

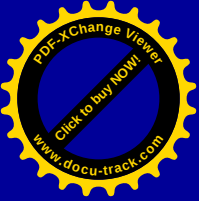


SOMMAIRE

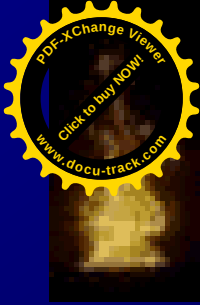
1. QUELQUES DEFINITIONS
2. QUANTITE DE CHALEUR ET TRAVAIL
3. ENERGIE INTERNE ET PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE
4. LES COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES
5. LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE
6. LES MACHINES THERMIQUES



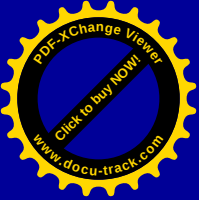
BAZGAOU
SCIENTIA



LA THERMODYNAMIQUE



La thermodynamique est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines thermiques déjà construites, la relation entre les phénomènes thermiques et les phénomènes dynamiques d'où son nom.



CHAPITRE 1

QUELQUES DEFINITIONS

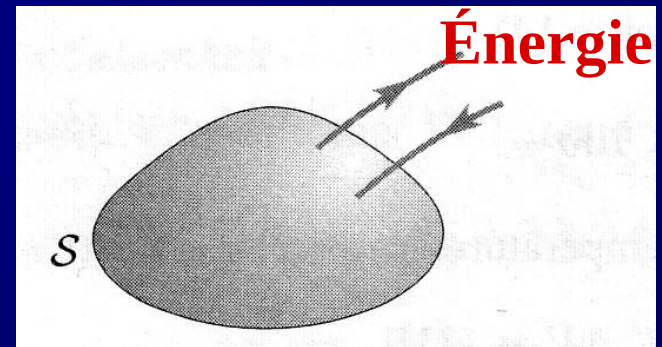
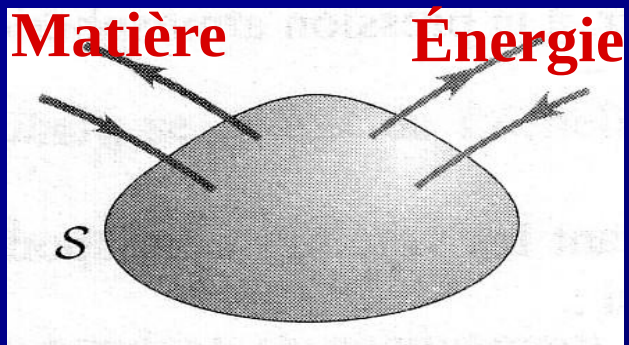
I- Le système :

I-1 Définitions :

Le **système** S est une partie de l'univers à laquelle on porte de l'intérêt. Le reste de l'univers est appelé « *milieu extérieur* ». Il est constitué d'un grand nombre de particules microscopiques délimitées par une surface fixe ou mobile, à travers laquelle s'effectuent des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur.

Un système peut être *ouvert* , *fermé* ou *isolé* :

- *système ouvert*: il peut échanger avec l'extérieur de la matière et de l'énergie. Exemple : du bois qui brûle.



- *système fermé* : il peut échanger avec l'extérieur de l'énergie mais pas de la matière. Exemple : Le circuit frigorigène d'un réfrigérateur.

- *système isolé* : il ne peut échanger avec l'extérieur ni énergie ni matière.



2 Conventions :

Les échanges d'énergie entre *le système* et *le milieu extérieur* s'effectuent par transfert de travail W ou de chaleur Q . Le signe des quantités W et Q est défini conventionnellement. Les énergies échangées avec le milieu extérieur seront affectées :

- d'un signe positif lorsqu'elles seront reçues par le système
- d'un signe négatif lorsqu'elles seront cédées par le système.

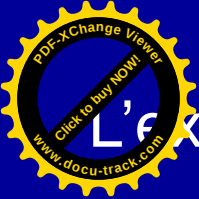
II-1 État d'un système, variables, équations et fonctions

II-1 Variables et équation d'état :

Connaître l'état d'un système, c'est déterminer (à tout instant t) *les valeurs* et *le nombre minimum* de *variables mesurables* (la quantité de matière, la pression, la température, le volume...) appelées pour cette raison *variables d'état* capables de *décrire le système*.

Les variables d'état ne sont toujours pas indépendantes, certaines d'entre elles peuvent être liées par une relation appelée *équation d'état* du type :

$$f(P, V, T, \dots) = 0$$



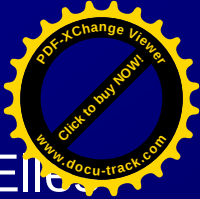
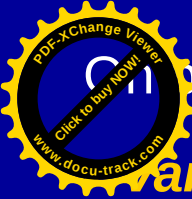
L'exemple le plus connu est celui du **GAZ PARFAIT**,
lequel la pression **P** , le volume **V** , la température **T** et le
nombre de moles (**n**) sont liés par la relation :

$$PV - nRT = 0$$

Dans ce cas, *il n'y a que deux variables indépendantes :*

$$P = f(V, T) \text{ ou } V = f(P, T) \text{ ou } T = f(V, P) .$$

Il suffit donc, pour définir l'état d'une certaine quantité de gaz
parfait, de connaître la valeur de deux des trois variables
puisque celle de la troisième en résulte.



On peut séparer l'ensemble de ces variables d'état en :

variables extensives, proportionnelles à *la masse* du système. Elles sont additives lors de la réunion de deux systèmes de même nature.

Exemple : *masse, volume, nombre total de particules....*

- **variables intensives**, indépendantes de *la quantité de matière* contenue dans le système. Exemple : *pression, température, masse volumique....*

Exemple :

1 litre d'eau à 300K + 1 litre d'eau à 300K $\longrightarrow$ 2 litres d'eau à 300K

$$\boxed{V_1;T \quad | \quad V_2;T} \longrightarrow \boxed{V_1 + V_2 ; T}$$

Le volume est une grandeur **extensive**

La température est une grandeur **intensive**.



Fonction d'état :

Souvent, on peut réaliser des *transformations* entre un état 1 (*état initial*) et un état 2 (*état final*) de plusieurs façons différentes, c.à.d en empruntant des *chemins différents*. En général, la variation Δf , entre l'état 1 et l'état 2, d'une fonction f dépend du *chemin suivi*.

Il existe en thermodynamique des *fonctions* $f(P,V,T,...)$ liées aux *variables d'état* dont les variations Δf au cours d'une transformation sont indépendantes du chemin suivi.

Ces fonctions sont dites *fonctions d'état* :

$$\Delta f_{1 \rightarrow 2} = f_2 - f_1 \quad \text{quelque soit le chemin suivi}$$

Exemple: L'enthalpie H et l'énergie interne U sont des *fonctions* mais le travail W et la chaleur Q ne sont pas des *fonction* .



Représentation graphique d'un état :

Considérons un système constitué de n moles d'un gaz parfait.

Son état à un instant t est déterminé par la connaissance de deux variables d'état indépendantes. Cet état peut ainsi être représenté par un point dans l'un des diagrammes suivants :

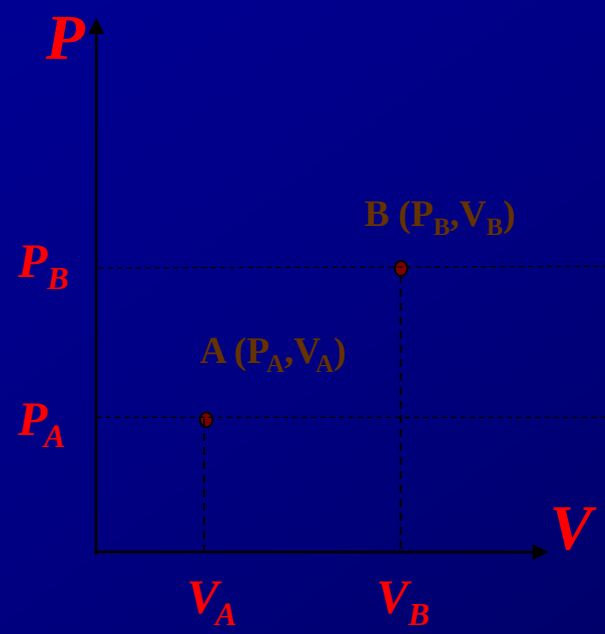


Diagramme de Clapeyron

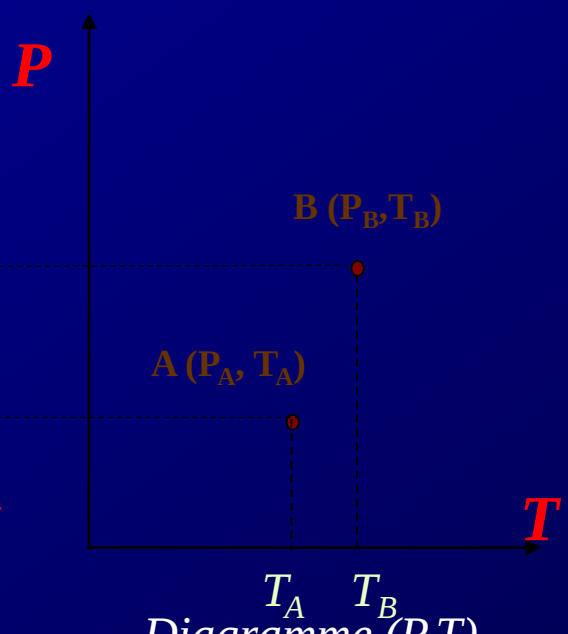


Diagramme (P,T)

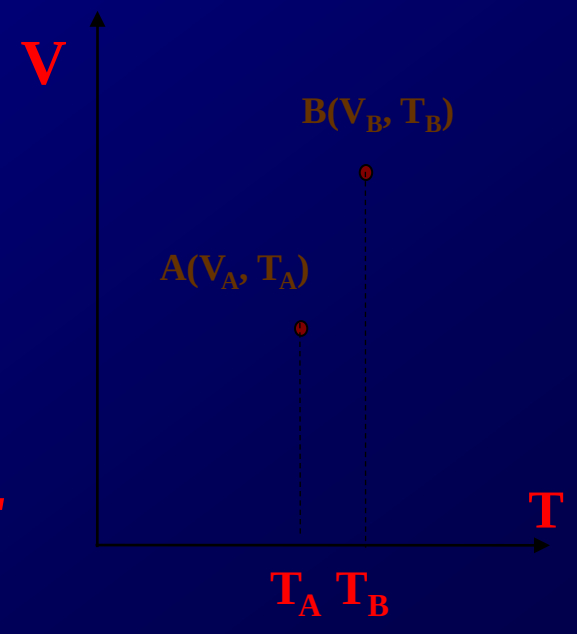
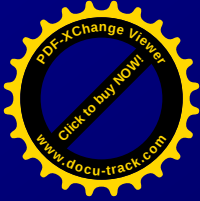
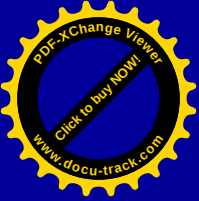


