

Cours de thermodynamique

Julien FAUCHER

8 novembre 2014

Sommaire

I	GLPH101	1
1	Notions fondamentales et énergie thermique.	3
1.1	Système thermodynamique	3
1.2	Caractéristiques des systèmes	3
1.3	Échelles et notion de température	3
1.3.1	Échelle Celsius	3
1.3.2	Échelle thermodynamique	4
1.3.3	Phase d'un système	4
1.3.4	Point triple d'un corps pur	4
1.3.5	Principe 0 de la dynamique	4
1.4	Capacité thermique	4
1.4.1	Cas des solides et des liquides	4
1.4.2	Évolution en fonction de la température	5
1.5	Chaleur latente d'un corps pur	5
2	Diffusion thermique	7
2.1	Généralités	7
2.2	Courant de diffusion thermique	7
2.2.1	Vecteur densité de courant thermique	7
2.2.2	Loi de Fourier	8
2.3	Équation de diffusion en régime stationnaire	10
2.3.1	Démonstration dans le cas général	10
2.3.2	Cas du régime permanent stationnaire	11
2.4	Solution de l'équation de la chaleur (régime permanent)	11
2.5	Resistance thermique	12
2.6	Analogie avec la diffusion particulaire	12
3	Transformation thermodynamique et gaz parfaits	13
3.1	Équation d'état d'un système thermodynamique	13
3.1.1	Variable d'état	13
3.1.2	Fonction d'état	13
3.2	Équilibre et transformation d'un système	13
3.2.1	Transformations thermodynamiques	13
3.2.2	Thermostat	14
3.2.3	Variables extensives et intensives	14
3.3	Modèle du gaz parfait	14
3.3.1	Équation d'état du gaz parfait	14
3.4	Travail des forces de pression	15
3.4.1	Travail infinitésimal	15
3.4.2	Cas particulier des transformations quasi-statiques	15
3.4.3	Travail global	15
4	Premier principe de la thermodynamique	17
4.1	Énergie totale et énergie interne	17
4.2	Bilan d'énergie et 1 ^{er} principe	17
4.3	Application du 1 ^{er} principe à la détente de Joule	18
4.4	1 ^{ère} loi de Joule	18
4.5	Capacité calorifique des gaz à volume constant	18
4.6	Application du premier principe aux transformations thermodynamiques	19

4.7	Enthalpie et capacité calorifique des gaz à pression constante	19
4.8	2 ^{ème} loi de Joule	19
4.9	Relation de Mayer	20
4.10	Représentation graphique des transformations	20
4.11	Transformation adiabatique réversible et loi de Laplace	21
4.11.1	Travail reçu par un gaz parfait	22
5	Introduction aux gaz réels	23
5.1	Définition	23
5.2	Équation d'état d'un gaz de Van der Waals	24
5.3	Coefficients thermoélastiques	24
5.3.1	Coefficient de dilatation isobare	24
5.3.2	Coefficient de compressibilité isotherme	24
II	GLPH202	25
6	Le second principe de la thermodynamique	27
6.1	Définitions	27
6.2	Définition de l'entropie	27
6.3	Énoncé du second principe de la thermodynamique	27
6.4	Causes possibles de l'irréversibilité	28
6.4.1	Forces de frottement	28
6.4.2	Échanges thermiques	28
6.4.3	Mélange de deux gaz	28
6.5	Exemple : détente de Joule-Gay-Lussac	28

Première partie

GLPH101

Chapitre 1

Notions fondamentales et énergie thermique.

1.1 Système thermodynamique

Un système thermodynamique est composé de matière et d'énergie répartis dans un volume de l'espace délimité par une surface (Σ). L'ensemble de ce qui n'appartient pas à Σ est appelé l'univers.

On définit la température comme un paramètre physique qui décrit le degré d'agitation thermique. De façon générale, un système thermoélastique¹ dépend de :

- La pression P ,
- La température T ,
- Le volume V .

Ce type de système va pouvoir échanger de l'énergie avec l'extérieur. Il existe deux possibilités :

- Via le travail d'une force : échange d'énergie "ordonnée" par l'application de forces extérieures sur le système.
- Via la chaleur : Il s'agit d'un échange d'énergie qui s'effectue de façon désordonnée au sein du système. Cet échange s'effectuant au sein du système.

Attention : Ne pas confondre chaleur (énergie) et température (caractéristique physique).

1.2 Caractéristiques des systèmes

- Système ouvert : Système pouvant échanger de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.
- Système fermé : Système pouvant seulement échanger de l'énergie avec l'extérieur.
- Système isolé mécaniquement : Système pouvant échanger de l'énergie uniquement par la chaleur.
- Système isolé globalement : Système ne pouvant pas échanger d'énergie avec l'extérieur.

1.3 Échelles et notion de température

1.3.1 Échelle Celsius

C'est une échelle linéaire à deux points fixes. Ces points sont :

- Température de fusion de l'eau (0°C)
- Température d'ébullition de l'eau (100°C)

Pour une pression de 1 Bar ($\approx 10^5$ Pa). Dans cette échelle, on mesurera :

$$T = 100 * \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0}$$

1. Système thermoélastique : fluide (liquide ou gaz)

Avec T la température et x la grandeur thermométrique mesurée (niveau de mercure par exemple)

1.3.2 Échelle thermodynamique

Si on étudie la variation de volume V avec la température Celsius T on trouve $V = V(T)$. Si on extrapole cette relation pour trouver $V = 0$, on obtient

$$T_{abso} = -273,15$$

On définit alors la température thermodynamique par translation :

$$T_{th} = T_C - T_{abso}$$

$$T_{th} = T_C - 273,15$$

1.3.3 Phase d'un système

Un corps physique peut exister sous trois états :

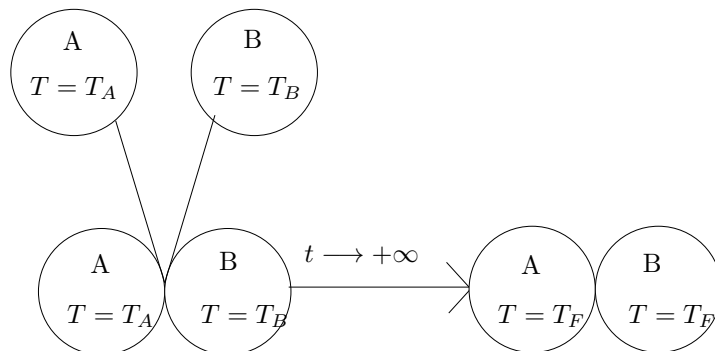
- Solide
- Liquide
- Gazeux

1.3.4 Point triple d'un corps pur

État dans lequel existent simultanément les trois phases du corps donné

1.3.5 Principe 0 de la dynamique

Lorsque deux systèmes sont mis en contact thermique, au bout d'un certain temps ils atteignent l'équilibre thermique, caractérisé par une température finale égale (et uniforme) pour ces deux corps.



