de matière qui constitue un système thermodynamique n'est pas infinie, elle est limitée.

Ainsi, un système thermodynamique aura une limite qui va être appelée la surface ou la frontière ou la paroi du système thermodynamique.

Comment pouvons-nous donc définir un système thermodynamique?

le milieu extérieur défini ici ne pas représenter des milliers, des centaines de milliers de galaxies que nous pouvons avoir dans l'univers géographique.

Nous allons restreindre le terme **le milieu extérieur** à toute partie de cet univers géographique, qui est susceptible d'agir ou d'être en interaction avec le système.

Les différents types de systèmes thermodynamique

Deux facteurs principaux sont utilisés pour la classification des systèmes.

- **Les actions en surface** : à partir des types d'échanges qui se déroulent à travers la surface d'un système, notamment un échange de matière, ou un échange d'énergie sous forme de chaleur ou de travail.
- **Les constituants internes du système.**

Les différents types de systèmes thermodynamique

les actions en surface :

➤ **un système isolé.**

Un système isolé est caractérisé par le fait qu'il n'autorise aucun échange de matière avec le milieu extérieur, qu'il n'autorise aucun échange de travail, ni d'échange de chaleur.

➤ **un système fermé.**

Le système fermé a la caractéristique d'interdire tout échange de matière. L'échange d'énergie peut être possible sous forme de chaleur, ou de travail.

➤ **un système ouvert.**

Le système ouvert a la caractéristique principale d'autoriser un échange de matière, peut aussi autoriser un échange de chaleur, mais aussi un échange de travail.

Les différents types de systèmes thermodynamique

les actions en surface :

➤ **un système adiabatique**

La caractéristique principale d'un système adiabatique ,c'est qu'il n'autorise ou sa frontière n'autorise pas d'échange de chaleur.

On peut avoir un échange d'énergie sous forme de travail, ou un échange de matière pour un système adiabatique .

➤ **Système sans travail**

comme son nom l'indique, sa spécialité c'est de n'autoriser aucun échange de travail avec le milieu extérieur.

L'échange de chaleur est possible, mais aussi l'échange de matière.

Là, c'est la caractérisation d'un système en fonction des échanges au niveau de sa frontière.

Les différents types de systèmes thermodynamique

Selon les constituants internes de système :

➤ **un système homogène, encore appelé phase.**

La nature d'un constituant d'un système homogène est la même partout dans le système, en tout point du système.

Exemple de système homogène: est la vapeur d'eau

➤ **un système hétérogène.**

Pour un système hétérogène, la nature des constituants n'est point identique en tout point.

Exemple d'un système hétérogène: le mélange de **deux corps non miscibles** comme l'eau et l'huile, **mais agités**, pas au repos.

.

Les différents types de systèmes thermodynamique

Selon les constituants internes de système :

➤ **un système inhomogène.**

Un système inhomogène est caractérisé par le fait que les propriétés physiques et chimiques au niveau du système sont variables d'une manière continue.

Exemple: **une eau en phase de solidification.**

Donc, avec un fond de solidification. Nous aurons par exemple, la densité de cette eau qui variera avec le point où on se trouve.

➤ **un système composite.**

Un système composite, comme son nom l'indique, est composé de plusieurs phases.

Exemple: un mélange d'huile et d'eau au repos. On a deux phases totalement différentes l'une de l'autre.

Les différents types de systèmes thermodynamique

Selon les constituants internes de système :

➤ **Un système uniforme**

Un système uniforme est caractérisé par des propriétés qui sont égales en tout point.

Exemple d'un système uniforme: de la vapeur d'eau contenue dans une enceinte fermée.

Les différents types de systèmes thermodynamique

● Facteurs de classification :

(1) Actions en surface

Système	Echange de matière	Echange d'énergie	
		Q	W
Isolé	Non	Non	Non
Fermé	Non	Oui	Oui
Ouvert	Oui	Oui	Oui
Adiabate	Oui	Non	Oui
Sans travail	Oui	Oui	Non

(2) Constitution interne

Système	Constitution interne	Exemple
Homogène (phase)	Nature des constituants identique en tout point	Vapeur d'eau
Hétérogène	Nature des constituants non identique en tous points	Mélange de deux corps non miscible (Exemple : eau + huile agités)
Inhomogène	Propriétés physiques et chimiques continues	Eau avec front de solidification
Composite	Association de phases	Eau + huile au repos
Uniforme	Caractéristiques / propriétés égales en tout point	Pression de l'air en enceinte fermée

La représentation des différents systèmes en fonction des échanges autorisés au niveau de la surface

a) Système fermé adiabatique sans travail:

Le système est fermé parce qu'il n'autorise aucune entrée et aucune sortie de matière, et il n'autorise aucun échange de chaleur.,

Un bon exemple, c'est un récipient fermé calorifugé indéformable

C'est le cas de l'eau vase Thermos bien fermé..



La représentation des différents systèmes en fonction des échanges autorisés au niveau de la surface

b) Système fermé non adiabatique sans travail:

Le système est toujours fermé parce qu'il n'autorise aucune entrée et aucune sortie de matière, mais le système autorise un échange de chaleur, représenté ici par la lettre Q, et aucun échange de travail, le volume du système est toujours figé.

Un bon exemple, c'est un récipient fermé non calorifugé et à volume fixe.

C'est le cas de votre bouteille de jus, peut-être réfrigérée donc assez fraîche et bien fermée, surtout fermée sous pression, dont aucune matière ne peut entrer ni sortir, à cause de la fermeture.

Mais le système échange de la chaleur avec le milieu extérieur, mais avec un volume entièrement fixe.

(b)		Fermé Non adiabate Sans travail	- Chaleur -	Récipient fermé non calorifugé à volume fixe
-----	--	---------------------------------------	----------------	--

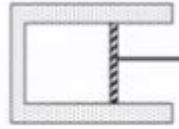
La représentation des différents systèmes en fonction des échanges autorisés au niveau de la surface

c) Système fermé adiabatique avec travail:

- Système fermé: aucune ouverture pour l'entrée de masse ou pour la sortie de masse
- Le calorifugeage dont le système n'autorise aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur.
- Le volume du système est variable, il se voit représenté par un **piston** qui permet donc que le volume du système soit variable.

Quand le système n'échange pas de la matière, il est **fermé**. Le système n'échange pas de la chaleur et il est adiabatique mais le système peut échanger du travail avec le milieu extérieur.

Un bon exemple de ce système, c'est un récipient fermé, calorifugé, mais à volume variable.

(c)		Fermé Adiabate Avec travail	- - Travail	Récipient fermé calorifugé à volume variable
-----	---	-----------------------------------	-------------------	--

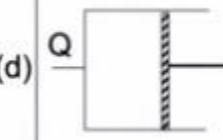
La représentation des différents systèmes en fonction des échanges autorisés au niveau de la surface

d) Système fermé non adiabatique avec travail:

Le système est bien fermé, il est non adiabatique, donc il autorise un échange de chaleur avec le volume de l'extérieur.

Mais en même temps, le volume est variable dont le système échange du travail avec le milieu extérieur.

Un bon exemple, c'est un récipient non calorifugé et à volume variable.

(d)		Fermé Non adiabate Avec travail	- Chaleur Travail	Récipient fermé non calorifugé à volume variable
-----	---	---------------------------------------	-------------------------	--

La représentation des différents systèmes en fonction des échanges autorisés au niveau de la surface

e) Système ouvert adiabatique sans travail:

- C'est un système avec un calorifugeage.
- Le volume interne du système n'est pas variable, et nous avons là un débit massique entrant et un débit massique sortant.
- Quand notre système est ouvert, il permet l'échange de matières.
- Le système adiabatique, il ne peut aucun échange de chaleur à volume en milieu extérieur, et le système est rigide fermé à volume constant, il ne permet aucun échange de travail avec le milieu extérieur.

Un bon exemple de ce type de système, c'est un tube calorifugé.

Vous avez par exemple les tubes calorifugés qui conduisent de l'air conditionné d'un local à un autre. Donc, de l'air entre et sort à travers le tube. Le tube est rigide, donc n'autorise aucun échange de travail avec le milieu extérieur.

Le tube est calorifugé pour éviter l'échange avec le milieu extérieur.

Représentation schématique	Système thermodynamique	Transfert	Exemple de machine
(e) 	Ouvert Adiabate Sans travail	Masse - -	Tube calorifugé

La représentation des différents systèmes en fonction des échanges autorisés au niveau de la surface

f) système ouvert non adiabatique sans travail:

- c'est un système qui est ouvert: un échange de matières.
- Le système est non adiabatique, il autorise un échange de chaleur avec le milieu extérieur, et le système est rigide.
- Le volume du système est constant.

Exemple: c'est un tube non calorifugé et la plupart de ces tubes sont rencontrés au niveau de la chaudière ou de la combustion.

Le tube doit récupérer la chaleur qui provient de la combustion, et le transmettre au fluide qui suit la longueur du tube.

	Ouvert Non adiabate Sans travail	Masse Chaleur	Tube non calorifugé Tube de chaudière Tube de Condenseur
---	--	------------------	--

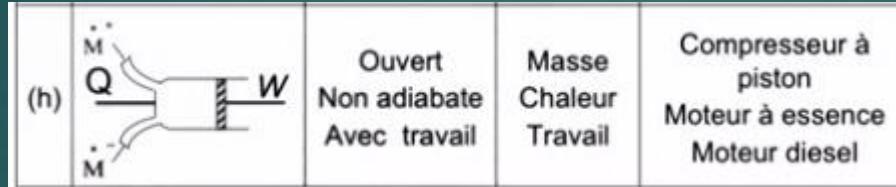
La représentation des différents systèmes en fonction des échanges autorisés au niveau de la surface

g) système ouvert adiabatique avec travail:

- le système qui autorise un échange de matières, il est ouvert.
- Le système autorise un échange de travail à cause du volume variable, mais le système est adiabatique.
- **Un bon exemple de système, on le trouve dans la machine à vapeur, ou encore dans les pompes alternatives.**



La représentation des différents systèmes en fonction des échanges autorisés au niveau de la surface



h) Système ouvert, non adiabatique avec travail:

- un système ouvert, entrée et sortie de matières autorisées.
- Un échange de chaleur à volume mesurée autorisé, et nous avons ici un piston qui nous fait voir l'échange de travail avec le milieu extérieur.
- **Un bon exemple de ce système : compresseur à piston, moteur diésel ou moteur essence.**

Chaleur et Travail

A travers la frontière de systèmes thermodynamiques, on peut avoir des échanges de matière mais aussi des échanges d'énergie

➤Les formes d'énergie échangée qui peuvent avoir lieu à la frontière d'un système thermodynamique

➤La convention de Douanier: convention universellement adoptée qui permet de faire des bilans pour ce qui est des échanges d'énergie.