Diagramme (V,T)



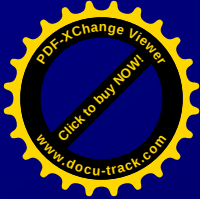
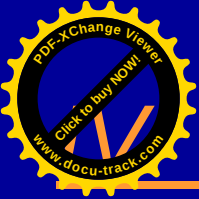
Dans le diagramme de Clapeyron:

L'état A est caractérisé par les variables thermodynamiques

$$P_A, V_A, \text{ et } T_A = P_A V_A / nR$$

L'état B est caractérisé par les variables thermodynamiques

$$P_B, V_B, \text{ et } T_B = P_B V_B / nR$$



État d'équilibre :

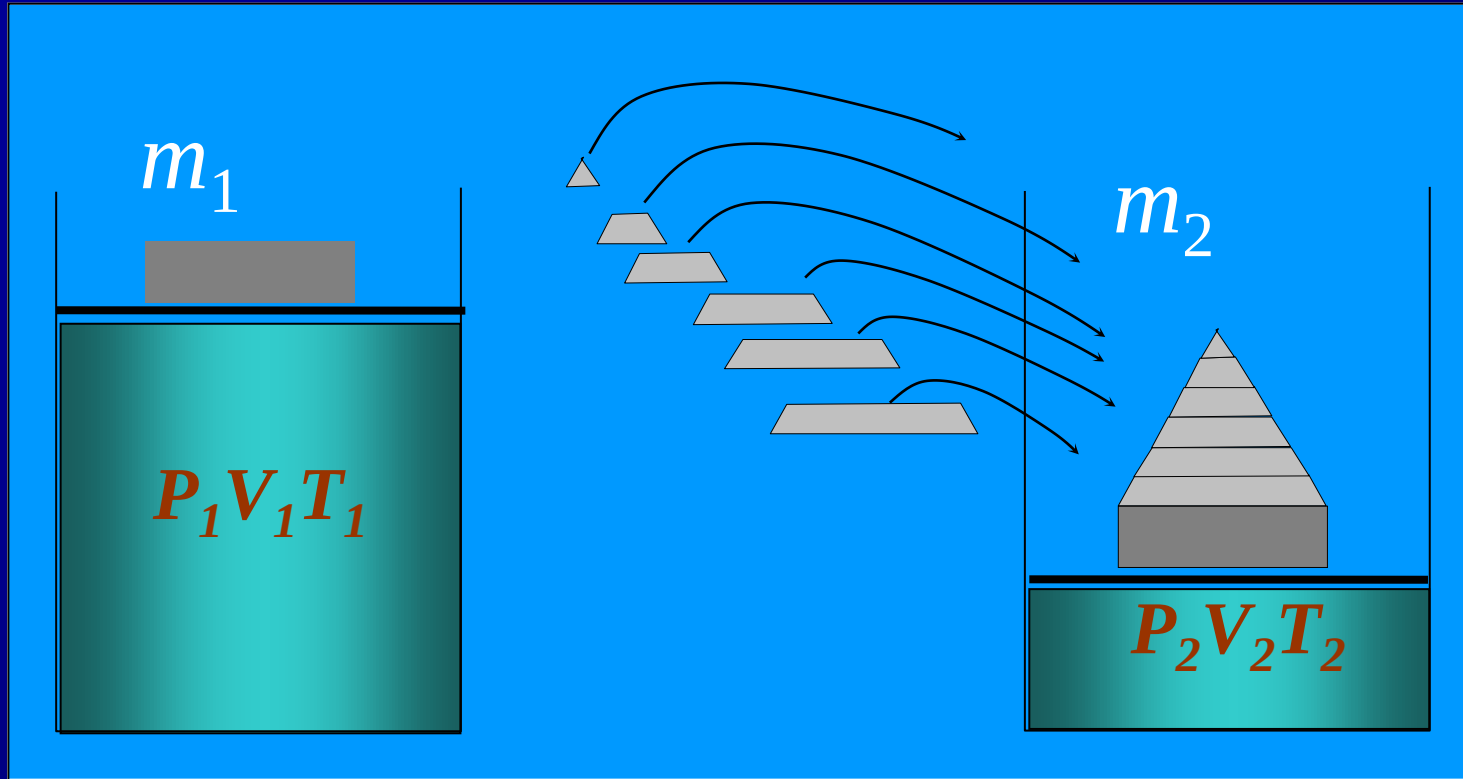
Un système se trouve dans un état d'équilibre si les variables qui définissent son état ne varient pas au cours du temps, et si les variables intensives ont la même valeur dans toute l'étendue du système :

Par exemple :

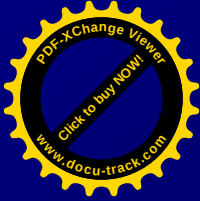
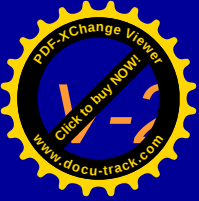
- Si la température est la même en chaque point et n'évolue pas au cours du temps, on a un équilibre thermique.*
- Si la pression est la même en chaque point et n'évolue pas au cours du temps, on a un équilibre mécanique.*

Transformation d'un système

v-1 Transformation quasi-statique



une transformation constituée suite
continue interne pour le système
étudié. A tout instant de la transformation,
les variables du système sont définies.



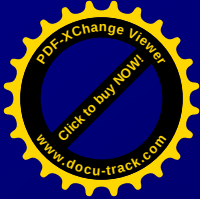
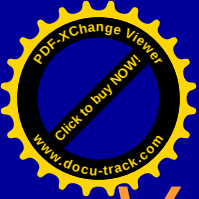
Transformation réversible

une transformation qui se fait par une succession d'états infiniment voisins, la condition concerne aussi bien le système étudié que le milieu extérieur.

V-3 Transformation irréversible

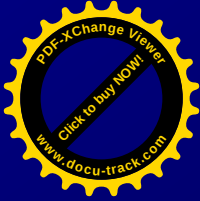
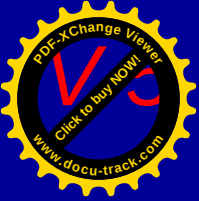
une transformation (brutale, Spontanée) qui ne répond pas au critère précédent. le cas si les états intermédiaires ne sont pas des états

.



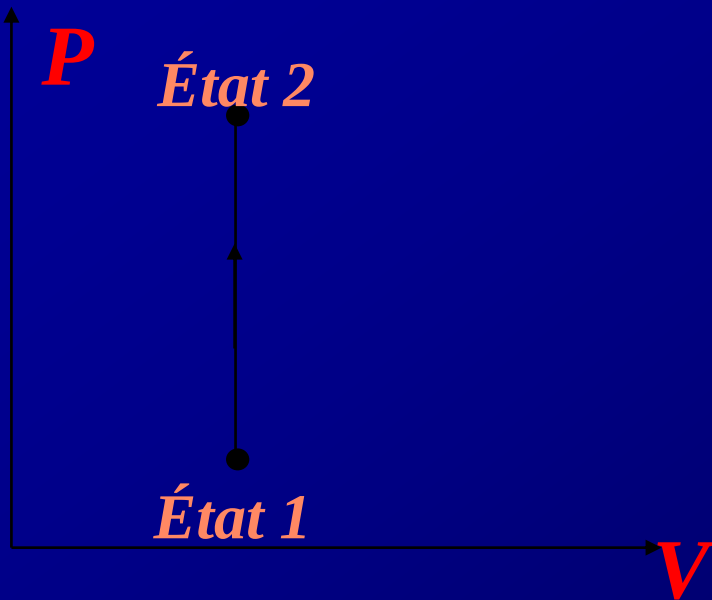
V-4 Remarques:

- *Une transformation quasi statique n'est pas nécessairement réversible (la traction sur un fil en dehors de la limite d'élasticité peut être réalisée de façon quasi statique et est irréversible).*
- *Une transformation est réversible si la transformation inverse passe par les mêmes états intermédiaires dans le sens inverse.*



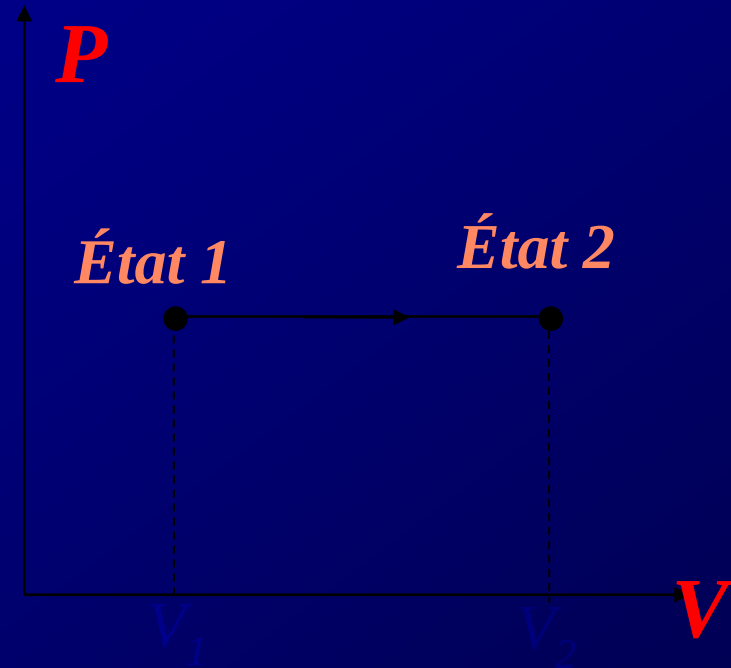
Transformations Particulières :

Transformation Isochore



C'est une transformation au cours de laquelle le volume demeure constant ($V = \text{Cste}$).