1.4 Capacité thermique

1.4.1 Cas des solides et des liquides

On définit l'échange thermique énergétique par

$$Q = m.c.\Delta T$$

avec :

Q : L'échange thermique énergétique (en Joules)

m : La masse du corps

ΔT : $T_{final} - T_{initial}$

c : La capacité thermique massique (en $J.kg^{-1}.K^{-1}$)

Attention Pour utiliser cette formule, on suppose que la capacité thermique massique (c) est constante sur la gamme de température ($[T_i; T_f]$) étudiée.

On définit aussi la capacité calorifique C comme

$$C = m.c$$

Ce qui donne $Q = C.\Delta T$. On rencontre aussi la notion de capacité thermique molaire notée C_m . On a alors $Q = n.C_m.\Delta T$ avec n le nombre de moles.

Corps Pur	c ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
Glace	2100
Aluminium	902
Diamant	506
Argent	236
Eau	4185
Ethanol	2424

TABLE 1.1 – Exemples de valeurs de capacités thermiques massiques

1.4.2 Évolution en fonction de la température

Nous allons illustrer dans le cas où on utilise la capacité thermique molaire C_m pour une variation de température suffisamment faible notée dT .

Soit δQ le transfert thermique infinitésimal associé à la variation dT .

$$\delta Q = n.C_m(T).dT$$

Pour faire passer le corps étudié de la température T_i à la température T_f , on va utiliser le transfert thermique

$$\begin{aligned} Q &= \int_{T_i}^{T_f} \delta Q.dT \\ &= \int_{T_i}^{T_f} n.C_m(T).dT \end{aligned}$$

En général, $C_m(T)$ est une fonction analytique de la température.

$$C_m(T) = a_o + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2}$$

Remarque On définit parfois une capacité calorifique molaire moyenne par

$$\overline{C_m} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_f}^{T_i} C_m(T).dT$$

1.5 Chaleur latente d'un corps pur

Un changement de phase est un changement de l'état physique du corps pur considéré. On utilise un diagramme (diagramme de phases) pour représenter l'existence de ces états physiques.

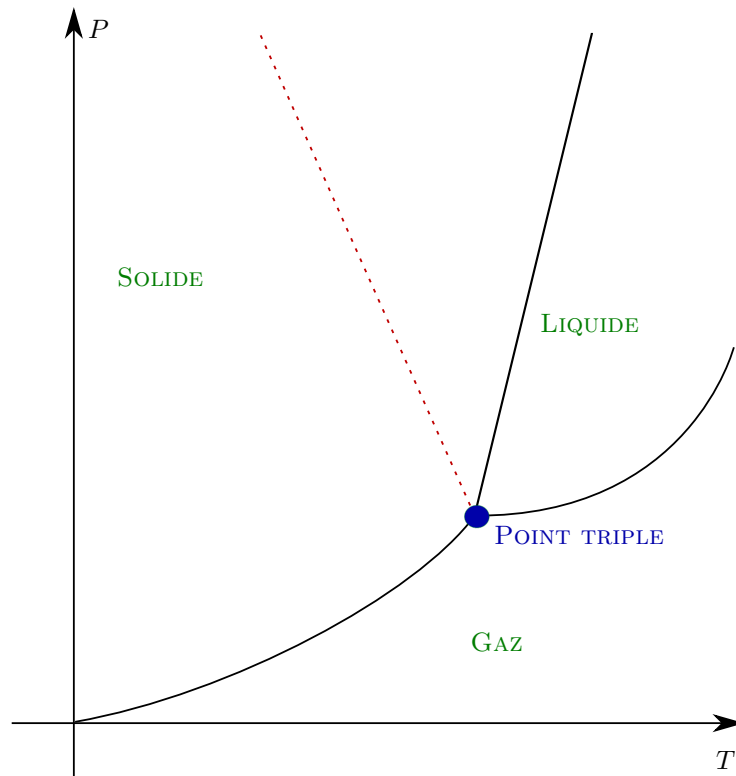


FIGURE 1.1 – Exemple de diagramme de phases

Cas particulier Pour l'eau, la courbe de fusion est négative (ici en rouge)

Le point triple est le point pour lequel les trois états physiques du corps pur étudié coexistent.

Les changements de phases se font à pression et température fixe (pour un corps donné). Si on considère que le corps étudié a une masse m , le transfert thermique nécessaire pour le faire passer d'une phase 1 à une phase 2 vaut :

$$Q = m.l_{12}$$

Où l_{12} est la chaleur latente massique du changement de phase $1 \rightarrow 2$. l_{12} est en $J.K^{-1}$

Chapitre 2

Diffusion thermique

2.1 Généralités

Les transferts thermiques peuvent se réaliser de trois façons :

- Par diffusion
- Par convection
- Par rayonnement

la diffusion est un mode de transfert d'énergie sans déplacement macroscopique de matière. En effet, ce transfert est lié à l'agitation thermique. Ainsi, il s'effectue de proche en proche.

2.2 Courant de diffusion thermique

La diffusion thermique se met en place lorsqu'on rencontre une hétérogénéité de température. la diffusion thermique va tendre à uniformiser le champ de température. On va introduire la notion de courant thermique pour caractériser ces transferts.

2.2.1 Vecteur densité de courant thermique

Soit \vec{J}_Q le vecteur de diffusion thermique tel que son flux à travers une surface Σ représente la puissance thermique traversant cette surface.