➤Echange de chaleur .

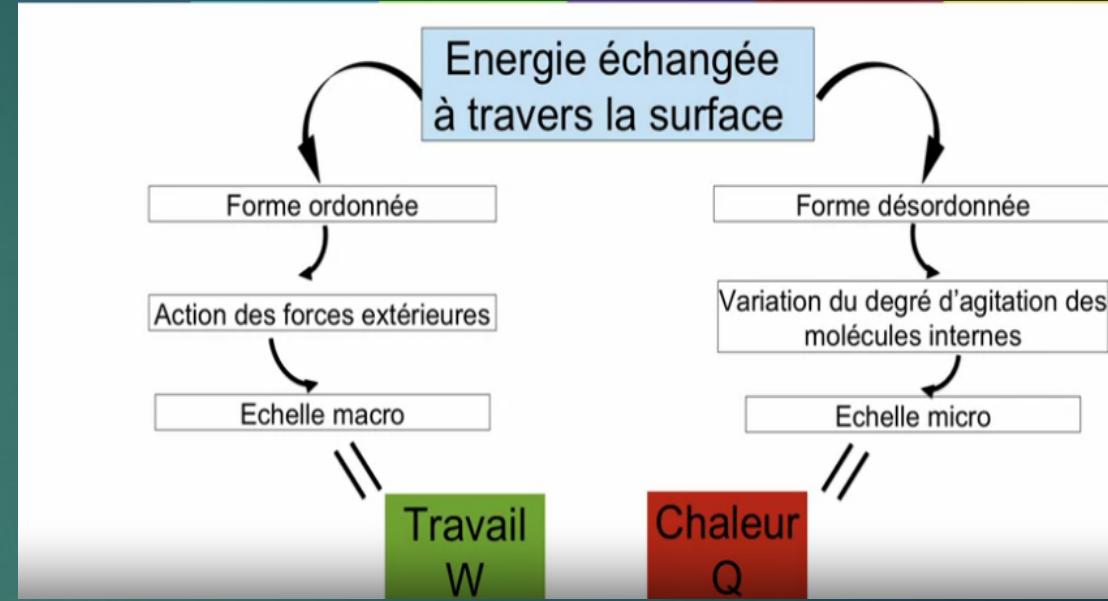
➤Echange de travail .

Chaleur et Travail

Les formes d'énergie échangées

Il existe 2 formes d'énergie différentes échangées entre le milieu extérieur et le système, et ceci à travers la surface du système:

- **une forme ordonnée d'énergie** qui est due à l'action des forces extérieures du système, on parlera surtout de l'action au niveau *macroscopique*: **Travail**
- **une forme désordonnée de l'énergie** qui provient de la variation du degré d'agitation des molécules internes au système. Cette forme simule des effets qui se déroulent au niveau *microscopique* : **Chaleur**

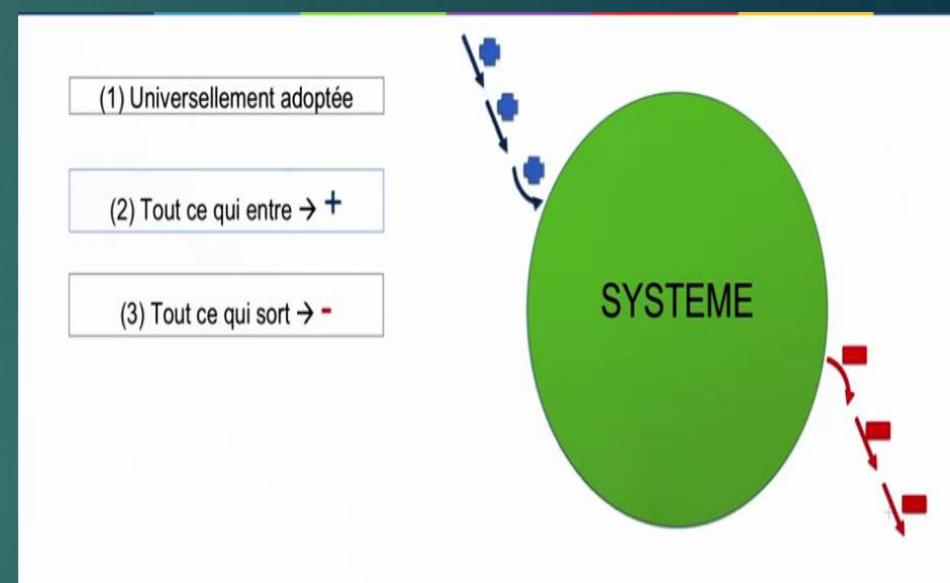


Rappel:
le système thermodynamique ne possède pas du travail,
le système thermodynamique ne possède pas de chaleur,
mais travail et chaleur sont des énergies qui naissent lorsqu'il y a une charge entre le système et le milieu extérieur.

Chaleur et Travail

La convention du douanier

- C'est convention universellement adoptée.
Lorsque nous avons un système, tout ce qui entre dans le système est compté positif, et tout ce qui en sort est compté négatif.
- Cette convention est appliquée pour tout système thermodynamique.
Donc, lorsqu'un échange d'énergie apportera de l'énergie dans le système, cette énergie sera comptée positive, mais quand c'est une énergie que le système cède, elle sera comptée négative.



Chaleur et Travail

Travail

■ Considérons une courbe d'origine A et d'extrémité B, et qui baigne dans un espace où règne un champ de force \vec{F} . Ce qui signifie qu'à chaque point de cette courbe, on peut définir une force \vec{F} ; \vec{F} dépend ainsi de la position sur la courbe.

■ Supposons maintenant que cette force effectue un déplacement élémentaire $d\vec{l}$; alors, par définition, le travail élémentaire développé par la force pour ce déplacement élémentaire est donné par **un produit scalaire**.

• Définition du travail

Travail élémentaire :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

Travail pour un déplacement fini :

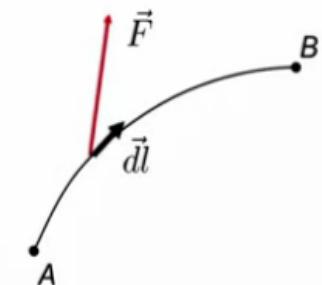
$$W = \int_{AB} \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

Cas de force dérivant d'un potentiel Φ : $\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}} \Phi$

$$\Rightarrow \delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = -\overrightarrow{\text{grad}} \Phi \cdot d\vec{l} = -d\Phi$$

$$\Rightarrow W = \int_{AB} -d\Phi = [-\Phi]_{\Phi_A}^{\Phi_B}$$

$$W = \Phi_A - \Phi_B$$

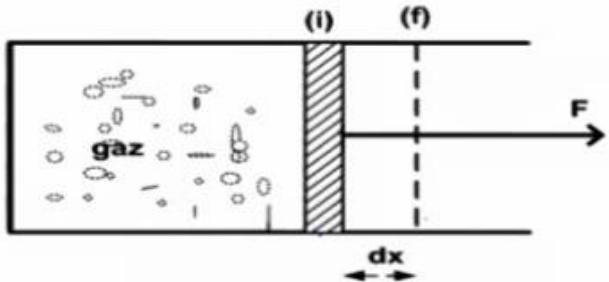


Chaleur et Travail

Travail effectué pendant la détente d'un gaz

- Soit un gaz qui est dans une enceinte fermée, et dont l'orifice est fermé à l'aide d'un piston, mobile.
Nous allons considérer que le volume de ce gaz varie grâce à l'action exercée sur le piston par un ouvrier, un technicien, un physicien, un manipulateur quelconque qui est une action extérieure.
- Le piston va partir d'un état initial, où il se trouve actuellement, à un état final f, effectuant un déplacement dx de l'état initial à l'état final.
On montre que, pour ce déplacement infinitésimal dx , le travail échangé entre le système et le gaz et le milieu extérieur qui est l'ouvrier est de la formule **$dW = -P_{ext} \cdot dV$** où P_{ext} est la pression exercée par l'ouvrier et dV est la variation du volume de notre système.

• Travail de détente de gaz



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

Chaleur et Travail

Travail effectué pendant la détente d'un gaz

Si l'on se place de l'autre côté du système, le travail est égal au travail résistant.

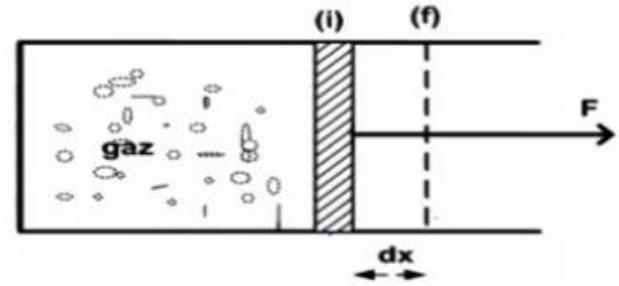
Donc, cette expression de travail se généralise que le système soit gazeux, qu'il soit linéaire, qu'il soit aussi phasique.

travail de l'ouvrier.

$$\begin{aligned} \int W &= \vec{F} \cdot \vec{dl} \\ &= F \hat{e}_x \cdot dx \hat{e}_x \\ &= F dx \\ P_{ext} &= \frac{F}{S} \rightarrow F = P_{ext} S. \\ \int W &= P_{ext} S \cdot dx \\ &= P_{ext} \cdot dV \\ \int W &= P_{ext} dV \end{aligned}$$

travail du système

- Travail de détente de gaz



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

Chaleur et Travail

Echange de travail

- Généralisation de l'expression du travail échangé : quelques applications

Déformation ou évolution	Travail élémentaire
Linéaire	$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl}$
Surface	$\delta W = A \, dS$
Fluide (Volume)	$\delta W = -P \, dV$
Angulaire (couple)	$\delta W = c \, d\theta$
Electrique (modification de la charge)	$\delta W = \Phi \, dq$
Magnétique (modification du moment)	$\delta W = B \, dM$

Chaleur et Travail

Echange de chaleur

le système ne possède pas de chaleur, ni de travail, donc chaleur et travail naissent lorsqu'il y a un échange entre le système et le milieu extérieur.

- **la chaleur**, c'est cette énergie qui est échangée entre le système et le milieu extérieur, à cause d'une différence de température entre les 2.
- **Cet échange de chaleur** se manifeste au niveau **microscopique** par l'agitation de l'énergie moléculaire, l'énergie cinétique des différentes molécules du corps le plus chaud.
- Lorsqu'un corps a une **agitation plus grande** et la température la plus importante, donc les molécules du corps le plus excité, du point de vue microscopique donc, transmettent leur énergie vers le corps le plus froid. Et ceci est une énergie échangée, donc, qu'on retrouve sous forme de chaleur.

Chaleur et Travail

Echange de chaleur

On distingue 2 sortes de chaleur.