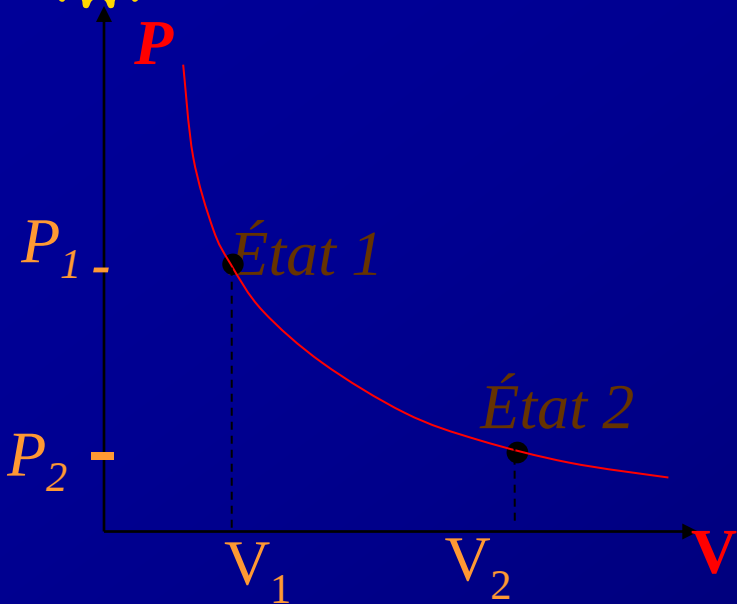
Transformation Isobare



C'est une transformation au cours de laquelle la pression demeure constante ($P = \text{Cste}$).

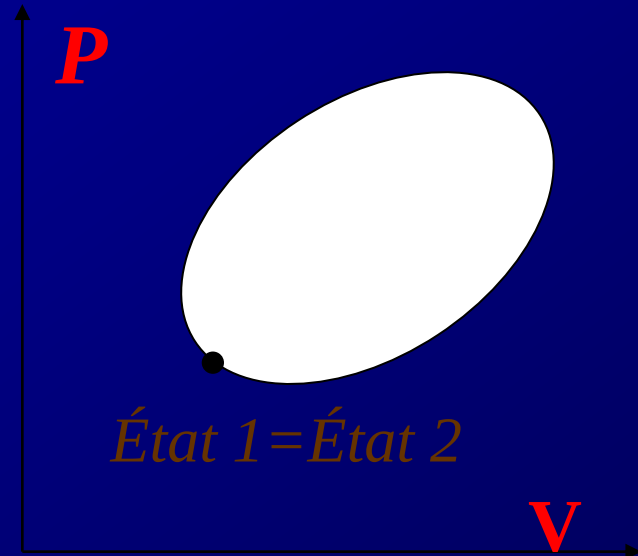


Transformation Isotherme (Cas du gaz Parfait)



une transformation au cours de laquelle la température demeure constante ($T = \text{Cste}$).

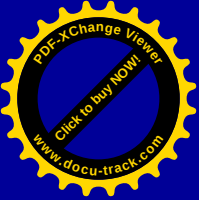
Transformation Cyclique



Pour ce type de transformation final est identique à initial.

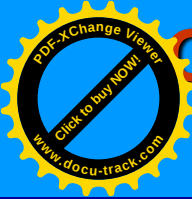
V-6 Transformation Adiabatique :

une transformation au cours de laquelle le système pas de chaleur avec le milieu extérieur.



CHAPITRE 2

QUANTITE DE CHALEUR ET TRAVAIL

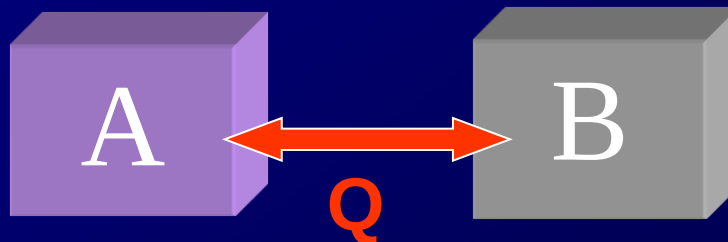


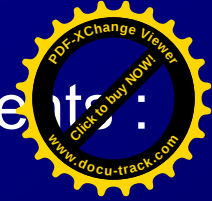
Chapitre II : QUANTITE DE CHALEUR ET TRAVAIL

I- La chaleur :

Deux corps de températures différentes mis en contact échangent de l'énergie calorifique de manière à parvenir à un état d'équilibre thermique où la température est la même pour les deux corps. Un des corps a perdu une partie de son énergie au profit de l'autre.

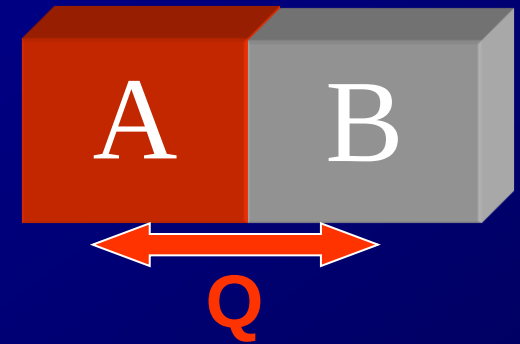
On dit que les deux corps ont échangé de *la chaleur*.



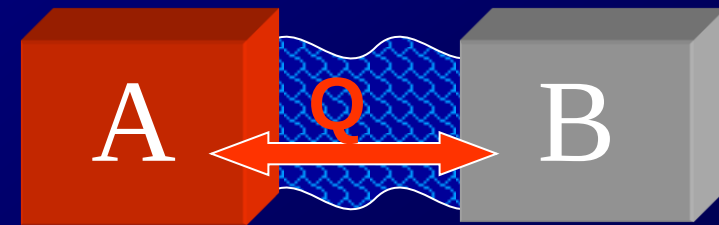


L'échange de chaleur peut avoir lieu selon 3 modes différents :

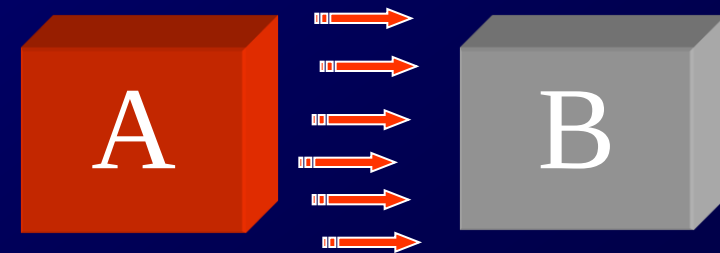
- **La conduction** : La chaleur passe d'un corps à l'autre par simple contact matériel,

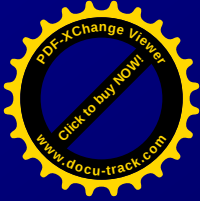
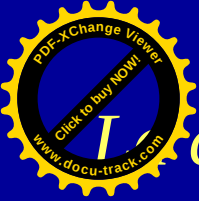


- **La convection** : La chaleur est entraînée *par un fluide en mouvement*,



- **Le rayonnement** : La chaleur est portée, à travers le vide ou un milieu transparent, par une onde électromagnétique.





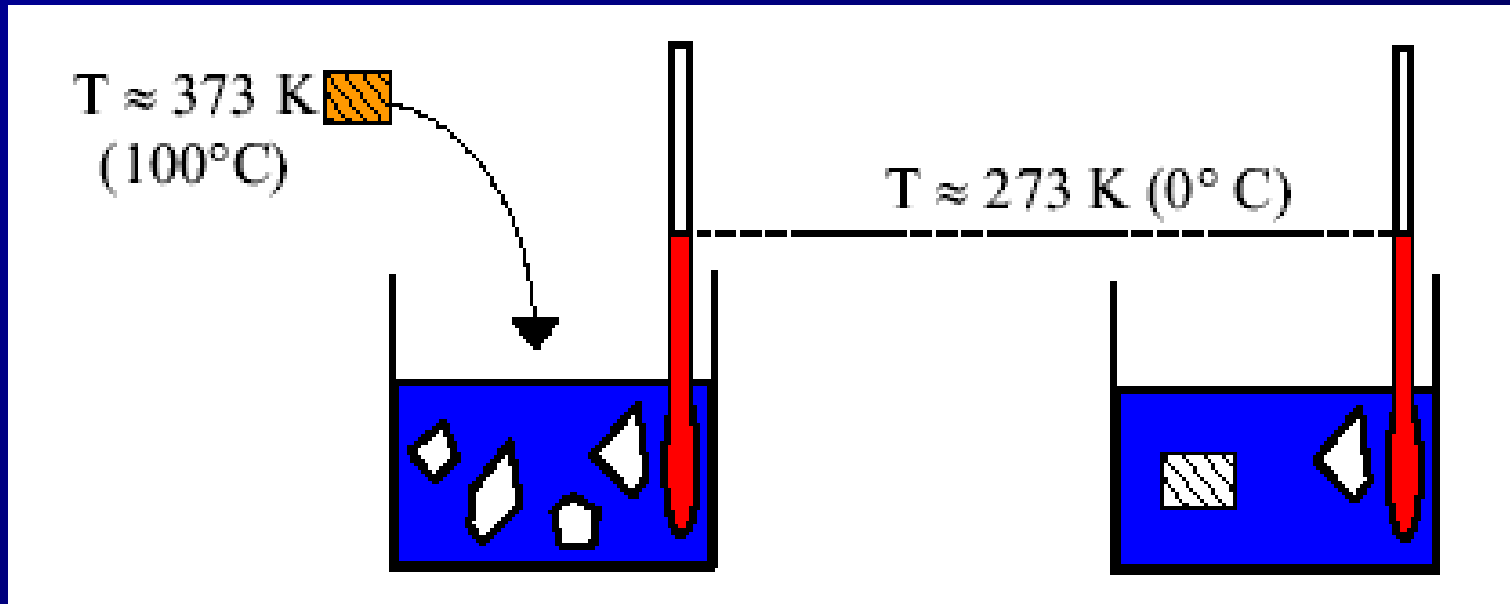
La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- à l'échelle microscopique, c'est une énergie cinétique échangée par agitation moléculaire (c'est à dire par chocs entre les molécules en mouvement)
- c'est une énergie qui s'exprime soit en joule [J] soit en calorie [cal] ($1 \text{ calorie} = 4.186 \text{ Joules}$)

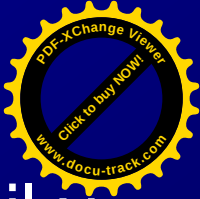
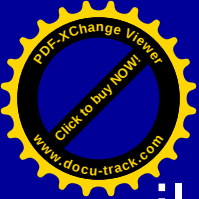
 Remarques :  un échange de chaleur peut s'effectuer sans que la

température varie : $(\delta Q \neq 0; dT = 0)$.