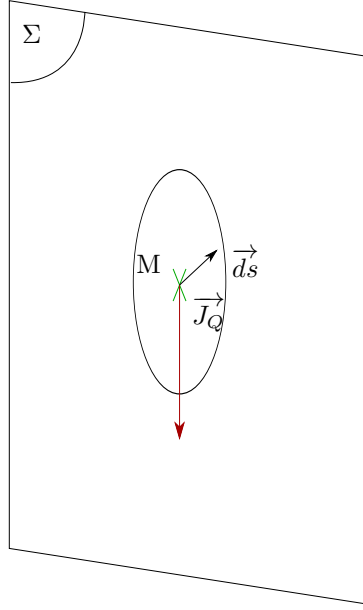


FIGURE 2.1 – Vecteur de diffusion thermique

Soit Q la chaleur traversant la surface Σ .

$$Q = \left[\iint_{\Sigma} \vec{J}_Q(M) \cdot d\vec{S} \right] dt$$

Où $\vec{J}_Q(M) \cdot d\vec{S}$ représente le flux élémentaire thermique traversant une surface élémentaire $d\Sigma$. On le note

$$d\Phi_{\Sigma} = \vec{J}_Q(M) \cdot d\vec{S}$$

Où $d\vec{S} = dS \vec{n}^1$. On peut alors définir la chaleur élémentaire $\delta^2 Q$ traversant Σ .

$$\delta^2 Q = \vec{J}_Q(M) \cdot d\vec{S} \cdot dt$$

Pour trouver la chaleur élémentaire traversant la surface Σ on intègre la quantité $\delta^2 Q$.

$$\begin{aligned} \delta Q &= \int \delta^2 Q \\ &= \left[\iint_{\Sigma} \vec{J}_Q(M) \cdot d\vec{S} \right] dt \end{aligned}$$

On définit ainsi la puissance thermique à travers Σ pendant un temps dt .

$$P_{\text{TH}} = \frac{\delta Q}{dt} = \iint_{\Sigma} \vec{J}_Q(M) \cdot d\vec{S}$$

avec

$$\begin{array}{ll} P_{\text{TH}} & \text{en Watts} \\ \vec{J}_Q & \text{en } W.m^{-2} \end{array}$$

2.2.2 Loi de Fourier

Il s'agit d'une loi phénoménologique obtenue à partir de résultats expérimentaux.

$$\vec{J}_Q(M) = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T$$

Où λ est le coefficient de conductivité thermique.

1. \vec{n} est un vecteur unitaire normal (?) à la surface Σ

Remarque Le signe \ominus traduit le fait que le transfert thermique s'effectue toujours du point le plus chaud vers le point le plus froid. Pour un système de coordonnées cartésiennes, on a :

$$\overrightarrow{grad} a(x, y, z) = \vec{e}_x \cdot \frac{\partial a}{\partial x} + \vec{e}_y \cdot \frac{\partial a}{\partial y} + \vec{e}_z \cdot \frac{\partial a}{\partial z}$$

Rappel L'intensité de $\vec{J}_Q(M)$ notée $\|\vec{J}_Q(M)\|$ est reliée à l'amplitude de $\|\overrightarrow{grad} T\|$ c'est à dire à l'hétérogénéité de T dans l'espace 3D

Remarque On peut observer certaines analogies avec l'électrocinétique. En effet :

- On caractérise le courant des porteurs de charge (les électrons) par le vecteur $\vec{J}_C = \sigma \overrightarrow{grad} V$ où σ est la résistivité. L'analogie est donc :

$$T \longleftrightarrow V$$

$$\lambda \longleftrightarrow \sigma$$

- De même, en terme de puissance, on a $P_{TH} = \iint \vec{J}_Q \cdot d\vec{S}$ à comparer à l'intensité $I = \iint \vec{J}_C \cdot d\vec{S}$

2.3 Équation de diffusion en régime stationnaire

2.3.1 Démonstration dans le cas général

On va, par simplification, traiter le cas en une dimension.

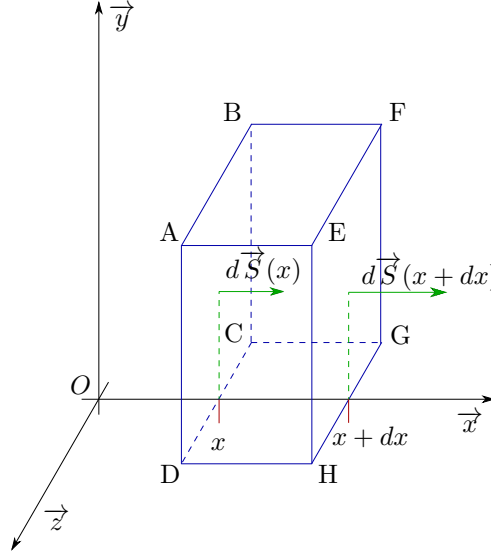


FIGURE 2.2 – Vecteur de diffusion thermique en trois dimension

On a choisi un parallélépipède parallèle au plan (Oyz) et positionné sur l'axe (Ox) . On obtient :

$$T(x, y, z, t) \mapsto T(x, t)$$

On caractérise le transfert thermique entrant par la face $ABCD$ pendant le temps dt à travers la face $ABCD$.

$$\begin{aligned} \delta Q_x &= - \iint \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_x dS_x \cdot \vec{e}_x \cdot \vec{e}_x \cdot dt \\ &= - \lambda S \left. \frac{dT(x, t)}{dx} \right|_x dt \end{aligned}$$

De même, on aura à travers la face de sortie $EFGH$

$$\delta_{x+dx} = \lambda \left. \frac{dT(x, t)}{dx} \right|_{x+dx} S \cdot dt$$

Le gain d'énergie sera alors donné par

$$\begin{aligned} \delta^2 Q &= \delta Q_x - \delta Q_{x+dx} \\ &= - \lambda S \left[\left. \frac{dT}{dx} \right|_x - \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x+dx} \right] dt \end{aligned}$$

Or on a $\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x+dx} = \left. \frac{dT}{dx} \right|_x + \frac{d}{dx} \left(\left. \frac{dT}{dx} \right|_x \right) dx$ donc, d'après le développement de Taylor^{2 3} on a :

$$\delta^2 Q_{gain} = \lambda S \frac{d^2 T(x, t)}{dx^2} dx \cdot dt$$

Ce gain d'énergie calorifique est aussi égal à la quantité définie à partir de la capacité calorifique massique :

$$\delta^2 Q = \lambda S \frac{d^2 T(x, t)}{dx^2} dx \cdot dt = m \cdot c \cdot dt$$

2. le théorème de Taylor appelé aussi la formule de Taylor, montre qu'une fonction plusieurs fois dérivable au voisinage d'un point peut être approximée par une fonction polynôme dont les coefficients dépendent uniquement des dérivées de la fonction en ce point.