❖ **Une chaleur sensible** qui se manifeste par la variation de température, et c'est le cas, par exemple, lorsque 1 gramme d'eau doit se refroidir et ce 1 gramme d'eau échange la chaleur avec le milieu extérieur. Et la température de ce gramme d'eau varie, là, nous avons **une chaleur sensible**. on la retrouve avec l'équation de la calorimétrie. (où m est la masse du système, et c sa capacité calorifique).

❖ **une chaleur latente:** Celle-là s'échange entre le système et le milieu extérieur sans variation de température et généralement, cela se manifeste par un changement d'état du système.
Un bon exemple, c'est un gramme de glace qui fond.

1 gramme de glace fond à par exemple 0 degré, qui est sa température de fusion, pendant la fusion, pendant tout le changement d'état la température reste constante, et le système change plutôt d'état, notamment d'un état solide à l'état liquide pour ce qui est du cas de la glace. Cet échange est représenté par l'expression dQ égale à $L dm$.(dm représente la quantité élémentaire de matière du système qui a changée d'état et L représente la chaleur, la chaleur massique du changement d'état.)

Chaleur et Travail

Echange de chaleur

- Typologie des chaleurs :

* Chaleur sensible :

Variation de T

Ex. : 1g d'eau qui se refroidit

$$\delta Q = mcdT$$

c en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

* Chaleur latente :

Changement d'état

Ex. : 1g de glace qui fond

$$\delta Q = Ldm$$

L en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

Etat du système thermodynamique

Variables d'Etat et Fonctions d'état

L'état d'un système thermodynamique est défini par ses propriétés physiques. Ces propriétés physiques sont modélisées par des variables. On les appelle des **variables d'état**.

L'ensemble des variables d'état caractérise complètement l'état d'un système thermodynamique. Cet ensemble de variables, on va le dénoter $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5\dots$

Le nombre de variables d'état qu'il faut pour déterminer la thermodynamique d'un système et la nature de ces variables d'état dépendront du système particulier qu'on désire décrire.

Pour décrire la thermodynamique d'un système, il faut aussi définir des fonctions qui dépendent de l'état du système. On appelle ces fonctions des **fonctions d'état**. Elles sont par conséquence fonctions des variables d'état du système.

Ces fonctions F seront donc des fonctions de X_1, X_2, X_3, X_4 et $X_5\dots$

Etat du système thermodynamique

Variables d'Etat et Fonctions d'état

Le premier type de grandeur qu'on va considérer ce sont les grandeurs extensives.

Une grandeur **extensive** est essentiellement une **grandeur additive**.

Pour rendre compte de cette additivité, on va considérer un système formé de 2 sous-systèmes : le sous-système 1, à gauche, et le sous-système 2, à droite.

La grandeur est dite extensive si sa valeur pour le système est égale à la somme de ses valeurs pour ces sous-systèmes, en l'occurrence le sous-système 1 et le sous-système 2.

- Grandeur extensive :
 - Grandeur additive (sous-systèmes 1 et 2)



- Exemples :
 - Masse : $M = M_1 + M_2$
 - Quantité de mouvement : $P = P_1 + P_2$
 - Moment cinétique : $L = L_1 + L_2$
 - Energie : $E = E_1 + E_2$

Etat du système thermodynamique

Variables d'Etat et Fonctions d'état

- Une **grandeur intensive** est une grandeur **qui n'est pas additive**, contrairement à la grandeur extensive.
- Une grandeur intensive est une grandeur conjuguée : elle est conjuguée à une grandeur extensive. Cette notion de conjugaison est une notion mathématique. . Pour rendre compte de cette intensivité, on va de nouveau considérer un système divisé en 2 sous-systèmes : le sous-système 1 et le sous-système 2. On va prendre quelques exemples.
 - On peut noter que le rapport de deux variables extensives est une variable intensive.

- Grandeur intensive :
 - Grandeur non additive (sous-systèmes 1 et 2)
 - Grandeur conjuguée (p.r. grandeur extensive)



- Exemples :
 - Vitesse : $v_1 = v_2 \Rightarrow v = v_1 = v_2$
 - Pression : $p_1 = p_2 \Rightarrow p = p_1 = p_2$
 - Température : $T_1 = T_2 \Rightarrow T = T_1 = T_2$

Etat du système thermodynamique

Variables d'Etat et Fonctions d'état

Une grandeur extensive réduite est définie comme le rapport d'une grandeur extensive par un autre type de grandeur, qui peut être soit le volume, soit la masse, soit la quantité de matière, qui se définit en mole. La mole est un nombre, c'est le nombre d'Avogadro .

Les grandeurs extensives réduites sont dénotées par des lettres minuscules pour les différencier des grandeurs extensives qui, elles, sont dénotées par des lettres majuscules.

- Grandeur extensive réduite (densitaire) :
Grandeur extensive divisée par
 - Volume : V
 - Masse : M
 - Quantité de matière (mole) : $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$
- Exemples :
 - Densité de matière : n
 - Densité de masse : m
 - Densité de quantité de mouvement : p
 - Densité de moment cinétique : ℓ
 - Densité d'énergie : e

Etat du système thermodynamique

Processus et changement d'état

Les processus thermodynamiques permettent d'obtenir un changement d'état du système.

La thermodynamique permet de quantifier les processus qui provoquent des changements d'état.

Un processus est essentiellement une interaction extérieure qui a pour effet de modifier l'état du système.

Il existe 2 types de processus : tout d'abord des processus d'ordre mécanique, ensuite des processus d'ordre thermique.

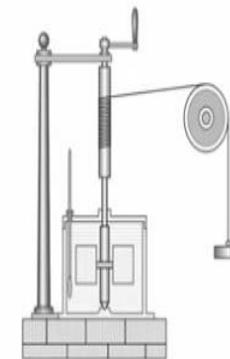
Considérons un exemple de processus mécanique.

Cet exemple c'est le calorimètre de Joule que vous avez ici, sur l'image de gauche.

- Processus :

Interaction extérieure \Rightarrow changement d'état

- Mécanique \Rightarrow changements d'état de nature mécanique et thermique
- Thermique \Rightarrow changements d'état de nature thermique et mécanique



Etat du système thermodynamique

Processus et changement d'état

Dans ce calorimètre il y a une capsule, dans la capsule il y a du liquide, et dans le liquide il y a un brasseur.

Le brasseur est entraîné par une masse d'entraînement, et l'entraînement de cette masse est le processus mécanique.

Le changement d'état de nature mécanique est le fait que le brasseur soit entraîné.

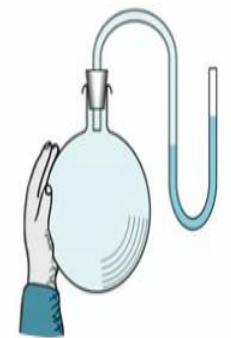
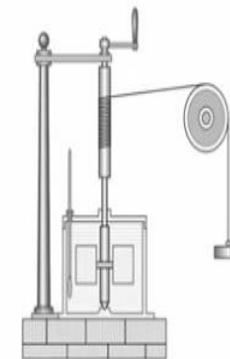
Si le brasseur est entraîné, dans le liquide, que le liquide est visqueux, il y aura des frottements, ces frottements vont générer de la dissipation, ce qui va faire augmenter la température du liquide.

Par conséquent, il y aura non seulement un changement d'état de nature mécanique, mais aussi un changement d'état de nature thermodynamique.

- Processus :

Interaction extérieure \Rightarrow changement d'état

- Mécanique \Rightarrow changements d'état de nature mécanique et thermique
- Thermique \Rightarrow changements d'état de nature thermique et mécanique



Etat du système thermodynamique

Processus et changement d'état

Le deuxième exemple de processus c'est un processus thermique, qui est illustré ici, à droite.

On a là un ballon, et dans le ballon on injecte un gaz, un gaz relativement froid. Dans le col de cygne de ce ballon, on va injecter un petit peu de liquide, puis on prend le ballon dans les mains.

Par contact thermique, le gaz, qui est initialement froid, va se réchauffer.

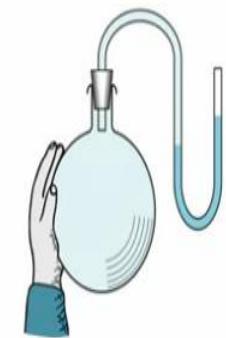
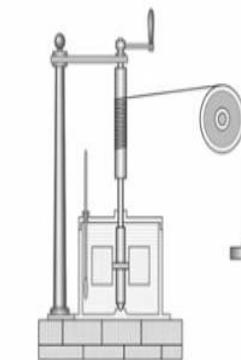
Donc, ce processus thermique de contact va générer un changement d'état de nature thermique.

Si le gaz se réchauffe, il se dilate. Par conséquent, il va pousser la colonne de liquide qui va remonter. Ceci va donc générer également un changement d'état.

- Processus :

Interaction extérieure ⇒ changement d'état

- Mécanique ⇒ changements d'état de nature mécanique et thermique
- Thermique ⇒ changements d'état de nature thermique et mécanique



Variables d'état et équation d'état

- ▶ Un système est dans **un état d'équilibre** si ces variables d'état gardent chacune une valeur **constante au cours du temps**. Deux systèmes sont en équilibre thermodynamique s'ils sont à la fois en équilibre mécanique (qui se traduit par l'égalité des pressions), thermique (qui se traduit par l'égalité des températures) et chimique (qui se traduit par l'égalité des potentiels chimiques).
- ▶ Dans un état d'équilibre, les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes, mais liées entre elles par des équations, qui sont dites équations d'état, elles sont du type $f(P,V,T) = 0$. L'exemple le plus connu est celui de **l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$** . Dans ce cas, il n'y a que deux variables indépendantes : $P = f(V, T)$ ou $V = f(P, T)$ ou $T = f(P, V)$.

Etat d'équilibre

- ▶ L'état d'équilibre d'un système est un état dans lequel aucune évolution ne tend plus à se produire spontanément.
- ▶ L'équilibre thermodynamique est atteint si les différentes parties du système sont à la même température.(Equilibre mécanique : la résultante des forces extérieures ou intérieures est nulle. Equilibre chimique : pas de réaction chimique à l'intérieur du système).
- ▶ Lorsqu'un système passe d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre sous l'action d'une influence extérieure, on dit que le système a subi une transformation.

Transformations d'un système

- ▶ Lorsqu'une ou plusieurs variables d'état d'un système sont modifiées, on dit que le système a subit **une transformation**. La succession des états par lequel passe un système entre un état d'équilibre initial et un état d'équilibre final est appelée transformation du système. Nous distinguons plusieurs types de transformation :
 - **Transformation isobare** : une transformation est dite isobare si elle s'effectue à pression constante.
 - **Transformation isochore** : une transformation est dite isochore si elle s'effectue à volume constant.
 - **Transformation isotherme** : une transformation est dite isotherme si elle s'effectue à température constante.