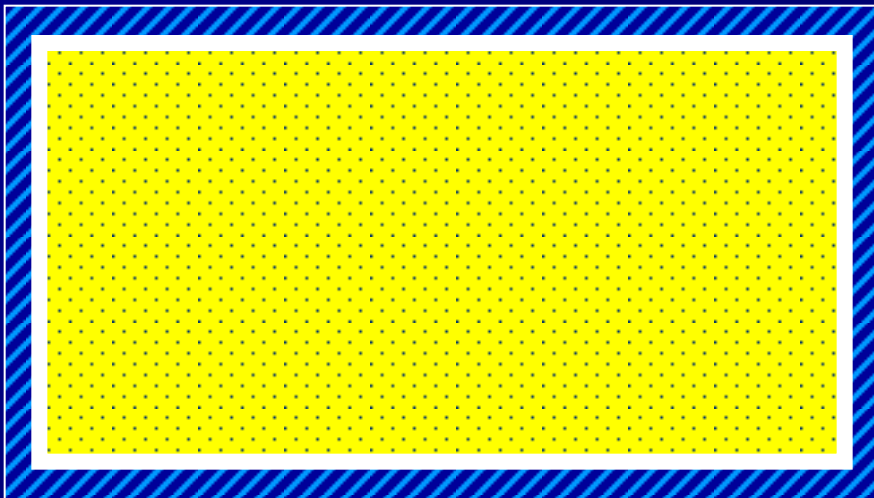
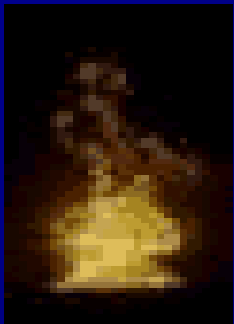
Exemple : la fusion d'un morceau de glace à 0°C
(changement d'état d'un corps).



Chaleur et Température sont deux grandeurs différentes.



- il peut y avoir variation de température sans qu'il y ait échange de chaleur ($\delta Q = 0$; $dT \neq 0$). C'est le cas des transformations *adiabatiques*.



Paroi adiabatique



Chaleur Massique :

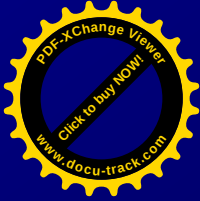
Lorsqu'un système absorbe une quantité de chaleur infinitésimale δQ et que sa température varie d'une quantité infinitésimale dT (elle passe de T à $T + dT$), on définit la chaleur massique c du système par :

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$$

$$(\text{ ou } \delta Q = mcdT)$$

m étant la masse du système

c la chaleur massique à la température T exprimée en $[Jkg^{-1}K^{-1}]$.



1 Chaleur massique à volume constant ou à pression constante :

Pour un système décrit par les trois variables P , V et T reliées par une loi d'état $f(P,V,T)=0$, la quantité de chaleur reçue au cours transformation élémentaire s'écrit à l'aide de deux des trois variables sous la forme :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{ou} \quad \delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T dP$$

 En fixant V ou P , on définit à partir de l'une ou l'autre de ces expressions :



$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$

Chaleur massique à volume constant

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

Chaleur massique à pression constante

Les chaleurs Q_v ou Q_p mises en jeu au cours du chauffage d'une substance de masse m de la température T_1 à la température T_2 :

$$Q_v = m \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

pour une transformation isochore ($V = \text{cste}$)

$$Q_p = m \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

pour une transformation isobare ($P = \text{cste}$)

Nous supposerons dans ce qui suit (pour des raisons de simplicité) que les quantités c_v et c_p sont constantes.



Dans ce cas on écrit que :

$$Q_v = mc_v(T_2 - T_1) \quad \text{et} \quad Q_P = mc_p(T_2 - T_1)$$

Notations adoptées :

c_p et c_v pour les *chaleurs massiques*. Elles s'expriment en $[JKg^{-1}K^{-1}]$.

$C_p = mc_p$ et $C_v = mc_v$ pour les *capacités calorifiques* (ou thermiques) d'une masse m . Elles s'expriment en $[JK^{-1}]$. Elles représentent la chaleur nécessaire pour faire varier la température du système de 1 degré Kelvin (1 K).

$C_{mp} = Mc_p$ et $C_{mv} = Mc_v$ pour les *capacités calorifiques* (ou thermiques) molaires. Elles s'expriment en $[Jmole^{-1}K^{-1}]$. M étant la masse molaire du corps étudié $[Kg mole^{-1}]$.

Chaleur latente de changement de phase (d'état) d'un corps pur:

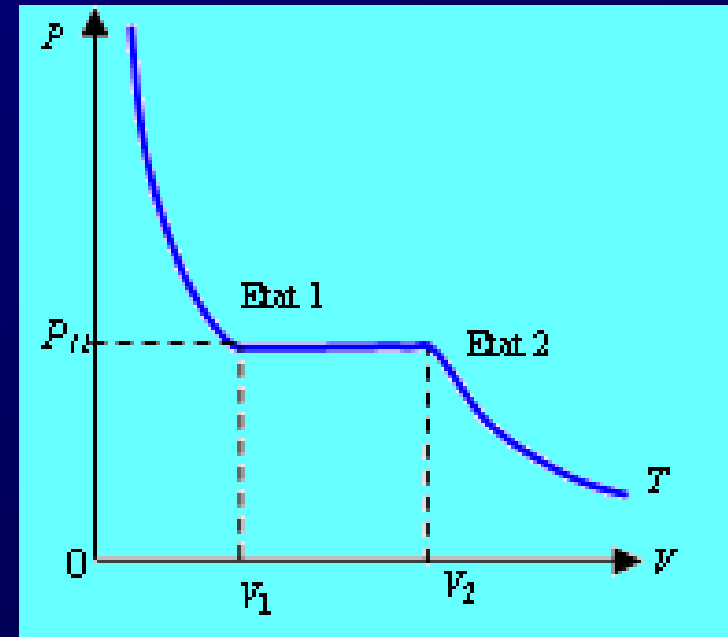
On appelle chaleur latente (massique) de changement d'état d'un corps pur, à la température T , la quantité de chaleur L qu'il faut fournir à l'unité de masse de ce corps passant d'un état (solide, liquide ou gazeux) à un autre état sous pression constante à la température T .

la chaleur correspondant au changement d'état d'une masse m d'un corps s'écrit :

$$Q = mL$$

L : est la chaleur latente de changement d'état en $[JKg^{-1}]$

m : est la masse du corps subissant le changement d'état





Remarque:

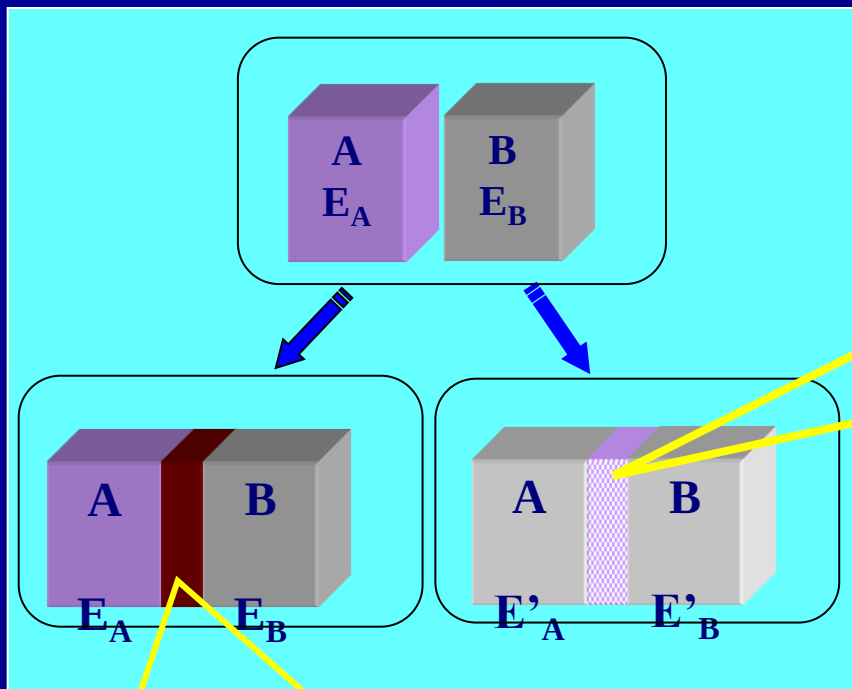
La chaleur latente L est positive si l'état final est plus désordonné que l'état initial.