3. A VERIFIER, je ne vois pas l'utilité ni l'application...

Or, on remarque que $S.dx$ est le volume du parallélépipède. On pose ρ la masse volumique du solide étudié, on a donc $m = \rho.S.dx$. D'où

$$\begin{aligned} dt.\lambda S \frac{d^2 T(x, t)}{dx^2} dx &= \rho.S.dx.c.dT \\ \Leftrightarrow dt.\lambda \frac{d^2 T(x, t)}{dx^2} &= \rho.c.dT \end{aligned}$$

d'où

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{c.\rho}{\lambda} \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = 0$$

On pose $\frac{\lambda}{c\rho} = D_{TH}$ où D_{TH} est le coefficient de diffusion thermique.

2.3.2 Cas du régime permanent stationnaire

En régime permanent, toutes les variations vis à vis du temps (t) seront nulles. D'où :

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = 0$$

Dans ce cas, on cherchera à résoudre

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} = 0$$

. Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme

$$\Delta T(x) = 0$$

où Δ est un opérateur nommé Laplacien⁴. ici, en coordonnées cartésiennes, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ pour un problème en une dimension. Cependant si on est en trois dimensions, on a :

$$\Delta T(x, y, z) = \frac{\partial^2 T(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z)}{\partial z^2}$$

Si on est dans un autre système de coordonnées, il faut utiliser l'expression du Laplacien dans ce jeu de coordonnées.

2.4 Solution de l'équation de la chaleur (régime permanent)

On cherche une fonction de la variable x (dans un problème en une dimension ici) qui représente la fonction température.

la face d'entrée à $x = 0$ est à la température fixe T_1 . La face de sortie en $x = L$ est à température fixe T_2 . On part de l'équation $\frac{d^2 T(x)}{dx^2} = 0$ et on détermine $T(x)$ par intégrales successives de l'équation de la chaleur

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} = 0 \xrightarrow{\text{Integration}} \frac{dT(x)}{dx} = A \xrightarrow{\text{Integration}} T(x) = Ax + B$$

Or, en $x = 0$, $T(0) = T_1$ donc $T(0) = B = T_1$ et en $x = L$, $T - L = T_2$ donc $T(L) = AL + T_1 = T_2$ d'où $A = \frac{T_2 - T_1}{L}$. On a donc

$$T(x) = \frac{T_2 - T_1}{L}x + T_1$$

4. On le rencontre aussi sous la forme ∇^2

2.5 Resistance thermique

On rappelle que la puissance thermique traversant une surface Σ est donnée par

$$\begin{aligned} P_{\text{TH}} &= \iint_{\Sigma} \vec{J}_Q \cdot d\vec{S} \\ &= -\lambda \iint_{\Sigma} \overrightarrow{\text{grad}} T \cdot d\vec{S} \\ &= -\lambda \iint_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial x} \cdot d\vec{S} \\ &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} S \end{aligned}$$

Dans l'exemple précédent, $T(x) = \frac{T_2 - T_1}{L}x + T_1$ donc $\frac{\partial T(x)}{\partial x} = \frac{T_2 - T_1}{L}$ donc

$$P_{\text{TH}} = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{L} S$$

On pose ici la définition de la résistance thermique comme étant

$$R_{\text{TH}} = \frac{T_2 - T_1}{P_{\text{TH}}}$$

ou encore $R_{\text{TH}} = \frac{L}{\lambda S}$

Remarque Si on associe des conducteurs thermiques en série, la résistance thermique totale sera

$$R_{\text{TH}_{\text{total}}} = \sum_{i=1}^N R_{\text{TH}_i}$$

De même, si on associe les conducteurs en parallèle, on obtiens

$$\frac{1}{R_{\text{TH}_{\text{total}}}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{R_{\text{TH}_i}}$$

2.6 Analogie avec la diffusion particulaire

Dans la diffusion particulaire, on étudie la diffusion de particules (atomes, molécules) dans l'espace.

On aura un courant de diffusion de particules dès que la concentration de celles-ci n'est pas homogène dans l'espace. On note \vec{J}_N le vecteur densité de flux particulaire. On a :

$$dN = \left[\iint \vec{J}_N \cdot d\vec{S} \right] dt$$

dN étant la variation du nombre de particules traversant la section Σ étudiée pendant le temps dt . Le vecteur densité \vec{J}_N est donné par la loi de Fick :

$$\vec{J}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$$

où n est la densité de particules (en particules/ m^3) et D le coefficient de diffusion particulaire (en $m^2.s^{-1}$).

Pour l'équation de diffusion particulaire, on procède comme pour la diffusion thermique, on fait un bilan :

$$D \cdot \Delta n - \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

Donc en régime constant, on aura $D \cdot \Delta n = 0$

Chapitre 3

Transformation thermodynamique et gaz parfaits

3.1 Équation d'état d'un système thermodynamique

3.1.1 Variable d'état

Il s'agit d'une variable macroscopique mesurable et décrivant le système dans son ensemble. Par exemple P, V et T

3.1.2 Fonction d'état

C'est une fonction qui relie entre elles les différentes variables d'état. Elle établit $f(P, V, T) = 0$

3.2 Équilibre et transformation d'un système

On se basera sur un système globalement isolé et stationnaire pour lequel $\frac{\partial X}{\partial t} = 0$. Ce système est donc à l'équilibre lorsque ses variables sont aussi à l'équilibre thermodynamique. C'est-à-dire lorsqu'on a

$$\frac{df(P, V, T)}{dt} = 0$$

3.2.1 Transformations thermodynamiques

Il s'agit d'évolution possible qui fait passer l'état thermodynamique d'un système d'un état initial stable à un autre état, final, lui aussi stable.