Transformations d'un système

- **Transformation adiabatique**: une transformation est dite adiabatique si au cours de la transformation il n'y a pas échange thermique avec le milieu extérieur.
- **Transformation quasi-statique**: une transformation est quasi-statique si elle est assez lente pour qu'on puisse considérer chaque état intermédiaire comme état d'équilibre thermodynamique. L'état instantané du système en évolution peut être défini au moyen de variables thermodynamiques macroscopiques parfaitement déterminées.

Transformations d'un système

-**Transformation irréversible**: une transformation irréversible n'évolue que dans un seul sens. Cette irréversibilité est due au fait que les états successifs par lesquels passe un système sont des états hors-équilibre. Les phénomènes de frottements solides ou visqueux et la non uniformité d'une ou plusieurs grandeurs intensives sont les causes de l'irréversibilité des transformations car ils entraînent une dissipation de l'énergie. La plupart des transformations naturelles sont irréversibles.

-**Transformation réversible**: une transformation est réversible si elle est constituée d'une succession d'états d'équilibre infiniment voisins, elle doit être donc quasi-statique et de plus aucune cause d'irréversibilité n'est présente (frottement, inélasticité, effet Joule..). Pour une transformation réversible, toute variation en sens inverse des paramètres d'état ramène le système dans son état antérieur.

La dissolution du sel dans l'eau et la diffusion d'un gaz dans une pièce sont des transformations irréversibles.

Transformations d'un système

Remarque : une transformation quasistatique n'est pas nécessairement réversible.

Exemple:

Introduisant goutte à goutte de l'encre dans l'eau d'un cristallisoir. Le mélange passe par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins. Cependant il est impossible de réaliser la transformation, elle est donc quasistatique mais non réversible.

Notion de température et principe zéro de la thermodynamique

- ▶ La température est une grandeur physique qui mesure l'agitation particulaire, elle est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne E_c d'une molécule de gaz.
- ▶ On définira la température du gaz parfait par la relation $E_c = \frac{3}{2} \times K \times T = \frac{1}{2} \times m \times V^2$ avec $K = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K. C'est à dire $T = f(V)$
- ▶ Si l'on met en contact deux corps de température différente, alors on constate une variation de certaines de leurs propriétés observables jusqu'à ce qu'un état d'équilibre appelé équilibre thermique soit atteint. On dira donc que deux corps ont la même température si aucune variation de leurs propriétés observables ne se produit lorsqu'ils sont mis en contact.
- ▶ En 1956, A. Sommerfeld annonça le principe zéro de la thermodynamique: « Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux ». C'est ce principe qui est à la base de la mesure de la température, puisque, chaque fois qu'un corps est en équilibre avec un thermomètre, sa température est indiquée par la graduation de ce dernier.

Notion de température et principe zéro de la thermodynamique

- ▶ On considère trois corps A, B et C, si A et B sont en équilibre thermique ainsi que B et C Alors A et C sont en équilibre thermique.
- ▶ Expérimentalement, on montre que deux corps de même substance de masses m_1 et m_2 se trouvent aux températures T_1 et T_2 atteignent au bout d'un certain temps lorsqu'ils sont en contact une température T' telle que :
- ▶
$$T' = \frac{m_1 \times T_1 + m_2 \times T_2}{m_1 + m_2}$$

Partie II: Premier Principe de la Thermodynamique

Le premier principe stipule que l'énergie est constante et indestructible : on la transforme d'une forme à une autre.

Le travail est un transfert associant une force à un déplacement.

La chaleur est un transfert chaotique, associé à un potentiel, la température.

Partie II: Premier Principe de la Thermodynamique

- ▶ L'objectif du premier principe de la thermodynamique est de définir une grandeur **extensive et conservative** appelée **énergie totale**, c'est-à-dire qui reste constante pour un système isolé.
- ▶ Le premier principe de la thermodynamique affirme simplement que « l'énergie se conserve toujours » : elle ne peut être ni créée ni détruite. Autrement dit, lorsqu'un objet reçoit un joule d'énergie, il peut soit l'emmager, soit le refournir à l'extérieur; mais en aucun cas il ne peut le détruire.

I. Notion d'énergie

1. Les formes d'énergie

- L'énergie cinétique est possédée par un corps du fait de sa vitesse.

$$E_c = \frac{1}{2} m C^2$$

où E_c est l'énergie cinétique (J),

m la masse du corps (kg),

et C la vitesse (m s^{-1}).

En thermodynamique, nous nous intéressons surtout aux variations d'énergie des Fluides dans les machines. L'énergie cinétique des gaz varie de façon négligeable dans les moteurs à pistons/cylindres ; mais elle joue le rôle principal au sein des turboréacteurs.

I. Notion d'énergie

1. Les formes d'énergie

□ L'énergie potentielle est stockée avec l'interaction entre deux objets liés par une force conservative. À l'échelle macroscopique, la forme la plus palpable est l'énergie potentielle d'altitude, issue du travail fourni à une masse contre son poids (c'est ce travail qui rend plus fatigante la montée d'escaliers que leur descente, par exemple).

$$E_p = m g z$$
$$e_p = \frac{E_p}{m} = g z$$

où g est l'accélération gravitationnelle (usuellement $9,81 \text{ m s}^{-2}$),
et z l'altitude par rapport au point de référence (m).

I. Notion d'énergie

1. Les formes d'énergie

En thermodynamique, nous allons nous concentrer sur trois formes d'énergie, identifiables à l'échelle macroscopique :

- L'énergie interne notée U , un concept que nous utilisons pour regrouper toute l'énergie cinétique et potentielle des molécules d'un corps. Elle représente la quantité totale d'énergie mécanique stockée à l'intérieur d'un objet;
- La chaleur notée Q , qui est un transfert représentant la transmission d'énergie cinétique de manière chaotique d'un corps vers un autre;
- Le travail noté W , qui est un transfert représentant la transmission d'énergie de manière cohérente d'un corps vers un autre.

I. Notion d'énergie

2. Energie interne

- ▶ On considère un système thermodynamique fermé.
- ▶ En mécanique on sait que dès qu'il y ait des forces de frottement, le système devient dissipatif c'est-à-dire que l'énergie mécanique n'est plus un invariant suite à l'apparition de l'énergie thermique microscopique.

Exemple: dissipation de l'énergie cinétique des électrons par l'effet Joule.

- ▶ En thermodynamique on peut définir l'énergie totale du système qui est une grandeur beaucoup plus générale que celle définie en mécanique.

Energie totale du système = Somme des Energies cinétiques et potentielles intérieures et extérieures.

$$E = E_i + E_e$$

$$E = (E_{ci} + E_{pi}) + (E_{ce} + E_{pe})$$

I. Notion d'énergie

2. Energie interne

Avec:

Eci: Energie cinétique d'agitation moléculaire.

Epi: Energie potentielle d'interaction moléculaire.

Ece: Energie cinétique liée aux forces extérieures

Epe: énergie potentille liée aux les forces extérieures

$$Ece+Epe=Ee \text{ (Energie mécanique).}$$

I. Notion d'énergie

2. Energie interne

On s'intéresse à l'énergie interne : $U = E_i = Ec_i + Ep_i$

- ▶ U est définie par les variables d'état (P,V,T...).
- ▶ U est une fonction d'état : elle ne dépend que de l'état d'équilibre du système, sa variation ne dépend pas du chemin suivi .
- ▶ U est une grandeur extensive.

Remarque : Lorsqu'on comprime un gaz par voie adiabatique , le travail fourni est stocké par le gaz sous forme d'énergie interne et au cours d'une détente , le gaz restituera cette énergie.

Enoncé du premier principe de la thermodynamique

► A tout système thermodynamique fermé (S) est associé une fonction d'état extensive et conservative appelée énergie totale notée E telle qu'au cours d'une transformation, sa variation est égale à l'énergie échangée par le système avec le milieu extérieur sous forme de travail et de chaleur, soit donc :

$$\Delta E = Q + W$$

C'est le principe de Conservation

Enoncé du premier principe de la thermodynamique

$$\Delta E = \text{Echangée} = Q + W = \Delta U + \Delta E_m$$

L'énergie totale s'écrit sous la forme : $E = E_m + U$

Où E_m est l'énergie mécanique macroscopique et U est l'énergie interne du système.

- Si le système est au repos ($\Delta E_m = 0$), le premier principe de la thermodynamique se réduit à :

$$\Delta U = Q + W$$

Enoncé du premier principe de la thermodynamique

- ▶ Par convention les valeurs algébriques de W et Q sont définies en comptant positif ce qui est reçu par le système et négatif ce qui est fourni par le système.
- ▶ U ne dépend que des états initial et final donc dU est différentielle totale exacte.

Enoncé du premier principe de la thermodynamique

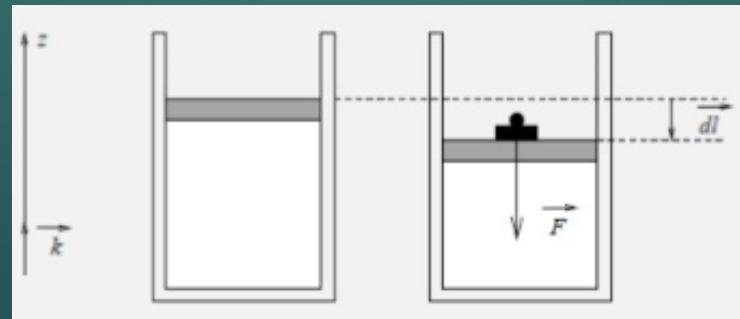
- $\Delta U = Q + W$ ne dépend pas du chemin suivi puisque l'énergie interne est une fonction d'état mais Q et W individuellement dépendent chacune du chemin suivi.
- Pour une transformation élémentaire entre deux états d'équilibre infiniment voisins, le premier principe s'écrit: $dU=\partial W + \partial Q$
 ∂W et ∂Q représentent des quantités élémentaires de transfert thermique

1^{er} principe de la thermodynamique :Transfert d'énergie par travaux (Travail des forces de pression)

- ▶ Le travail est un transfert d'énergie. Un objet fournit un travail (et perd ainsi de l'énergie) lorsqu'il exerce une force \vec{F} le long d'un déplacement(dl).

$$\partial W = \vec{F} \vec{dl}$$

- ▶ Concernant les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur, nous allons adopter la convention suivante : Une énergie reçue par le système (donc gagnée) sera comptée positivement tandis qu'elle sera comptée négativement si elle est cédée par le système (donc perdue).
- ▶ Soit un gaz placé dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement. Lorsqu'on place une masse sur le piston, cette dernière exerce une force F sur le système.