Exemple:

- *La chaleur latente de fusion est positive ($L_F > 0$) : c'est à dire qu'il faut fournir de la chaleur pour faire fondre un solide. (Exemple: la chaleur latente de fusion de la glace est $L = 80 \text{ cal/g}$).*
- *La chaleur latente de solidification est négative ($L_S < 0$) : c'est à dire qu'un liquide libère de la chaleur en se solidifiant.*

Équilibre Thermique

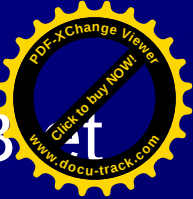
1.3.1 Équilibre thermique entre deux systèmes :



A et B conservent leurs états initiaux E_A et E_B . La cloison est alors dite *adiabatique*

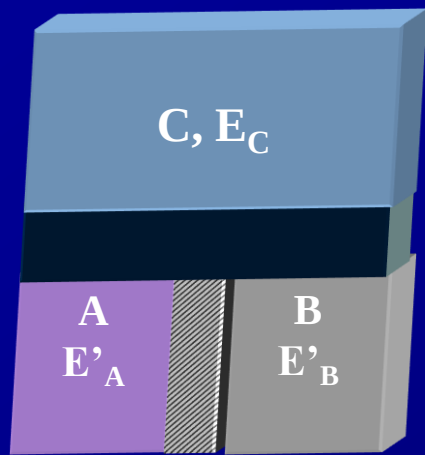
les systèmes évoluent vers de nouveaux états d'équilibre E'_A et E'_B . La cloison est alors dite *diatherme*

Les deux systèmes ont échangé de la chaleur. La chaleur perdue par l'un est gagnée par l'autre



2 Cas de trois systèmes

Considérons maintenant trois systèmes A, B et C dans les états d'équilibre respectifs E_A , E_B et E_C

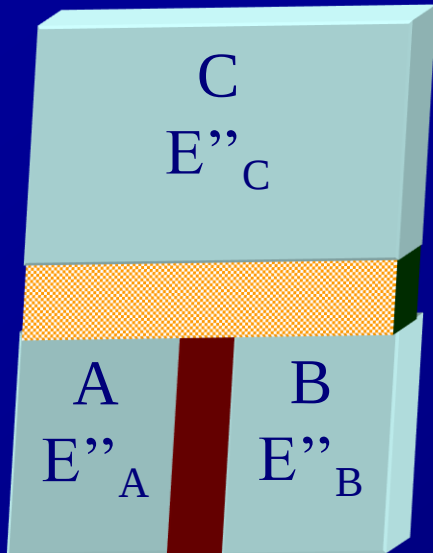


- Séparons C de A et B par une cloison adiabatique et mettons A et B en contact par l'intermédiaire d'une cloison diatherme

Dans ce cas:

- Seuls les systèmes A et B évoluent vers deux états d'équilibre E'_A et E'_B identiques : *A et B sont en équilibre thermique entre eux.*
- Le système C n'évolue pas.

3.2 Cas de trois systèmes



- Séparons ensuite A et B par une cloison adiabatique et mettons les indépendamment en contact avec C par l'intermédiaire d'une cloison diatherme.

Les trois systèmes évoluent vers de nouveaux états d'équilibre (identiques) E''_A E''_B et E''_C .

Les trois systèmes sont en équilibre thermique entre eux.

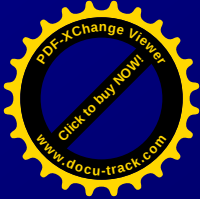
3 Principe zéro de la Thermodynamique

Le résultat précédent porte le nom de **principe zéro de la Thermodynamique** :

« Deux systèmes A et B en équilibre thermique avec un troisième système C sont en équilibre thermique entre eux ».

En désignant par T_A , T_B et T_C les températures de ces systèmes, on peut écrire:

$$T_A = T_C \quad \text{et} \quad T_B = T_C \quad \text{d'où} \quad T_A = T_B$$



4 Application : Calorimétrie

Définition:

La calorimétrie est la mesure des échanges de chaleur entre différents corps.

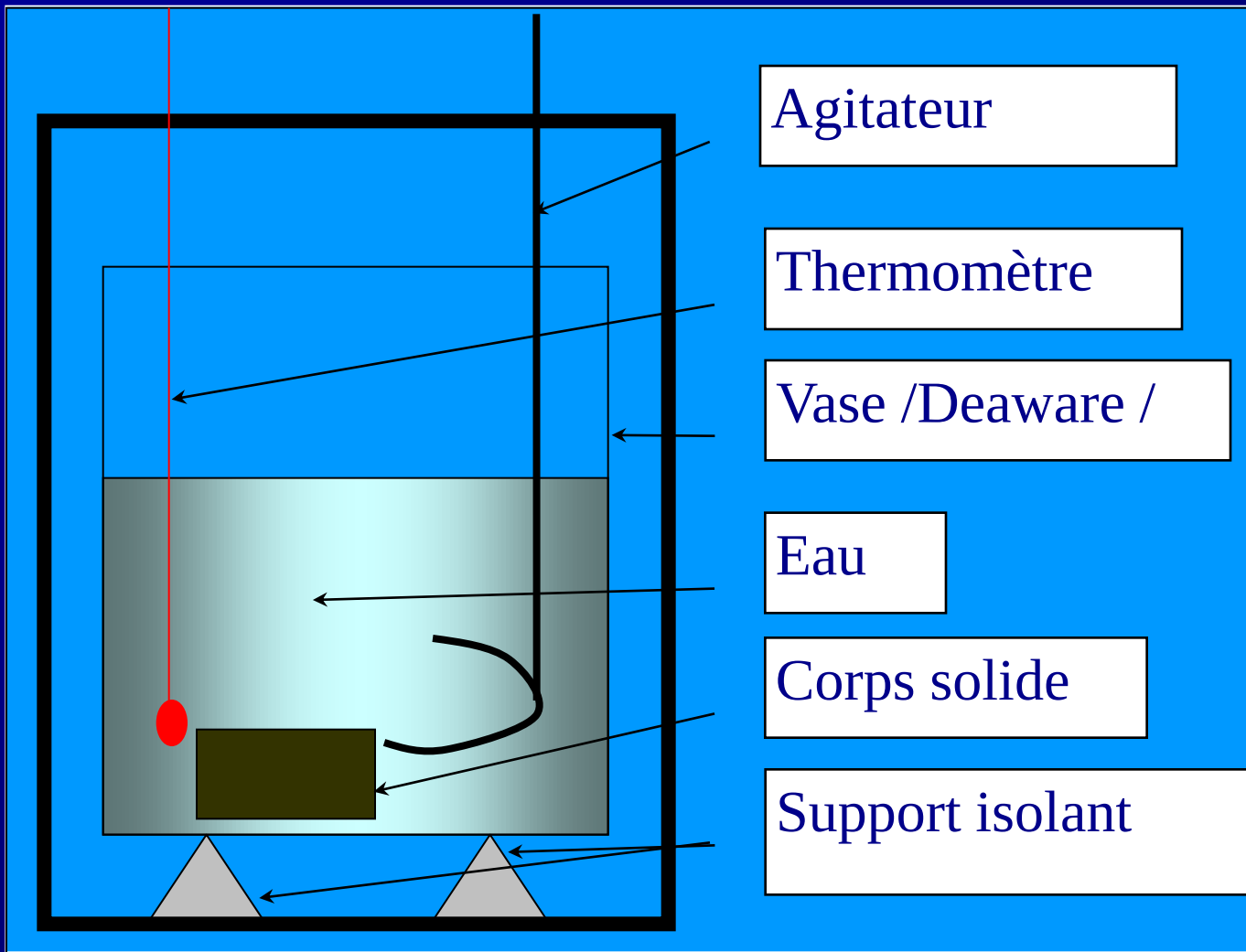
Une méthode utilisée est la méthode des mélanges dans laquelle les échanges de chaleur se font à pression constante:

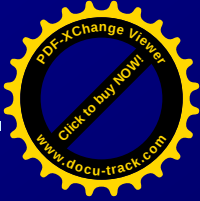
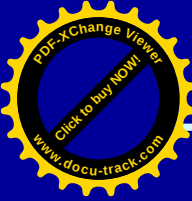
Un récipient contenant de l'eau est placé dans une *enceinte adiabatique*. Soit **M** la masse de l'eau. La température initiale est **T_0** .

On introduit dans l'eau un corps de masse **m** à la température **T_1** ($T_1 \neq T_0$).

Chapitre II : QUANTITE DE CHALEUR ET TRAVAIL

1.4 Application : Calorimétrie



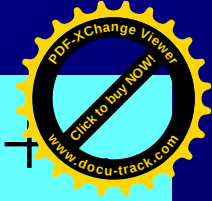
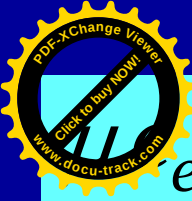


La température du mélange s'établit à T_2 .

On se propose de calculer la chaleur massique C_p à pression constante du corps étudié.

On note c_0 la chaleur massique de l'eau et μ la masse d'eau équivalente au calorimètre et ses accessoires (thermomètre, agitateur, ...)

μ est dite « *valeur en eau* » du calorimètre :



$$m_{\text{eau}} = m_{\text{agit}}c_{\text{agit}} + m_{\text{thermo}}c_{\text{thermo}} + m_{\text{vase}}c_{\text{vase}} +$$

m_{agit} et c_{agit} *masse et chaleur massique de l'agitateur,*

m_{thermo} et c_{thermo} *masse et chaleur massique du thermomètre*

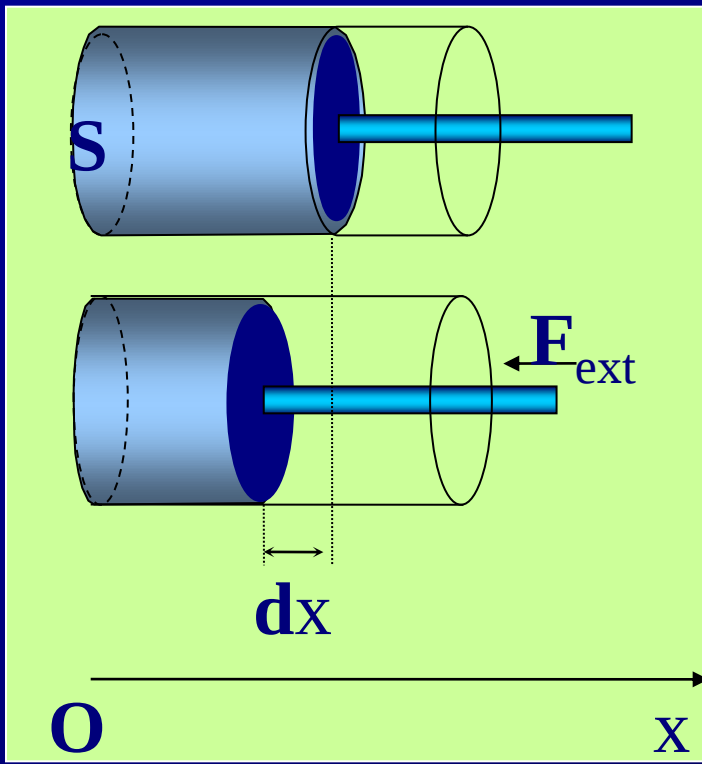
m_{vase} et c_{vase} *masse et chaleur massique du vase calorimétrique*