Transformation quasi-statique

Transformation pour laquelle les états intermédiaires sont des états d'équilibre infiniment voisins. Ces transformations se réalisent très lentement.

Transformations réversibles et irréversibles

Les transformations réversibles sont des transformations pour lesquelles on peut revenir à l'état initial à partir de l'état final en effectuant une transformation "inverse"

Une transformation irréversible est donc une transformation qui ne permet pas se retour en arrière.

Remarque Dans la nature, toute transformation est irréversible, notamment à cause des frottements.

Remarque Toute transformation réversible est quasi-statique mais l'inverse est faux.

Transformation isotherme

La température du système est constante et est celle du milieu extérieur.

$$T(t) = T_{ext} = cste$$

Transformation monotherme

La température finale du système est la même que la température initiale.

$$T_f = T_i$$

Transformation isobare/monobare

De même que les transformations isotherme et monotherme mais en fixant la pression au lieu de la température.

Transformation cyclique

Transformation revenant à son état initial au bout d'un certain temps.

Transformation adiabatique

Transformation qui s'effectue sans transfert thermique avec l'extérieur.

$$\delta Q = 0$$

3.2.2 Thermostat

Il s'agit d'une source thermique idéale. Un système pour lequel on peut considérer sa température comme une constante.

$$T = T_{init} = cste$$

En pratique, on considère qu'un thermostat est un corps caractérisé par une capacité thermique quasi-infinie.

3.2.3 Variables extensives et intensives

Une variable extensive est une variable additive sous l'association de plusieurs sous-systèmes. Une variable intensive est une variable locale dans le sous-système.

3.3 Modèle du gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz suffisamment dilué pour pouvoir négliger les interactions entre les particules qui le composent à l'exception de l'instant où elles entrent en collision ¹

3.3.1 Équation d'état du gaz parfait

$$PV = nRT$$

Avec :

- P : la pression
- V : le volume
- n : le nombre de moles de gaz
- R : la constante des gaz parfaits
- T : la température

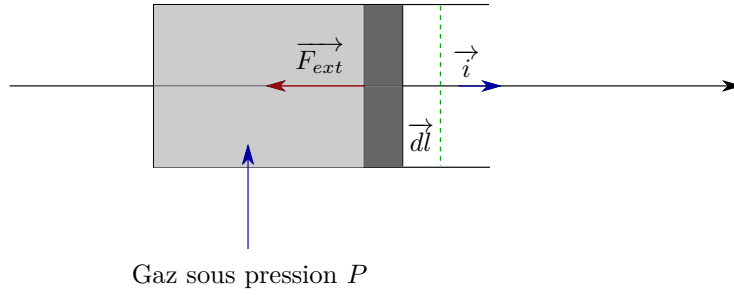


FIGURE 3.1 – Travail infinitésimal

3.4 Travail des forces de pression

3.4.1 Travail infinitésimal

On considère un gaz sous une pression P contenu dans un récipient cylindrique de section S . On a ici :

$$\vec{F}_{ext} = -P_{ext} \cdot S \cdot \vec{i}$$

On définit le travail élémentaire par

$$\begin{aligned} \delta W &= \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{l} \\ &= -P_{ext} \cdot S \cdot dl \cdot \vec{i} \cdot \vec{i} \\ &= -P_{ext} \cdot dV \end{aligned}$$

Remarque

- Si $dV < 0$ alors on réalise une compression du gaz et $\delta w > 0$. Le gaz reçoit de l'énergie.
- Si $dV > 0$ alors on réalise une détente du gaz et $\delta w < 0$. Le gaz perd de l'énergie.

3.4.2 Cas particulier des transformations quasi-statiques

Pour une transformation quasi-statique, chaque état intermédiaire de la transformation est un état d'équilibre thermodynamique donc la pression extérieure P_{ext} est égale à la pression du gaz. On a donc :

$$P = P_{ext}$$

Dans ce cas, le travail élémentaire des forces de pression est

$$\delta W = -PdV$$

3.4.3 Travail global

On a, d'une manière générale :

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B \delta W$$

Soit, dans le cas d'une réaction quasi-statique :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B PdV$$

Ou, dans le cas d'une transformation non quasi-statique :

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow B} &= - \int_A^B P_{ext} \cdot dV \\ &= - P_{ext} \int_A^B \cdot dV \end{aligned}$$

Dans le cas où P_{ext} est constante.

Chapitre 4

Premier principe de la thermodynamique

Un système est caractérisé par ses variables d'état. Ce système peut évoluer entre deux états d'équilibres (par exemple A et B). Le premier principe de la thermodynamique a pour but de faire le bilan énergétique d'un système.

4.1 Énergie totale et énergie interne

On rappelle qu'un système est caractérisé par son énergie microscopique.

$$E_m = E_c + E_p$$

On rappelle que les forces conservatives dérivent d'une énergie potentielle

$$\vec{F}_c = -\overrightarrow{\text{grad}} E_p$$

On va généraliser le théorème de l'énergie microscopique en introduisant l'énergie interne. Pour tout système formé, on définit l'énergie totale E_{tot} par $E_{tot} = E_c + E_p + U$ où U désigne l'énergie interne du système¹. De cette façon, en l'absence d'échange d'énergie avec l'extérieur, on aura E_{tot} constante.

4.2 Bilan d'énergie et 1^{er} principe

Pour un système pouvant échanger de l'énergie avec l'extérieur, il peut le faire de deux façons :

- Par le travail des forces mécaniques (W)
- Par le transfert thermique (Q)

Le bilan énergétique d'un système sera :

$$\begin{aligned}\Delta E_{tot} &= E_{tot}(final) - E_{tot}(init) \\ &= -\Delta E_m + \Delta Q \\ &= W + Q\end{aligned}$$

Remarque W et Q sont algébriques, si W ou Q est négatif, il y a une perte d'énergie. Sinon, il y a un gain. Dans beaucoup de cas, on a un système pour lequel on peut considérer que $E_c + E_p = 0$ (ou au moins $\Delta E_m < 0$). Dans ce cas, on a

$$\Delta U = W + Q$$

Si on effectue une transformation infinitésimale, on aura :

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

1. Cours peut-être incomplet, A VERIFIER

U est une fonction d'état dont la variation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi pour y arriver. Par conséquent, dU est une différentielle totale exacte. On peut la noter :

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right) dx$$

Par exemple, $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) dT$ pour le couple de variables $(V; T)$. Par contre, δW et δQ ne sont pas des différentielles totales exactes. Leurs variations élémentaires dépendent du chemin suivi.