1^{er} principe de la thermodynamique :Transfert d'énergie par travaux (Travail des forces de pression)

- ▶ Le travail élémentaire développé par la force extérieure F pour un déplacement dl s'écrit : $\partial W = \overrightarrow{F_{ext}} \cdot \overrightarrow{dl}$
- ▶ La résultante F des forces appliquées à la surface S du piston est :
$$\overrightarrow{F_{ext}} = P_{ext} S \vec{K}$$
- ▶ Où P_{ext} est la pression extérieure exercée sur le gaz. Le travail élémentaire développé par la force est alors : $\partial W = P_{ext} S \vec{K} \cdot \overrightarrow{dl}$

1^{er} principe de la thermodynamique :Transfert d'énergie par travaux (Travail des forces de pression)

- ▶ Le volume de gaz varie de $dV = -S dl$
- ▶ L'expression générale du travail élémentaire des forces de pression échangée par le système est donc : $\partial W_{sys} = -P_{ext} dV$
- ▶ Ainsi :
 - Si $dV > 0$, alors : $\partial W_{syst} < 0$ le système cède du travail au milieu extérieur.
 - Si $dV < 0$, alors : $\partial W_{syst} > 0$ le système reçoit du travail du milieu extérieur.
 - Si $dV = 0$, alors : $\partial W_{syst} = 0$ le système n'échange pas de travail (mécanique) avec le milieu extérieur.

1^{er} principe de la thermodynamique :Transfert d'énergie par travaux (Travail des forces de pression)

- ▶ Si la transformation est réversible ou quasi statique, c'est adire le système passe d'un état à un autre par une succession d'états intermédiaires très proches de l'équilibre, la pression du gaz P_{int} est infiniment voisine de la pression extérieure P_{ext} , on peut écrire : $\partial W_{sys} = -P_{int}dV$
- ▶ Si la transformation est irréversible on n'a pas d'équilibre et $P_{int} \neq P_{ext}$ et $\partial W_{sys} = -P_{ext}dV$
- ▶ Pour une transformation finie et réversible faisant passer le gaz d'un état initial (V_1) à un état final (V_2), le travail total est donné par $W_{sys} = -\int_{V_I}^{V_F} P_{int}dV$

1^{er} principe de la thermodynamique :Transfert d'énergie par travaux (Travail des forces de pression)

► Travail de force de pression de quelques transformations usuelles

□ Transformation **isochore** ($V=cte$) : $dV = 0$ et le travail est nul ($W = 0$).

□ Transformation **isobare** ($P = P_0 = cte$): $W = - \int_{V1}^{V2} P dV = -P_0(V2 - V1)$

✓ Cas réversible ($P_{int} = cte$), $W = -P_{int}(V2 - V1)$

Gaz parfait ($P_{int}V = nRT$), $W = -nR(T2 - T1)$

✓ Cas irréversible ($P_{ext} = cte$), $W = -P_{ext}(V2 - V1)$

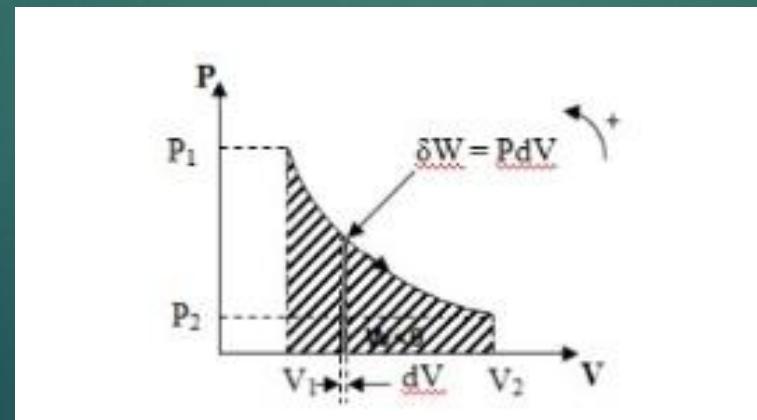
□ Transformation **isotherme** ($T = cte$) : $W = - \int P(T, V) dV$

Si on a un GP et une transformation réversible : $\partial W = -P_{int}dV$ et $P_{int}dV = nRT_0 = cte$

$$P_{int} = \frac{nRT_0}{V}, \partial W = -nRT \frac{dV}{V}, W = -nRT_0 \log \frac{V2}{V1}$$

1^{er} principe de la thermodynamique :Transfert d'énergie par travaux (Travail des forces de pression)

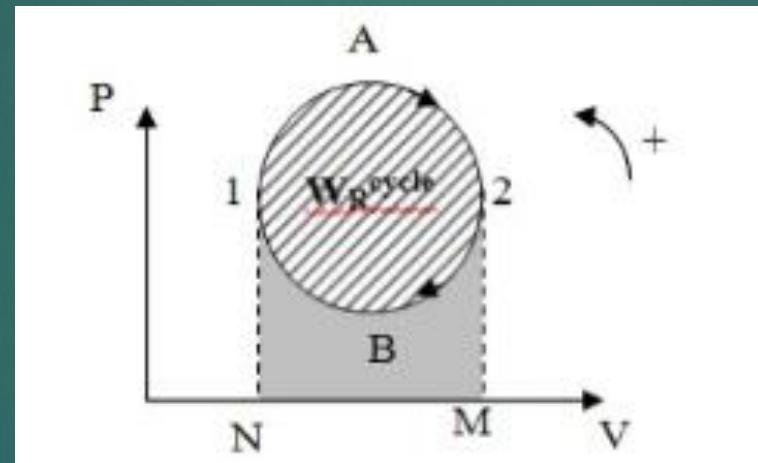
- ▶ Dans le cas d'une transformation réversible, à chaque instant on a un équilibre thermodynamique entre le système et le milieu extérieur d'où $P_{ext} = P$ pression du gaz, le travail s'écrit alors : $W = - \int P dV$
- ▶ Dans le diagramme de Clapeyron (pour chaque valeur de la température, on représente la valeur que prend la pression en fonction du volume du système), le travail représente la surface de la courbe représentant la pression en fonction du volume.



1^{er} principe de la thermodynamique :Transfert d'énergie par travaux (Travail des forces de pression)

Son signe obéit à la règle des signes conventionnels :

Positif, si le sens d'orientation de la surface hachurée est trigonométrique et négatif, dans le sens contraire.
Dans le cas d'une transformation réversible cyclique, on a d'après la figure ci-dessous:



W_R^{cycle} est mesuré par la surface intérieure représentant cycle dans le diagramme de Clapeyron (P,V) avec :

- $W_R^{cycle} > 0$ si le sens de parcours du cycle est « positif ». Le cycle est dit récepteur.
- $W_R^{cycle} < 0$ si le sens de parcours du cycle est « négatif ». Le cycle est dit moteur.

Enoncé du premier principe de la thermodynamique

- Lorsqu'un système est isolé, son évolution se fait alors sans échanges ni de travail ni de la chaleur. La variation de son énergie interne est nulle : $\Delta U_{isolée} = 0$
- Lorsqu'un système fermé est siège d'une transformation adiabatique($Q=0$), la variation de son énergie interne est égale au travail échangé: $\Delta U_{ad} = W_{ad}$.(W est une fonction d'état)
- Lorsqu'un système fermé est siège d'une transformation isochore, la variation de son énergie interne est égale à la chaleur échangée: $\Delta U_v = Q_v$ (Q est une fonction d'état)

Enoncé du premier principe de la thermodynamique

- Pour une masse gazeuse, l'équation d'état de l'énergie interne est exprimée en fonction des variables indépendantes : $U(P, V)$; $U(V, T)$ ou $U(P, T)$.

Pour une variation infinitésimale la différentielle de l'énergie interne s'écrit :

□ $dU = \left\{ \frac{\partial U}{\partial P} \right\} dP + \left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \right\} dV$

□ $dU = \left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \right\} dV + \left\{ \frac{\partial U}{\partial T} \right\} dT$

□ $dU = \left\{ \frac{\partial U}{\partial P} \right\} dP + \left\{ \frac{\partial U}{\partial T} \right\} dT$

Enoncé du premier principe de la thermodynamique

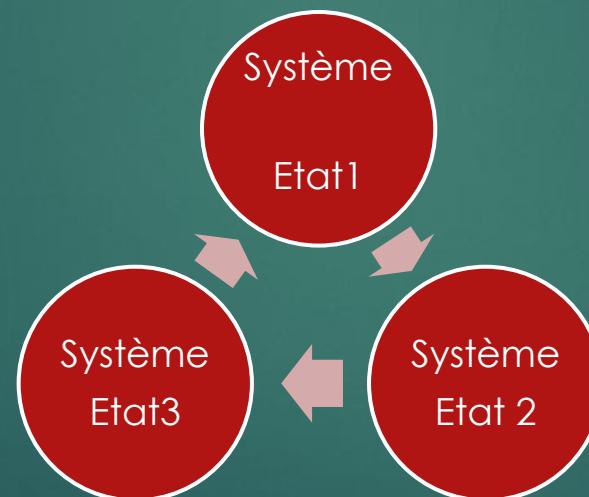
Si on considère **un cycle thermodynamique fermé** (le système effectue un certain nombre de transformations en retournant à son état d'équilibre initial) on obtient : $W+Q=0$

L'énergie se conserve, elle ne peut ni être créée ni être détruite. Le premier principe n'est que l'expression du principe de la conservation de l'énergie. Le travail et la chaleur sont alors de même nature, et on parle alors de principe d'équivalence.

Enoncé du premier principe de la thermodynamique

Principe de l'équivalence

- Lorsqu'un système effectue un certain nombre de transformations en retournant à l'état initial.



Enoncé du premier principe de la thermodynamique

Principe de l'équivalence

On dit que le système subit un cycle de transformations. Au cours d'un cycle le système peut échanger du travail et de la chaleur, la somme algébrique des quantités de chaleur et de travail échangés est nulle. $\Delta U = W + Q = 0$

La fonction enthalpie H-Transfert Thermique

- ▶ On détermine le transfert thermique en utilisant le premier principe appliqué à un système fermé et au repos.

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

Pour une transformation isochore $W=0$ et $\Delta U = Q$

Pour une transformation isobare $W = -P\Delta V$ et $\Delta U = Q - P\Delta V$ d'où

$$Q = \Delta U + P\Delta V.$$

La fonction enthalpie H-Transfert Thermique

- ▶ Les processus à pression constante sont nombreux en particulier les transformations faites à la pression atmosphérique.
- ▶ Pour faciliter l'étude de ces transformations on définit une nouvelle grandeur énergétique appelée enthalpie et notée H telle que

$$H = U + PV$$

La fonction enthalpie H-Transfert Thermique

H est une fonction d'état (s'exprime en Joules ou en calories, 1cal=4,18J).

H est une fonction d'état : elle ne dépend pas que des états extrêmes et non du chemin suivi.