*Puisque le calorimètre (système 1) et la masse m (système 2) forment un **système isolé thermiquement**, on écrit que le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur :*

$$Q(\text{corps}) + Q(\text{calorimètre}) = 0$$

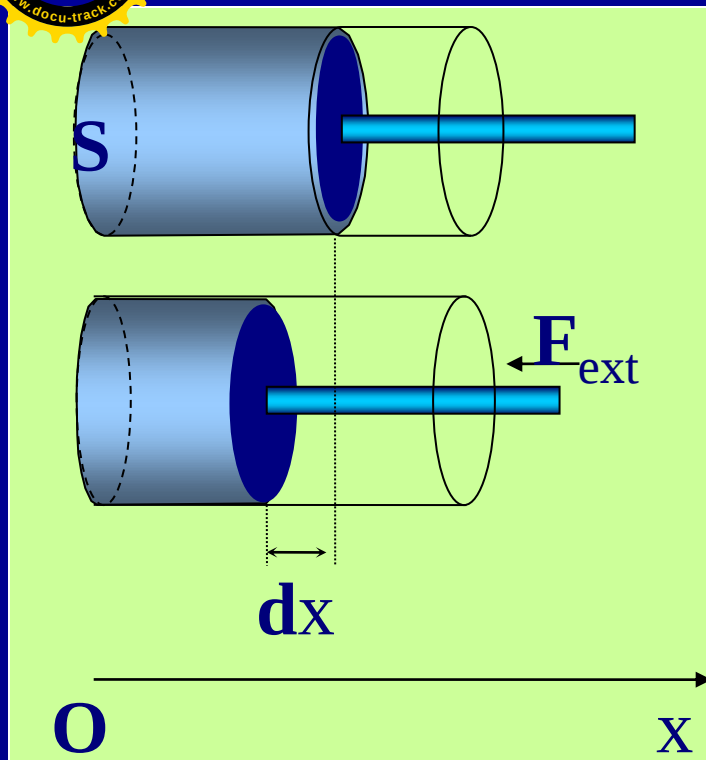
II - Travail

Un système constitué d'un fluide enfermé dans une enceinte cylindrique muni d'une paroi mobile (piston). Le mouvement du piston sous l'action des forces extérieures (forces de pression) entraîne une compression ou une dilatation du fluide.



Le travail élémentaire δW de la résultante F_{ext} , des forces extérieures, au cours d'un déplacement dx du piston s'écrit en négligeant les frottements du piston sur les parois:

$$dW = \vec{F}_{ext} \vec{dx}$$



en introduisant :

$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$$

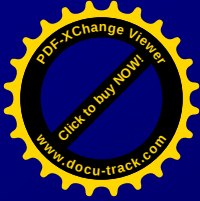
Soit :

$$dV = Sdx$$

l'élément de volume balayé par le piston au cours du déplacement dx :

$$dW = - P_{ext} dV$$

W représente *une forme d'énergie* échangée entre le système et le milieu extérieur



introduisant :

$$P_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} / S$$

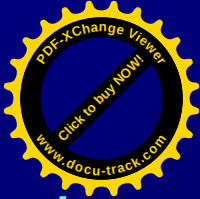
et $dV = -Sdx$

(dV est la variation algébrique du volume)

on peut écrire :

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

W représente *une forme d'énergie* échangée entre le système et le milieu extérieur.

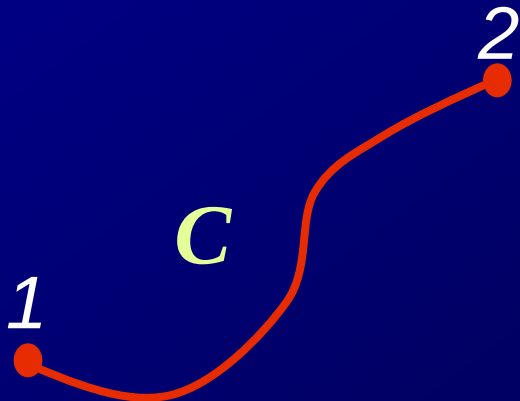


1 Remarques :

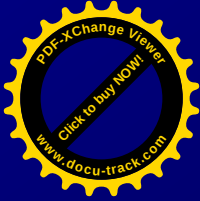
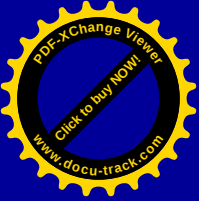
a) si le piston se déplace vers la droite alors dV augmente ($dV > 0$) et le travail est cédé (ou *fourni*) au milieu extérieur ($\delta W < 0$).

b) le travail est fourni au système ($\delta W > 0$) s'il y a diminution du volume ($dV < 0$).

Au cours d'une transformation entre deux états distincts, le travail fourni par le milieu extérieur s'obtient en effectuant l'intégrale le long du chemin suivi (C) :



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



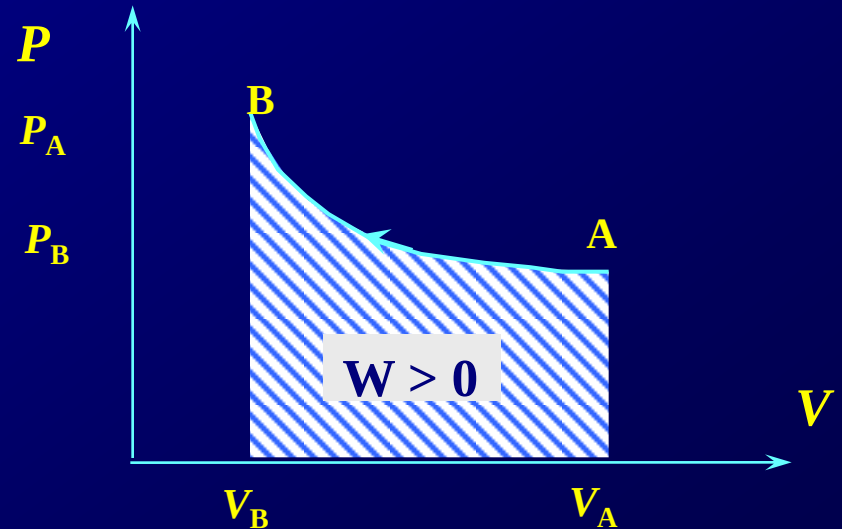
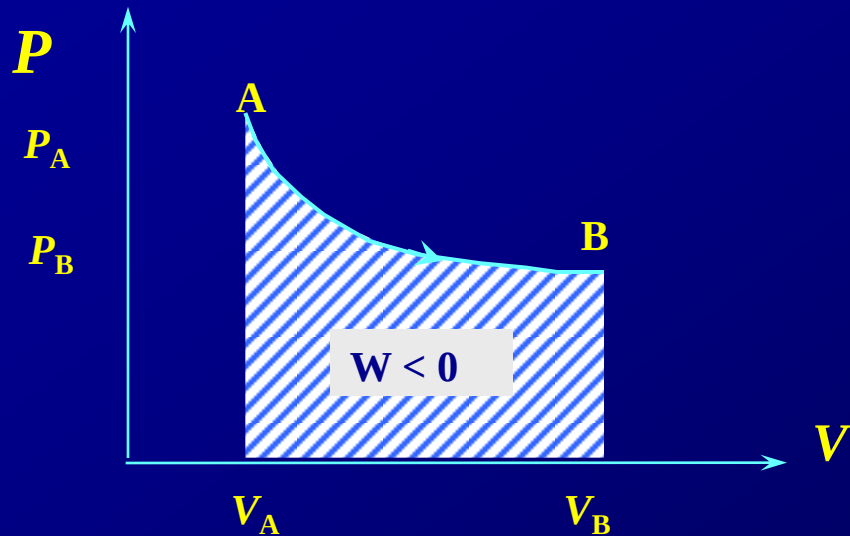
b) Si la transformation entre l'état initial et l'état final est *réversible* alors le système est, à tout instant, en équilibre avec le milieu extérieur c'est à dire: ($P_{\text{ext}} = P$)

Ainsi :

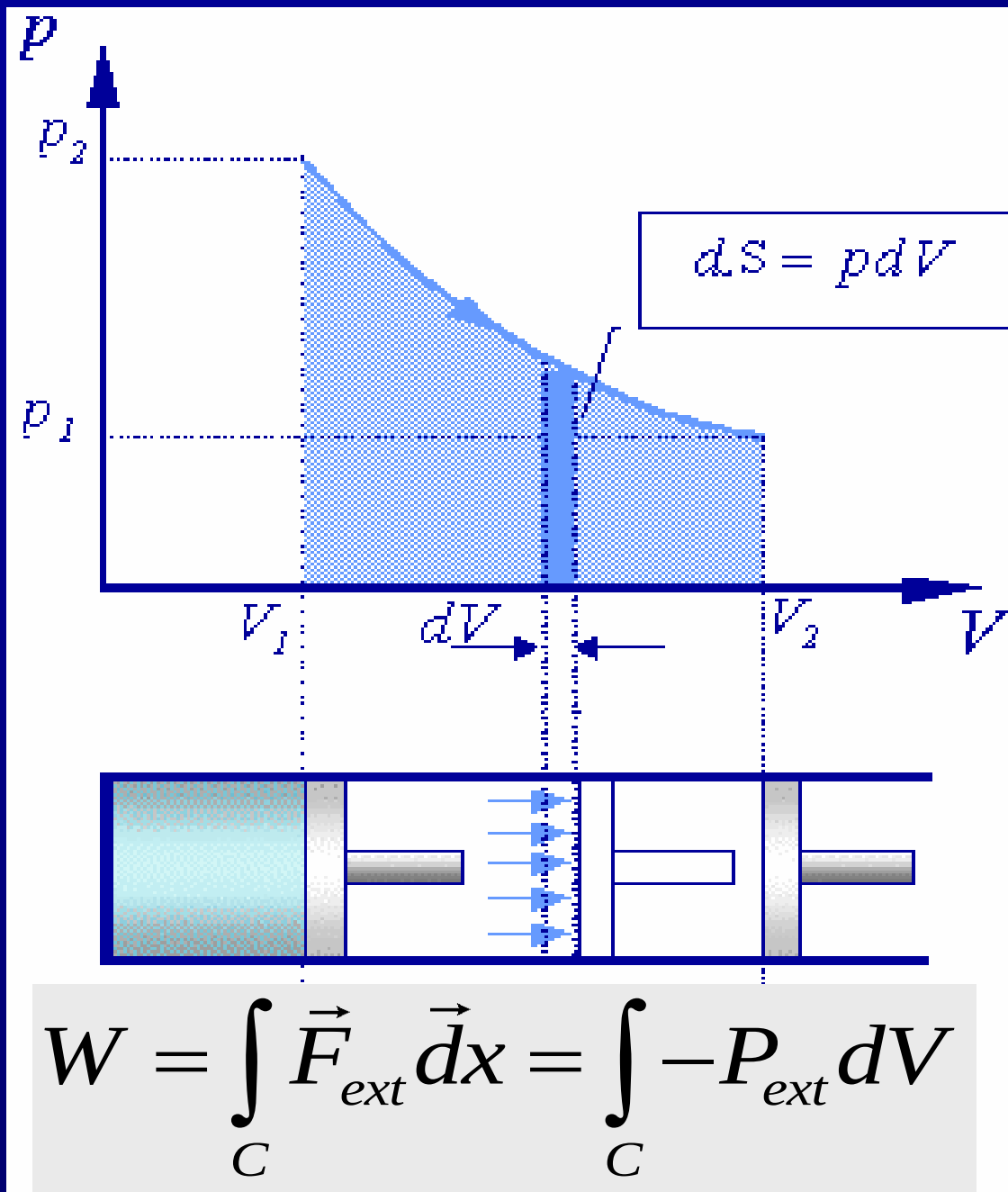
$$W = - \int_c P dV$$

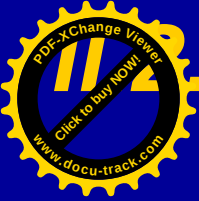
II.2 Interprétation graphique :