4.3 Application du 1^{er} principe à la détente de Joule

On considère :

Gaz sous pression P

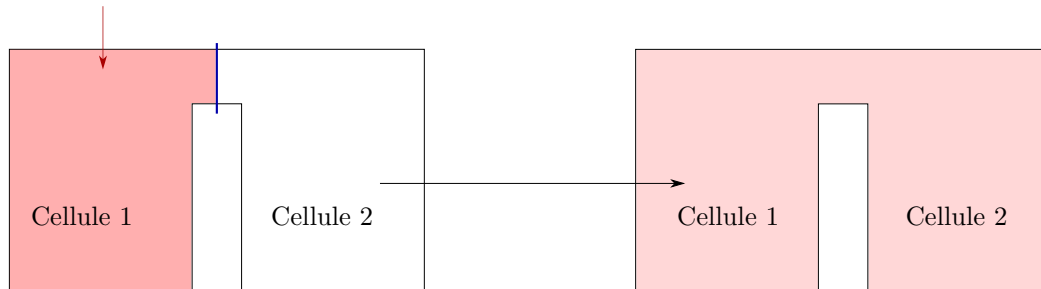


FIGURE 4.1 – Détente de Joule

On supposera les parois adiabatiques ($\delta Q = 0$) et indéformables ($\delta W = 0$). Pour une telle détente² on aura :

$$dU = \Delta U = 0$$

On en déduit que U reste constante.

4.4 1^{ère} loi de Joule

Pour un gaz parfait, l'énergie interne U n'est fonction que de la température.

$$U = U(T)$$

Donc, pour un gaz parfait, on a $\frac{\partial U}{\partial V} = 0$

4.5 Capacité calorifique des gaz à volume constant

Pour un gaz parfait, on a :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$$

Or, d'après la loi de Joule,

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}$$

donc $dU = C_v dT$ et $\Delta U = C_v \Delta T$ pour C_v indépendant de la température.

Remarque Si C_v dépend de la température, alors

$$\Delta U = \int C_v(T).dT$$

Pour un gaz parfait monoatomique, on peut montrer que $C_v = \frac{3}{2}nR$ et $U(T) = \frac{3}{2}nRT$. De même, pour un gaz diatomique, $C_v = \frac{5}{2}nR$ et $U(T) = \frac{5}{2}nRT$

². Appelée "détente de Joule-Gay-Lussac"

4.6 Application du premier principe aux transformations thermodynamiques

On va illustrer le cas d'une transformation isotherme d'un gaz parfait d'un état A à un état B .

Le gaz parfait est défini par son équation d'état $PV = nRT$. Puisque la réaction est isotherme, $T_A = T_B$. On en déduit donc que :

$$P_A V_A = P_B V_B$$

Si la transformation est quasi statique, le travail des forces de pression est :

$$\begin{aligned}\delta W &= -P dV \\ &= -\frac{nRT}{V} dV \\ \Rightarrow W &= -nRT \int_A^B \frac{dV}{V} \\ &= -nRT \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)\end{aligned}$$

Remarque On peut aussi exprimer le travail en fonction de la pression P . On note que $P.V$ reste constant au cours de la transformation.

4.7 Enthalpie et capacité calorifique des gaz à pression constante

Une transformation isobare s'effectue à pression constante. On cherche à évaluer le transfert thermique δQ_p lors d'une telle transformation.

On peut poser $dP = 0$ d'où³ :

$$\begin{aligned}PdV &= P.dV + \overbrace{V.dP}^{=0} \\ &= d(PV)\end{aligned}$$

Par ailleurs, on a :

$$\begin{aligned}dU &= \delta W + \delta Q_p \\ \Leftrightarrow dU &= -P.dV + \delta Q_p \\ \Leftrightarrow dU + d(PV) &= \delta Q_p \\ \Leftrightarrow d(U + P.V) &= \delta Q_p \\ &= dH\end{aligned}$$

Où $H = U + PV$ représente l'enthalpie qui est aussi une fonction d'état (tout comme U). On déduit alors que $\Delta H = Q_p$. De plus, on peut exprimer la différentielle de H en variables T et P .

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP$$

On pose

$$\frac{\partial H}{\partial T} = C_p$$

4.8 2^{ème} loi de Joule

Sachant qu'un gaz parfait obéit à la première loi de Joule ($U = U(T)$) et sachant qu'on a :

$$\begin{aligned}H &= U + P.V = U + nRT \\ &= U(T) + nRT\end{aligned}$$

On constate qu'un gaz parfait obéit à la deuxième loi de Joule. Son enthalpie est fonction de la seule variable température.

$$H = H(T)$$

Donc, pour un gaz parfait, on aura $\frac{\partial H}{\partial P} = 0$

4.9 Relation de Mayer

$$\begin{aligned} H &= u + PV \\ &= U + nRT \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dT} &= \frac{dU}{dT} + nR \\ \frac{\partial H}{\partial T} &= \frac{\partial U}{\partial T} + nR \\ C_p &= C_v + nR \\ C_p - C_v &= nR \end{aligned}$$

Remarques Soit $C_{p;m}$ la capacité calorifique molaire à pression constante. On a $C_{p;m} = \frac{C_p}{n}$ d'où $C_{p;m} - C_{v;m} = R$

On définit aussi le rapport

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

a partir de la relation de Mayer, on détermine C_p

— Gaz monoatomique

$$\begin{aligned} C_p &= C_v + nR \\ &= \frac{3}{2}nR + nR \\ &= \frac{5}{2}nR \end{aligned}$$

— Gaz diatomique

$$\begin{aligned} C_p &= C_v + nR \\ &= \frac{5}{2}nR + nR \\ &= \frac{7}{2}nR \end{aligned}$$

4.10 Représentation graphique des transformations

Pour représenter des transformations thermodynamiques, on utilise le diagramme de Clapeyron. L'intégrale $\int_{V_A}^{V_B} P.dV$ représente l'aire sous la courbe $P = f(V)$. Cette intégrale est une grandeur algébrique.