Pour un système fermé, l'expression différentielle de l'enthalpie s'écrit :

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Avec

$$dU = \delta Q - PdV$$

Soit:

$$dH = \delta Q + VdP$$

La fonction enthalpie H-Transfert Thermique

- ▶ Pour un fluide homogène, la commodité dans le calcul veut qu'on utilise la température et la pression comme variables thermodynamiques indépendantes pour exprimer la fonction enthalpie d'un fluide homogène : $H = H(T, P)$. Sa différentielle est donc:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right) dP = \delta Q + VdP$$

La fonction enthalpie H-Transfert Thermique

Pour une transformation isobare

$$dH = \delta Q_p \quad \text{et} \quad \Delta H = Q_p$$

Remarque :

Une transformation est dite adiabatique si $Q=0$, donc les transferts thermiques sont bloqués par les parois athermes(adiabatiques)

Coefficients calorimétriques

L'état thermodynamique est complétement défini par la connaissance des grandeurs P,V et T. Or et en se basant sur l'équation d'état d'un système seulement 2 variables indépendantes suffisent (P,V),(T,P), ou (V,T). A partir des expressions de la différentielle de l'énergie interne, on déduit les deux expressions équivalentes suivantes de la quantité élémentaire de chaleur échangée entre un fluide homogène et le milieu extérieur:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.1/ Coefficients C_V , C_{nV} , C_{mV} et ℓ

- ▶ La capacité calorifique à volume constant C_V d'un fluide homogène est définie:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

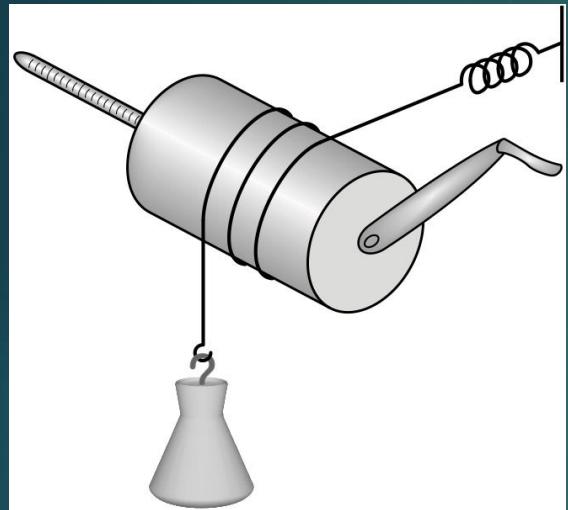
Elle représente la chaleur échangée par le fluide pour faire varier, à volume constant, sa température d'une unité. Son unité de mesure dans le système international est donc le Joule par Kelvin (J.K-1).

La quantité de chaleur échangée à volume constant devient

$$\delta Q = C_V dT$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.1/ Coefficients C_V , C_{nV} , C_{mV} et ℓ



Dans une expérience d'auditoire, une masse M est retenue par une tresse de cuivre faisant plusieurs fois le tour d'un cylindre de cuivre contenant de l'eau. Cette masse est choisie de sorte que l'extrémité du fil accrochée au ressort ne subisse pratiquement aucune tension quand l'opérateur tourne la manivelle.

Cela signifie que la force résultante du frottement sec F_{fr} qui s'exerce sur toute la surface du tambour est égale au poids Mg . Le rayon du tambour est R_0 . On suppose qu'en tout temps la température T est la même dans le système constitué de la tresse de cuivre, du tambour et de l'eau. On suppose également que le système est adiabatiquement fermé. La variation d'énergie interne est de la forme $\Delta U = CV\Delta T$ où CV s'appelle la chaleur spécifique.

VI. Coefficients calorimétriques

VI.1/ Coefficients C_v , C_{nV} , C_{mV} et ℓ

On définit aussi :

- La capacité calorifique molaire à volume constant C_{nV} est le rapport entre C_v et le nombre total de moles n de fluide

$$C_{nV} = \frac{C_v}{n} \text{ (L'unité de mesure de } C_{nV} \text{ est le J.K-1. mole-1).}$$

- La chaleur massique à volume constant C_{mV} est le rapport entre C_v et la masse totale de m de fluide

$$C_{mV} = \frac{C_v}{m}, \text{ (L'unité de mesure est le J.K-1 .Kg-1)}$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.1/ Coefficients C_V , C_{nV} , C_{mV} et ℓ

- La chaleur latente de dilatation ℓ est définie telle que :

$$\ell = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$$

Elle représente la chaleur échangée par le fluide pour faire varier, à température constante, son volume d'une unité. Son unité de mesure dans le système international est le Pascal (Pa).

VI. Coefficients calorimétriques

VI.1/ Coefficients C_V , C_{nV} , C_{mV} et ℓ

- ▶ La quantité de chaleur échangée à température constante s'écrit alors: $\delta Q_T = \ell dV$
- ▶ L'expression différentielle de la chaleur en fonction de CV et ℓ est par conséquent :

$$\delta Q = C_v dT + \ell dV$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.2/ coefficients CP, CnP, CmP et h

- ▶ La capacité calorifique à pression constante Cp d'un fluide homogène est définie:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- ▶ Elle représente la chaleur échangée par le fluide pour faire varier, à pression constante, sa température d'une unité. Son unité de mesure dans le système international est donc le Joule par Kelvin (J.K-1)
- ▶ La quantité de chaleur échangée à pression constante devient

$$\delta Q_p = C_p dT$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.2/ coefficients CP, CnP, CmP et h

- On définit aussi :
 - La capacité calorifique molaire à pression constante C_{np} :

$$C_{np} = \frac{C_p}{n}$$

(L'unité de mesure de C_{np} dans le système international est le J.K-1.mol-1.)

- La capacité calorifique massique à pression constante

$$C_{mp} = \frac{C_p}{m}$$

(L'unité de mesure de CmP dans le système international est le J.K-1 .Kg-1).

VI. Coefficients calorimétriques

VI.2/ coefficients CP, CnP, CmP et h

- ▶ La chaleur latente d'augmentation de pression est définie telle que :

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

Elle représente la chaleur échangée par le fluide pour faire varier, à température constante, sa pression d'une unité. Son unité de mesure dans le système international est le mètre cube (m^3).

L'expression différentielle de la chaleur en fonction de CP et h est donc :

$$\delta Q = C_p dT + h dP$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.3. coefficients μ et λ

- ▶ La quantité élémentaire de chaleur échangée entre un fluide homogène et le milieu extérieur s'écrit, d'une part :
 - A volume constant, l'expression de la quantité de chaleur devient :

$$\delta Q_v = C_v dT$$

Or, pour un fluide homogène dans une transformation à volume constant :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP$$

$$\delta Q_v = C_v dT = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.3. coefficients μ et λ

► En posant :

$$\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

L'expression de la quantité de chaleur devient : $\delta Q_V = \lambda dP$

λ représente alors la chaleur réversiblement échangée par le fluide homogène pour faire varier, à volume constant, sa pression d'une unité. Dans le système international, son unité de mesure est le mètre cube (m^3).

VI. Coefficients calorimétriques

VI.3. coefficients μ et λ

D'autre part :

- A pression constante, l'expression de la quantité de chaleur devient :

$$\delta Q_P = C_P dT = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

En posant $\mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.3. coefficients μ et λ

L'expression différentielle de la chaleur en fonction de μ et λ est donc :

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

Les variations infinitésimales de l'énergie interne et de l'enthalpie deviennent alors :

$$dU = (\ell - P)dV + C_VdT$$

$$dH = (h + V)dp + C_pdT$$

Exercice d'application

- ▶ Les coefficients calorimétriques qui apparaissent dans les trois expressions de δQ ne sont pas indépendantes. En tenant compte que pour un système thermoélastique $T=f(P,V)$ exprimer les coefficients calorimétriques h , I , λ et μ en fonction des coefficients C_p et/ ou C_v

VI. Coefficients calorimétriques

VI.3. coefficients μ et λ

L'expression de la quantité de chaleur devient

$$\delta Q_p = \mu dV$$

μ représente alors la chaleur échangée par le fluide homogène pour faire varier, à pression constante, son volume d'une unité. Dans le système international, son unité de mesure est le Pascal.

VI. Coefficients calorimétriques

VI.4. Relation entre les coefficients calorimétriques :

1. Transformation isochore

Pour une variation élémentaire de la température (dT), le fluide passe de l'état initial (P, V, T) à l'état final ($P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT, V, T + dT$), les relations précédentes relatives à la variation élémentaire de chaleur s'écrivent :

$$(\delta Q)_V = C_V dT \quad (1)$$

$$(\delta Q)_V = C_p dT + h \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \quad (2)$$

$$(\delta Q)_V = \lambda \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \quad (3)$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.4. Relation entre les coefficients calorimétriques :

1. Transformation isochore

- Nous montrons qu'une égalisation entre les relations (1) et (3) donne

$$\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

- Par contre une égalité entre les relations (1) et (2) conduit à :

$$h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.4. Relation entre les coefficients calorimétriques :

2. Transformation isobare

Procédons à un échauffement du fluide à pression constante. Pour une élévation de température dT , le fluide passe alors de l'état (P, V, T) à l'état final $(P, V + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P dT, T + dT)$, nous aurons :

$$(\delta Q)_P = C_p dT \quad (4)$$

$$(\delta Q)_P = C_v dT + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (5)$$

$$(\delta Q)_P = \mu \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (6)$$

VI. Coefficients calorimétriques

VI.4. Relation entre les coefficients calorimétriques :

2. Transformation isobare

Une égalité entre (4) et (5) donne :

$$\mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

□ Alors que (5) = (6) permet de déduire :

$$\epsilon = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

VI. Coefficients Thermoélastiques

- Pour tout système une variation ou une diminution isobare($P=cte$) de la température entraîne une variation de volume.
- De la même façon, une élévation isochore($V=cte$) de la température est accompagnée d'une augmentation de pression.
- Enfin une augmentation isotherme ($T=cte$) de la pression provoque une diminution de volume.

VI. Coefficients Thermoélastiques

□ Dans ce cadre, on définit trois coefficients thermoélastiques:

- Coefficient de dilatation isobare

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0$$

- Coefficient d'augmentation de pression isochoore

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V > 0$$

- Coefficient de compressibilité isotherme:

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$$

VI. Coefficients Thermoélastiques

Signe (-) a été introduit de telle sorte que $\chi_T > 0$, en effet, $\Delta P > 0$, $\Delta V < 0$ et $\chi_T > 0$

Remarques:

$$\alpha = \beta \chi_T P$$

On note γ le rapport de la capacité calorifique à pression constante sur la capacité calorifique à volume constant

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Applications

► Application 1

Etablir l'expression des coefficients thermoélastiques dans le cas d'un système physique constitué par n moles de gaz parfait.