La valeur absolue du travail est donnée par l'aire S sous la courbe $P(V)$ (diagramme de *CLAPEYRON*) décrite par la transformation du système, le signe étant donné par le sens de l'évolution.



$$W = \int_C \vec{F}_{ext} d\vec{x} = \int_C -PdV$$



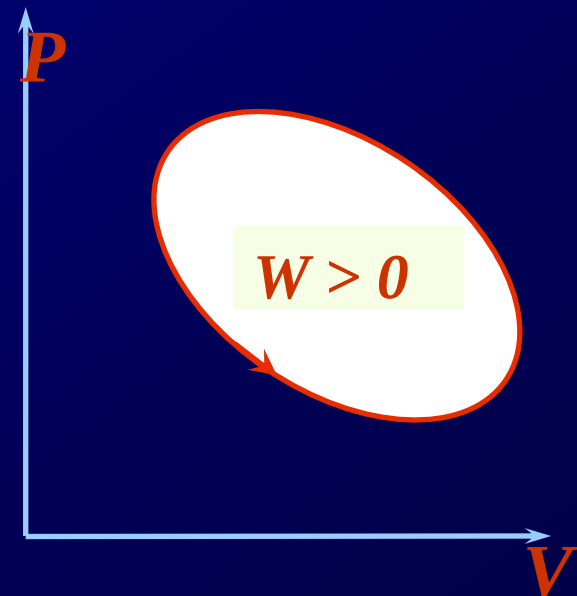
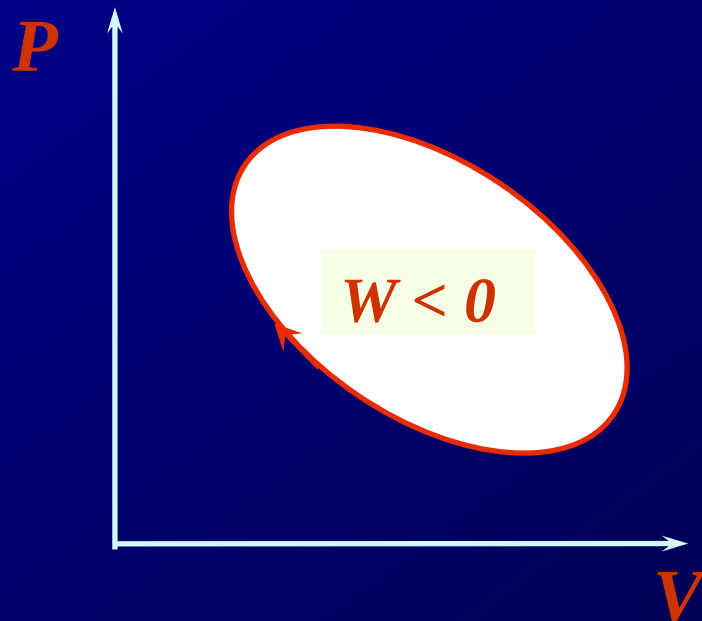


1 Cas des cycles :

Dans le cas d'un cycle, la courbe est fermée et le travail est donné par l'aire intérieure à la courbe, son signe étant donné par le sens de parcours.

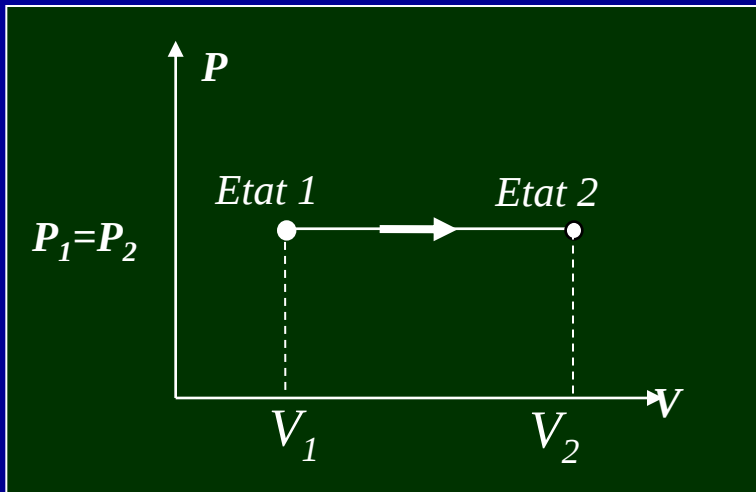
Si ce travail est **négatif**, il s'agit d'un **moteur** (cycle décrit dans le sens des aiguilles d'une montre)

Si le travail est **positif**, il s'agit d'un cycle **récepteur** (cycle décrit dans le sens contraire des aiguilles d'une montre)



II.2 Cas d'une transformation isobare ($P=c$)

Dans le cas d'une transformation isobare on a:



$$W_{1-2} = -P_{\text{ext}} \int_1^2 dV = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

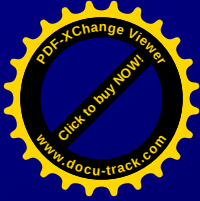
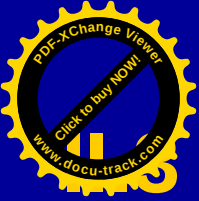
Si la transformation isobare est réversible ($P=P_{\text{ext}}$), alors

$$W_{1-2} = -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$$

II.2.3 Cas d'une transformation isochore ($V=c$):

Dans ce cas $dV = 0$ et le travail des forces de pression est nul :

$$W_{1-2} = 0$$



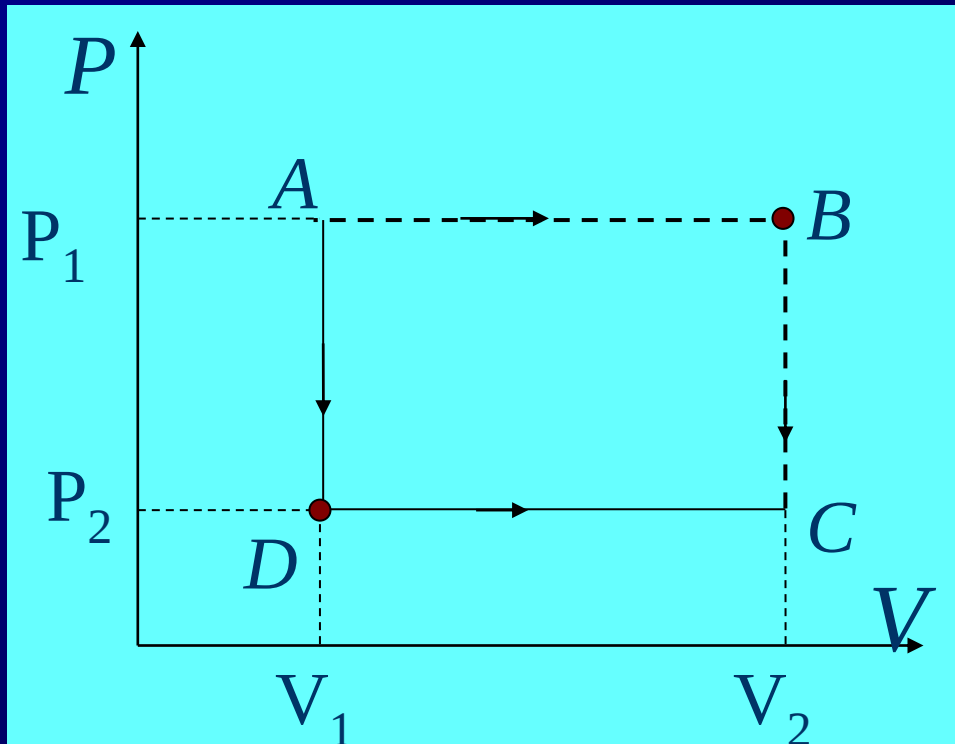
Particularité

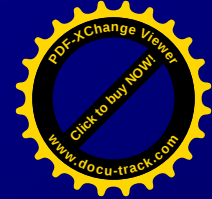
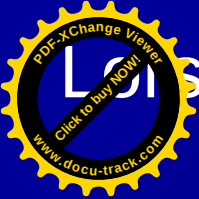
Dans le cas général, le travail dépend du chemin suivi

Calculons le travail pour passer de A en C suivant deux chemins réversibles différents :

✓ (1) une *transformation isobare* (A-B), puis une *transformation isochore* (B-C)

✓ (2) une *transformation isochore* (A-D), puis une *transformation isobare* (D-C)





Lois d'une transformation isochore :

$$\delta W = 0$$

Pour une transformation isobare réversible :

$$\delta W = - P dV$$

Il vient alors :

$$W_1 = - P_1(V_2 - V_1) \quad \text{et} \quad W_2 = - P_2(V_2 - V_1).$$

Ainsi :