— Si $V_A > V_B$ alors on a

$$\int_{V_A}^{V_B} P.dV < 0$$

Dans ce cas,

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P.dV > 0$$

— Si $V_A < V_B$ alors on a

$$\int_{V_A}^{V_B} P.dV > 0$$

Dans ce cas,

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P.dV < 0$$

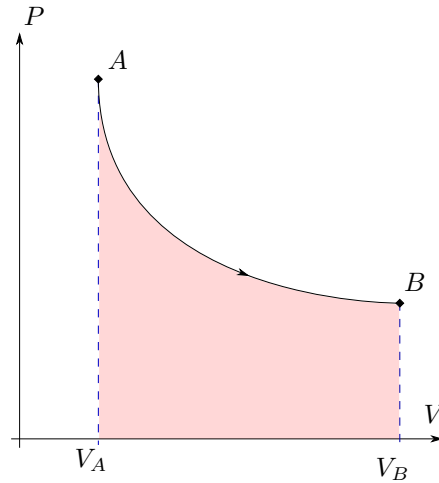


FIGURE 4.2 – Exemple de diagramme de Clapeyron

Cas particulier des transformations cycliques

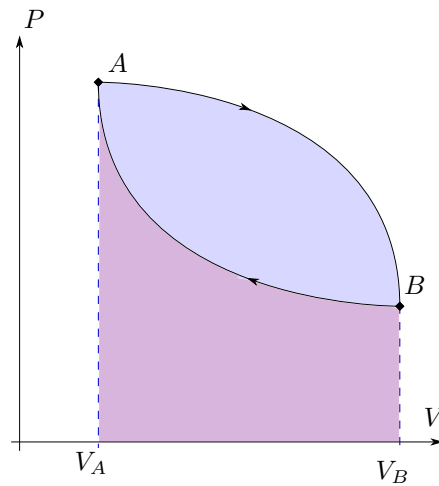


FIGURE 4.3 – Diagramme de Clapeyron pour une transformation réversible

Sur le cycle, on a $W_{cycle} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A}$. De plus, on observe que

$$|W_{A \rightarrow B}| > |W_{B \rightarrow A}|$$

Or, on a $W_{A \rightarrow B} < 0$ donc on aura $W_{cycle} < 0$

4.11 Transformation adiabatique réversible et loi de Laplace

On exprime le premier principe de la thermodynamique :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ \Leftrightarrow \delta Q &= dU - \delta W \\ &= 0 \end{aligned}$$

Car la transformation est adiabatique. Pour un gaz parfait, on a

$$\begin{aligned} dU &= C_V \cdot dT \\ 0 &= C_V \cdot dT - \delta W \\ &= nC_{V,m}dT + P \cdot dV \end{aligned}$$

Car $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$. Or $PV = nRT$ donc on a :

$$0 = \frac{nRdT}{\gamma-1} + nRT \frac{dV}{V}$$

Et, si on divise par T ,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{nR}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V} \\ &= \frac{dT}{T} + (\gamma-1) \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

On intègre pour obtenir

$$\begin{aligned} K &= \ln(T) + \ln(V^{\gamma-1}) \\ &= \ln(T \cdot V^{\gamma-1}) \end{aligned}$$

Où K est une constante. Donc, TV^γ est une constante. En appliquant la loi de Laplace, en coordonnées (T, V) on obtient PV^γ est une constante.

Remarque Il est possible de lier TV^γ et PV^γ par :

$$TV^{\gamma-1} = \frac{PV}{nR} V^{\gamma-1}$$

Car on sait que $TV^{\gamma-1}$ est constant donc $\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1}$ est constant aussi, donc $\frac{P}{nR} V^\gamma$ est constant et donc PV^γ est constant.

4.11.1 Travail reçu par un gaz parfait

Comme ce type⁴ de transformation est adiabatique, on a $\Sigma Q = 0$ et donc $\delta Q = 0$. On peut donc appliquer la première loi de Joule

$$dU = C_V dT = nC_{V,m} dT$$

Et, en appliquant le premier principe de la thermodynamique, on obtient

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ &= \delta W + 0 \end{aligned}$$

Or on a $W = \int \delta W = \int_A^B nC_{V,m} dT$ donc on a

$$\begin{aligned} W &= nC_{V,m}(T_B - T_A) \\ &= C_V(T_B - T_A) \end{aligned}$$

Or $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ donc on a

$$W = \frac{nR}{\gamma-1}(T_B - T_A)$$

Ou encore

$$W = \frac{nR}{\gamma-1}(P_B V_B - P_A V_A)$$

4. Lequel ?

Chapitre 5

Introduction aux gaz réels

5.1 Définition

Pour un gaz parfait, on avait négligé les interaction entre les molécules ou atomes constituant le gaz.

Pour un gaz réel, cette hypothèse n'est plus valide. On va considérer l'interaction moléculaire/atomique.

Dans un gaz parfait, pour modéliser les interactions moléculaires, on utilise "Le modèle des sphères dures" Ici, $E_p(r)$ représente la répulsion entre deux molécules en fonction de la

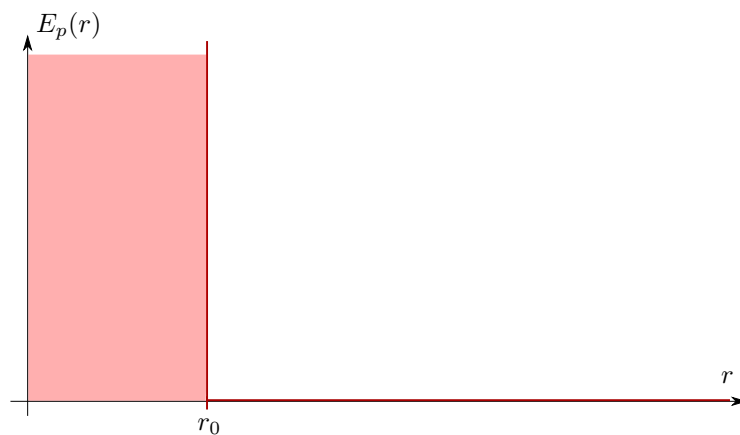


FIGURE 5.1 – Modèle des sphères dures

distance qui les sépare.