Solutions

► Application 1

Pour un gaz parfait on a

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{-nRT}{p^2} \right) = -\frac{1}{V} \left(\frac{-PV}{p^2} \right) = \frac{1}{P}$$

$$\alpha = \beta = 1/T \text{ et } \chi_T = 1/P$$

Applications

► Application 2

Un cylindre de longueur l égale à 1m , muni d'un piston pouvant se déplacer sans frottement et dont la section A vaut $0,1\text{m}^2$, contient un gaz parfait à 25°C et sous une pression P_0 égale à la pression environnante P_e de 1bar. On comprime ce gaz jusqu'à une pression finale P_1 de 100bar en exerçant sur le système une force mécanique de module F .

1. Calculer pour une transformation iso température réalisée avec une pression extérieure P_{ext} constante et pour laquelle l'état finale est un état d'équilibre , la valeur du module F de la force mécanique constante appliquée sur la face externe du piston et celle du travail $W_{P, irr}$ échangé par le système avec l'extérieur.
2. Calculer pour une transformation isotherme la valeur de $W_{P,r}$ échangé par le système avec le milieu extérieur.

Note: Iso température: implique l'irréversibilité de la transformation

Applications

► Application 3

Une mole de gaz parfait monoatomique initialement à 300K (T₀) et 1bar (P₀) est amenée réversiblement à la pression de 1,2 bar(P₁) et à la température de 305K(T₁) selon les deux chemins suivants:

- Transformation isobare suivie d'une transformation isochore.
- Transformation isochore suivie d'une transformation isobare.

Calculer, pour chaque chemin, les paramètres d'état de ce gaz au point intermédiaire, puis le travail total et la chaleur totale échangés pour ce gaz avec l'extérieur.

Données Cv= (3/2)R et Cp= (5/2)R

Applications

► Application 4

Un cylindre horizontal est muni d'un piston qui peut se déplacer sans frottement. Les parois du cylindre et le piston sont parfaitement isolants. Initialement le cylindre contient 10 litres de gaz parfait diatomique($C_p=7/2R$)en équilibre mécanique et thermique avec le milieu ambiant. Ce dernier est à la température constante $T_e=300K$ et la pression constante P_e de 1bar. A l'aide d'une résistance placée dans le cylindre on chauffe lentement le gaz jusqu'à la température T_1 de 400K.

Calculer la chaleur apportée par la résistance

Données $C_v = (3/2)R$ et $C_p = (5/2)R$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

- La matière peut, suivant les conditions de pression et de température, exister dans trois états :
- ❖ **Etat solide** : il s'agit d'un état compact où la distance intermoléculaire est faible et fixe, les forces d'interaction entre les particules qui constituent le solide sont importantes ce qui assure une grande cohésion.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

Etat liquide : il s'agit d'un état compact mais désordonné, les forces d'interactions sont encore importantes, mais, les liquides n'ont pas une forme propre, elles prennent la forme du récipient qui les contient.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

Etat gazeux : il s'agit d'un état dispersé et désordonné. Les forces d'interaction sont faibles. Les particules constituant un gaz sont alors presque libres, et, sous l'effet de la température elles se déplacent de façon aléatoire (agitation thermique). Elles peuvent donc diffuser et le gaz occupe tout le volume qui lui est offert.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.1. Modèle du gaz parfait

A.1.1/ Hypothèses

Le gaz parfait est le modèle le plus simple que l'on puisse imaginer pour représenter le comportement d'un gaz. De point de vue microscopique le gaz parfait satisfait aux conditions suivantes :

- ▶ Particules ponctuelles : La dimension d'une particule d'un gaz parfait est négligeable devant la distance moyenne entre deux particules. Un gaz réel suffisamment dilué se comporte comme un gaz parfait.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.1. Modèle du gaz parfait

A.1.1/ Hypothèses

- Les forces d'interaction à distance entre les molécules de gaz sont nulles ce qui signifie que ces molécules se comportent indépendamment les unes des autres.

Ainsi un gaz parfait est un gaz de faible densité et soumis à une faible pression.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.1. Modèle du gaz parfait

A.1.1/ Hypothèses

Plusieurs lois ont été formulées afin de décrire le comportement des gaz. Ces lois établissent des relations entre la pression, la température, le volume et la quantité d'un gaz (masse ou nombre de moles).

Loi de Boyle – Mariotte

À une température constante(transformation isotherme), le produit de la pression et le volume d'une quantité de gaz parfait reste constant. Lorsque la pression augmente, les molécules se rapprochent les unes des autres.

$$PV = cte$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.1. Modèle du gaz parfait

A.1.1/ Hypothèses

Première loi de Charles et Gay-Lussac

Cette loi concerne la variation du volume d'une masse de gaz en fonction de la température, lorsque la pression et le nombre de moles restent constants. Lorsque la température augmente sous une pression constante, les molécules s'éloignent les unes des autres, donc le volume augmente.

$$\frac{V}{T} = \text{cte}$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.1. Modèle du gaz parfait

A.1.1/ Hypothèses

Deuxième loi de Charles et Gay-Lussac

Elle étudie la variation de pression d'une masse de gaz en fonction de la température, lorsque le volume et le nombre de moles restent constants. Si on augmente la température la pression augmente et inversement.

$$\frac{P}{T} = \text{cte}$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.1. Modèle des gaz parfaits

A.1.2/ Equation d'état des gaz parfaits

Loi d'Avogadro

Des volumes égaux de gaz parfaits, à la même température et à la même pression contient le même nombre de moles. Les gaz qui obéissent aux lois précédentes sont dit parfaits. La combinaison de ces lois donne l'équation suivante, appelée équation d'état des gaz parfaits:

$$PV = nRT = NkT = mrT$$

Avec

- n est le nombre de moles
- R = $8.3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0.08206 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 1.9872 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits
- N est le nombre de molécules ($N=n \cdot N_{\text{Avogadro}}$ or $N_{\text{Avogadro}}=6,02 \cdot 10^{23}$)
- k = $1.380622 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ est la constante de Boltzmann ($k=R/N_{\text{Avogadro}}$)
- m est la masse molaire (en Kg. Mol $^{-1}$)

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

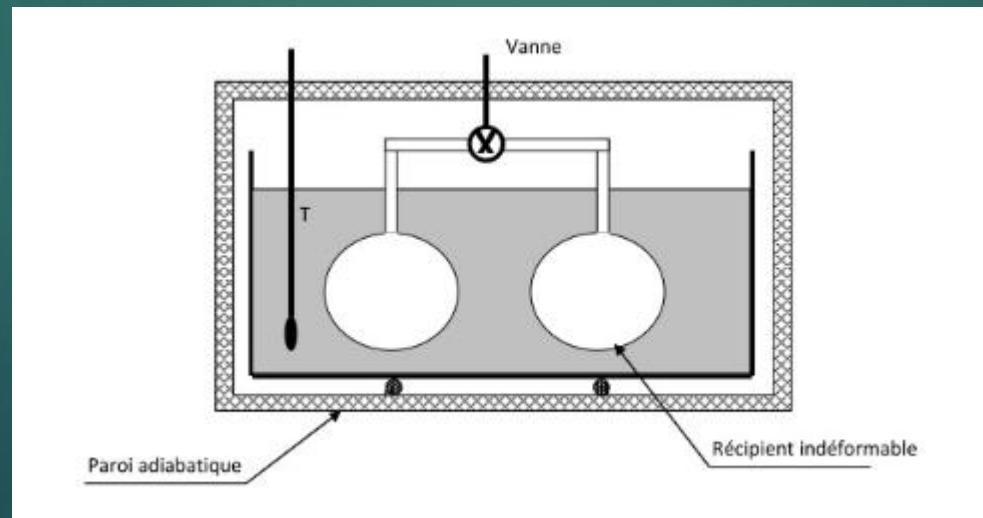
A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.1/ Détente de Joule-Gay-Lussac pour un gaz parfait

(détente adiabatique dans le vide= détente isotherme irréversible)

On considère les deux récipients à parois rigides reliés par un tube de communication fermé par un robinet.

A l'état initial le volume du récipient A est rempli du gaz à étudier et le volume du récipient B est vide.



Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.1/ Détente de Joule-Gay-Lussac pour un gaz parfait

On ouvre le robinet et on attend l'établissement de l'équilibre.

Le gaz se répartit dans A et B et on constate que la température T ne varie pas et reste égale à sa valeur initiale une fois le nouvel équilibre atteint.

Pour le système A + B on a une transformation irréversible avec aucun échange avec l'extérieur $W = 0$, car les récipients sont indéformables, et $Q = 0$, sinon T aurait changé, donc $\Delta U = 0$.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.1/ Détente de Joule-Gay-Lussac pour un gaz parfait

L'énergie interne du gaz n'a pas varié : $U_f = U_i$

Pour le gaz T n'a pas changé mais V a changé (passage de V_A à $V_A + V_B$) donc, puisque U n'a pas changé, cela veut dire que U ne dépend pas de V ($(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$).

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.1/ Détente de Joule-Gay-Lussac pour un gaz parfait

L'expérience de Joule montre que pour un gaz parfait l'énergie interne n'est fonction que de la température $U=U(T)$.

$$dU = C_v dT + (\ell - p) dV \Rightarrow \begin{cases} \ell - p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \\ C_v = \left(\frac{\text{cte}}{\text{cte}} \right) = \frac{dU}{dT} = C^{\text{ste}} \end{cases}$$

En conclusion pour un gaz parfait on a :

$$\ell = P \text{ et } dU = C_v dT$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.1/ Détente de Joule-Gay-Lussac pour un gaz parfait

En conclusion pour un gaz parfait on a :

$$\ell = P \text{ et } dU = C_v dT$$

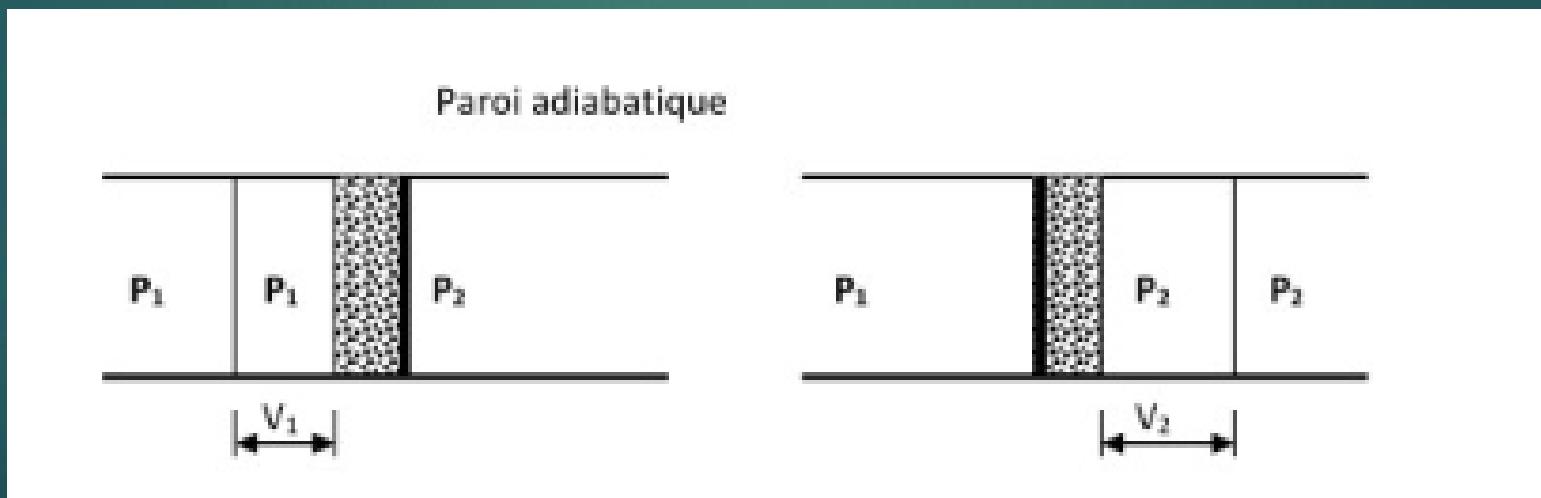
Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.2/ Détente de Joule-Kelvin (détente irréversible adiabatique)

Une détente de joule-Kelvin est une détente irréversible à travers un milieu poreux (verre fritté, ...).



Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.2/ Détente de Joule-Kelvin ((détente irréversible adiabatique)

Ce dispositif est fréquemment utilisé comme dernier étage pour la liquéfaction de certains gaz. Le gaz est introduit dans la partie gauche de la conduite sous la pression P_1 . Il ressort dans la partie droite sous la pression P_2 .

Le reste du gaz, à droite et à gauche, fixe la pression et agit comme deux pistons qui se déplaceraient au cours de la transformation.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.2/ Détente de Joule-Kelvin ((détente irréversible adiabatique)

Le piston p1 pousse très lentement le gaz (P_1V_1) à travers le milieu poreux jusqu'à ce que le gaz passe totalement dans le compartiment de droite (P_2, V_2) .

Les parois sont adiabatiques---→ détente adiabatique ($Q=0$)

On fait le bilan sur une tranche du gaz qui contient N atomes et qui occupait un volume V_1 du côté gauche et se trouvant dans le volume V_2 du côté droit.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.2/ Détente de Joule-Kelvin (détente irréversible adiabatique)

Comme d'habitude, l'analyse débute par un bilan énergétique, c'est à dire du travail échangé (puisque le système est adiabatiquement isolé : $Q=0$). Le travail reçu par le système est :

$$\text{Piston 1: } W_1 = -P_1(0 - V_1) = P_1V_1$$

$$\text{Piston 2: } W_1 = -P_2(V_2 - 0) = -P_2V_2$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.2/ Détente de Joule-Kelvin (détente irréversible adiabatique)

Le travail total mis en jeu :

$$W = -P\Delta V_{gauche} = -P\Delta V_{droite} = -P_1(0 - V_1) = -P_2(V_2 - 0)$$

$$\Delta U = W = U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$$

On obtient

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.II.2/ Détente de Joule-Kelvin (détente irréversible adiabatique)

De manière générale l'enthalpie est la même pour les états initial et final.

C'est une détente qualifiée isenthalpique ($H_1=H_2$).

L'expérience montre que la température varie peu au cours de cette détente

$H=f(T)$ 2^{ème} loi de Joule

Les gaz parfaits sont seuls qui vérifient les 2 lois de Joule.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.III/ Relation de Mayer

En utilisant l'équation d'état du gaz parfait : $PV = nRT$

et l'expression de l'enthalpie $H = U + PV = U + nRT$

Nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

qui s'écrit pour une mole de gaz parfait:

$$C_{nP} - C_{nV} = R \text{ (ou } cp - cv = r = R/M\text{)}$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.III/ Relation de Mayer

Remarque :

- Il est d'usage d'introduire en thermodynamique le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Pour un gaz parfait, compte tenu de la relation de Mayer établie précédemment, ces coefficients s'expriment alors en fonction de γ de la façon suivante.

$$C_{nv} = \frac{R}{\gamma-1}, \quad C_{np} = R \frac{\gamma}{\gamma-1}$$

- D'après la première et la deuxième loi de Joule, C_{nv} et C_{np} sont fonctions seulement de T. Par conséquent, γ est aussi fonction de T.

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.IV/ Coefficients calorimétriques

Coefficient ℓ et h

D'après la première et la deuxième loi de joule :

$$U = U(T) \quad \text{et} \quad H = H(T)$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

Et par conséquent : $\ell = P$ et $h = -V$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.IV/ Coefficients calorimétriques

- Coefficient λ et μ

D'après les équations :

$$\lambda = Cv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad \text{et} \quad \mu = Cp \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

On trouve pour un gaz parfait :

$$\lambda = V \left(\frac{Cvn}{R} \right) \quad \text{et} \quad \mu = P \left(\frac{Cpn}{R} \right)$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.II. Lois de Joule pour les gaz parfaits

A.IV/ Coefficients calorimétriques

Ou bien, compte tenu de l'équation :

$$C_{n\nu} = \frac{R}{\gamma-1}, \quad C_{np} = R \frac{\gamma}{\gamma-1}$$

On obtient

$$\lambda = \frac{V}{\gamma-1} \text{ et } \mu = \frac{\gamma P}{\gamma-1}$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.V. Etude de transformations réversibles particulières

Dans un système fermé, contenant un gaz parfait, la masse de matière peut subir différentes transformations. Nous considérons les différentes transformations simples et réversibles suivantes :

A.V.1/ Transformation isochore

Le gaz parfait est enfermé dans une enceinte rigide (non déformable $dV = 0$). Il subit une transformation, en échangeant de la chaleur avec le milieu extérieur, de l'état (1) à l'état (2). Les équations d'états de ce gaz s'écrivent alors :

$$P_1 V_1 = n R T_1 \text{, et } P_2 V_2 = n R T_2$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.V. Etude de transformations réversibles particulières

A.V.1/ Transformation isochore

Comme $V_1 = V_2$,

- $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$
- Travail : $W_{12} = 0$, car l'enceinte est indéformable ($dV = 0$)
- Chaleur : $Q_{12} = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$
- Energie interne et enthalpie :
- $\Delta U = Q_{12} = nC_v(T_2 - T_1)$ et $\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.V. Etude de transformations réversibles particulières

A.V.1/ Transformation isobare

Les équations d'états s'écrivent:

$$P_1 V_1 = n R T_1 \text{ et } P_2 V_2 = n R T_2 ,$$

d'où

- $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$
- Travail : $W_{12} = -p_2 (V_2 - V_1) = n R (T_1 - T_2)$
- Chaleur : $Q_{12} = \Delta H = n C_p (T_2 - T_1)$
- Energie interne et enthalpie :

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1) \text{ et } \Delta H = Q_{12} = n C_p (T_2 - T_1)$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.V. Etude de transformations réversibles particulières

A.V.3/ Transformation isotherme

On a:

$$p_1V_1 = nRT_1 \text{ et } p_2V_2 = nRT_2$$

Soit, **$p_1V_1 = p_2V_2$**

- ✓ Travail : $W_{12} = nRT \ln(P_2/P_1) = nRT \ln(V_1/V_2)$
- ✓ Chaleur : comme, $T = \text{cte}$ et $U = f(T)$ on a :

$$\mathbf{Q_{12} = - W_{12} = nRT \ln(p_1/p_2)} \text{ car } \Delta U = 0$$

- ✓ Energie interne et enthalpie :

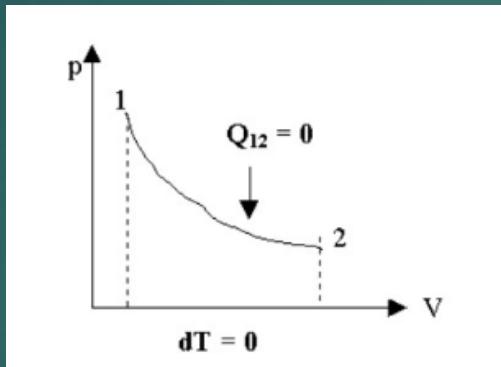
$$\mathbf{\Delta U = 0 \text{ et } \Delta H = 0}$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.V. Etude de transformations réversibles particulières

A.V.4/ Transformation adiabatique réversible (ou isentropique)



- Pour une transformation réversible d'un fluide homogène, on a : $\delta Q = \lambda dP + \mu dV$
- ▶ Si cette transformation est adiabatique, alors $\delta Q = \lambda dP + \mu dV = 0$

Dans le cas d'un gaz parfait, cette relation devient, après simplification :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.V. Etude de transformations réversibles particulières

A.V.4/ Transformation adiabatique réversible (ou isentropique)

En intégrant cette relation, on obtient l'équation bien connue d'un gaz parfait subissant une transformation isentropique.

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

En remplaçant dans l'équation précédente, P par nRT/V et V par nRT/P , on obtient les deux relations équivalentes suivantes :

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$$P^{\gamma-1}T^\gamma = \text{cte}$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.V. Etude de transformations réversibles particulières

A.V.4/ Transformation adiabatique réversible (ou isentropique)

En intégrant cette relation, on obtient l'équation bien connue d'un gaz parfait subissant une transformation isentropique. $PV^\gamma = \text{cte}$

En remplaçant dans l'équation précédente, P par nRT/V et V par nRT/P , on obtient les deux relations équivalentes suivantes :

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$$TV^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cte}$$

- ▶ Travail : $W_{12} = nR(T_2 - T_1)/(\gamma - 1) = (p_2V_2 - p_1V_1)/(1 - \gamma)$
- ▶ Chaleur : transformation adiabatique, $Q_{12} = 0$
- ▶ Energie interne et enthalpie :

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \text{ ou}$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$

Partie III : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

A/ Gaz parfait

A.V. Etude de transformations réversibles particulières

A.V.4/ Transformation adiabatique réversible (ou isentropique)

En intégrant cette relation, on obtient l'équation bien connue d'un gaz parfait subissant une transformation isentropique. $PV^\gamma = \text{cte}$

En remplaçant dans l'équation précédente, P par nRT/V et V par nRT/P , on obtient les deux relations équivalentes suivantes :

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$$TV^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cte}$$

- ▶ Travail : $W_{12} = nR(T_2 - T_1)/(\gamma - 1) = (p_2V_2 - p_1V_1)/(1 - \gamma)$
- ▶ Chaleur : transformation adiabatique, $Q_{12} = 0$
- ▶ Energie interne et enthalpie :

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \text{ ou}$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$