Avec les gaz réels, on utilisera plutôt des modèles comme celui-ci, plus réaliste.

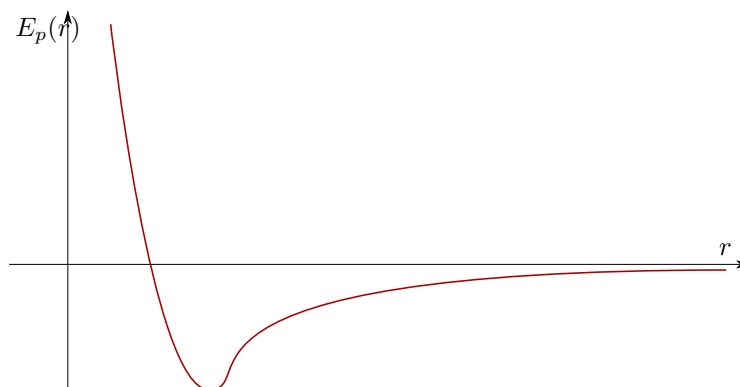


FIGURE 5.2 – Modèle des gaz réels

5.2 Équation d'état d'un gaz de Van der Waals

$$P = \frac{nRT}{V - nb} = \frac{an^2}{V^2}$$

ou encore

$$\left(P + \frac{an^2}{v^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Avec $\frac{an^2}{v^2}$ le terme correctif de pression interne et nb le terme correctif de volume¹.

5.3 Coefficients thermoélastiques

5.3.1 Coefficient de dilatation isobare

Le coefficient de dilatation isobare α vaut :

$$\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial V}{\partial T}$$

5.3.2 Coefficient de compressibilité isotherme

Le coefficient de dilatation isobare χ_T vaut :

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial V}{\partial P}$$

1. Ce terme est du à la présence des molécules

Deuxième partie

GLPH202

Chapitre 6

Le second principe de la thermodynamique

6.1 Définitions

Source de chaleur Une source de chaleur est un système fermé n'échangeant de l'énergie que par transfert thermique.

Thermostat Un thermostat est une source de chaleur dont la température est constante ($Q \longrightarrow +\infty$)

6.2 Définition de l'entropie

On rappelle que le premier principe de la thermodynamique donne

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

Dans le cas d'une transformation réversible (Avec $-PdV = \delta W$). Si on considère une transformation réversible on peut définir le transfert thermique par :

$$\delta Q = TdS$$

Où S est une fonction d'état, extensive et non additive, nommée entropie. L'entropie est donnée en $J.K^{-1}$.

6.3 Énoncé du second principe de la thermodynamique

Pour tout système fermé en contact avec une ou plusieurs sources de chaleur, on peut définir une fonction d'état extensive et non additive S telle que

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

où δS_e est l'entropie échangée avec la ou les sources de chaleur avec lesquelles le système est en contact. On pourra la définir par

$$\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T_e}$$

Où

- δQ_e est le transfert thermique reçu par le système.
- T_e est la température de la source de chaleur.

Et où δS_c est l'entropie créée avec

$$\delta S_c \geq 0$$

telle que $\delta S_c = 0$ pour une transformation réversible et $\delta S_c > 0$ si la transformation est irréversible.

On peut donner une formule intégrée du second principe :

$$\Delta S = S_e - S_c = S_f - S_i$$

Avec

$$S_e = \int_A^B \delta S_e = \int_A^B \frac{\delta Q}{T_e}$$

6.4 Causes possibles de l'irréversibilité

6.4.1 Forces de frottement

loi de fourrier Lors d'un frottement, l'énergie mécanique du système n'est pas conservée. Il y a donc irréversibilité.

6.4.2 Échanges thermiques

Lors du processus de diffusion thermique, le courant de diffusion thermique est irréversible (loi de Fourier)

6.4.3 Mélange de deux gaz

Lors du mélange de deux gaz, il y a diffusion selon la loi de Fick. Ce qui induit, de la même façon que pour la loi de Fourier, une irréversibilité.

6.5 Exemple : détente de Joule-Gay-Lussac

On travaille avec des parois adiabatiques et rigides. On a donc $W = 0$ et $Q = 0$ donc $\Delta U = 0$.

Pour ce qui est de l'entropie, on a $\Delta S = S_e + S_c$ or, les parois sont adiabatiques¹ donc $S_e = 0$. Par ailleurs, $S_c > 0$ car on travaille sur une réaction irréversible.

On va pouvoir calculer ΔS indépendamment en considérant que c'est une fonction d'état, donc en considérant qu'il existe un chemin réversible amenant au même état final.

Dans ce cas, on a $dS = \frac{\delta Q_{reversible}}{T}$ or, on a aussi $\delta Q_{rev} = -\delta W = PdV$ car $\Delta U = 0$. Or on travaille sur un gaz parfait, donc $P = \frac{nRT}{V}$ et $PdV = nRt \frac{dV}{V}$ donc $dS = nR \frac{dV}{V}$ et on a :

$$\Delta S = \int dS = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Remarque : Dans le cas d'une détente, on a toujours $V_f > V_i$ donc $\ln \frac{V_f}{V_i} > 0$ et donc $\Delta S > 0$

1. Les parois ou le système ?

Table des figures

1.1	Exemple de diagramme de phases	6
2.1	Vecteur de diffusion thermique	8
2.2	Vecteur de diffusion thermique en trois dimension	10
3.1	Travail infinitésimal	15
4.1	Détente de Joule	18
4.2	Exemple de diagramme de Clapeyron	21
4.3	Diagramme de Clapeyron pour une transformation réversible	21
5.1	Modèle des sphères dures	23
5.2	Modèle des gaz réels	23