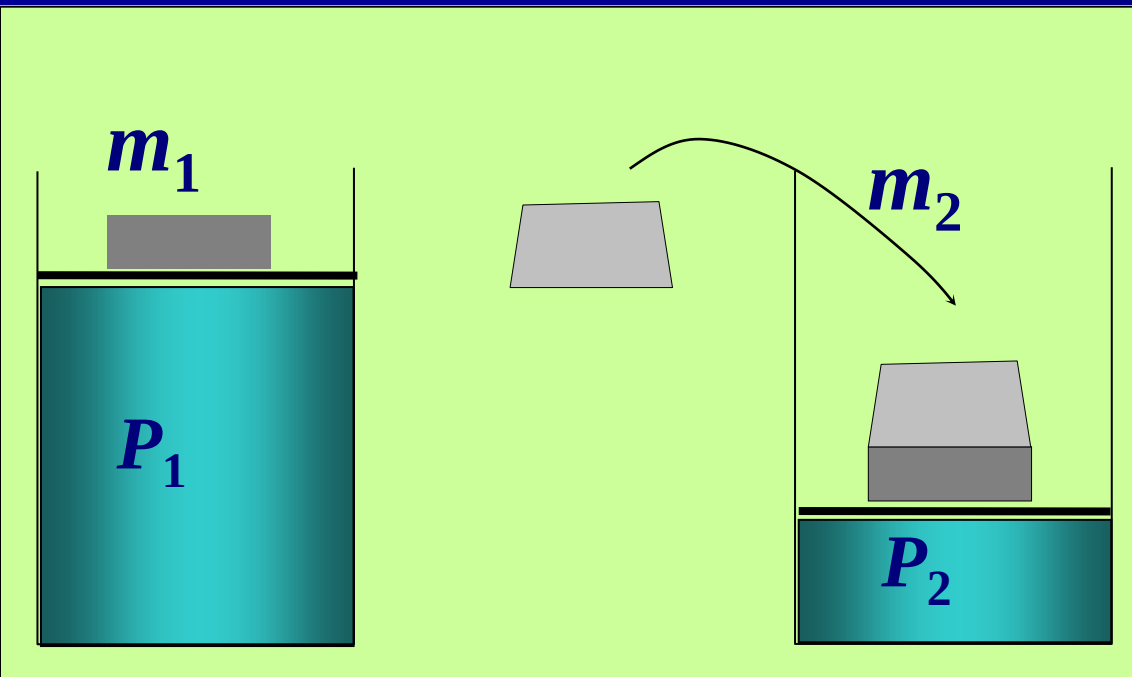
$$W_1 \neq W_2$$

Le travail n'est donc pas une fonction d'état puisqu'il dépend du chemin suivi.

Exemple: Compression d'un Gaz Parfait

On considère n moles d'un gaz parfait enfermées dans un récipient (cylindre) non adiabatique dont l'une des parois solides (piston) est mobile. Le système (Gaz) a une température T , un volume V_1 et une pression P_1 sous l'action d'une masse m_1 posée sur le piston. On fait subir à ce gaz une transformation l'amenant à un nouveau état caractérisé par la même température T , le volume V_2 et la pression P_2 , ceci en ajoutant une masse supplémentaire à m_1 .

II.4.1 Compression isotherme spontanée (irréversible)



$$P_2 > P_1$$

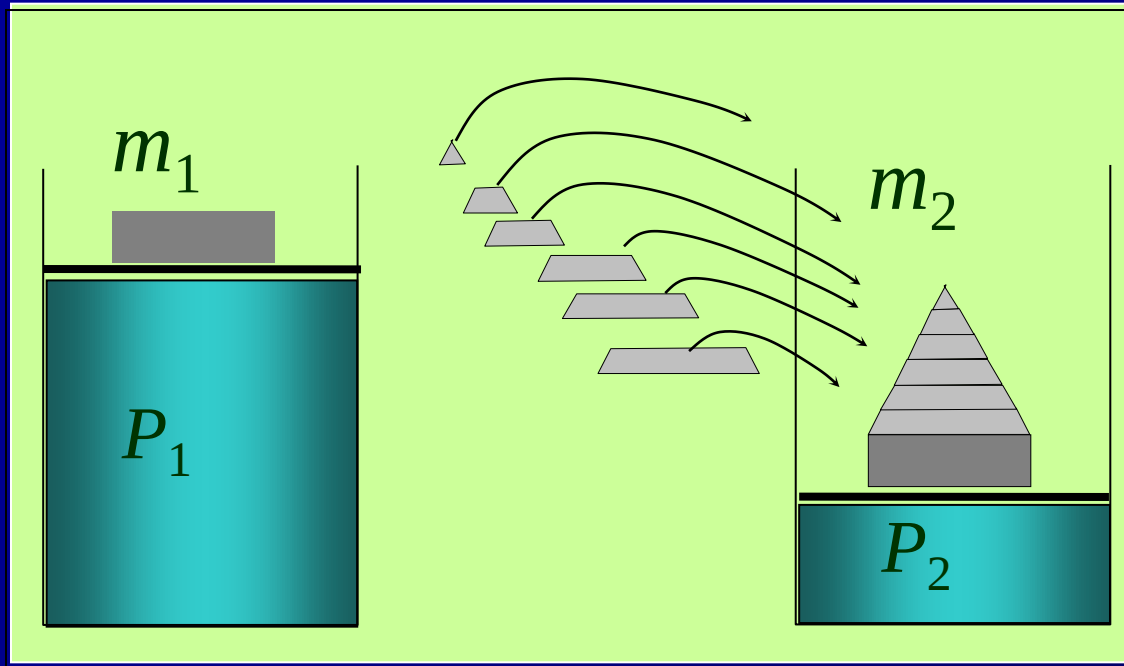
↓

$$W_{12} > 0$$

$$W_{12} = W_{12}^{Brut} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} dV = P_{ext} \int_{V_2}^{V_1} dV$$

$$= P_2 (V_1 - V_2) = P_2 V_2 \left[\frac{V_1}{V_2} - 1 \right] = P_1 V_1 \left[\frac{P_2}{P_1} - 1 \right]$$

II.4.2 Compression isotherme quasi statique



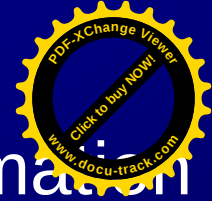
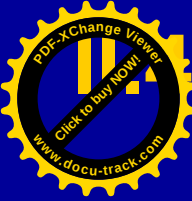
on passe de la masse m_1 à la masse m_2 en ajoutant progressivement des petites masses Δm à m_1 jusqu'à ce que la masse devienne égale à m_2



Puisque la transformation est quasi-statique, on considère alors qu'à chaque instant, la pression extérieure P_{ext} est égale à la pression P du système.

$$W_{12} = W_{12}^{\text{quasi-st}} = \int_{V_1}^{V_2} -nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

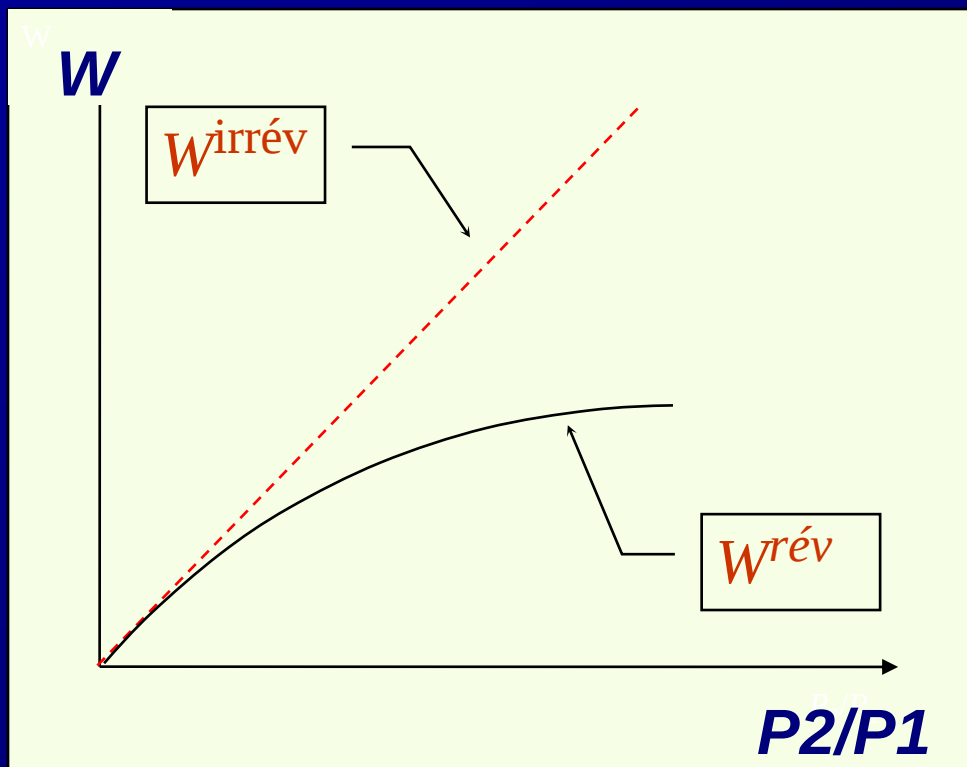
$$W_{12}^{\text{quasi-st}} = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} > 0$$



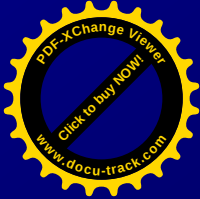
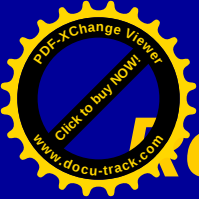
3 Récapitulation:

Le travail mis en jeu lors d'une transformation irréversible, amenant un système d'un état 1 à un état 2, est toujours supérieur à celui échangé lors d'une transformation réversible.

La transformation réversible est la plus économique.

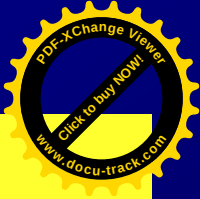
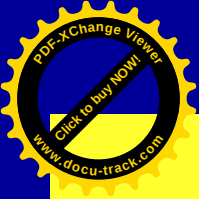


$$W^{\text{irréversible}} > W^{\text{réversible}}$$



Remarque :

Une transformation réversible (ou quasi statique) n'est accompagnée d'aucune perte d'énergie (pas de frottement).



CHAPITRE 3

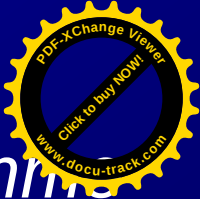
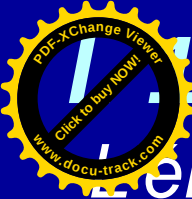
ENERGIE INTERNE ET PREMIER PRINCIPE DE LE THERMODYNAMIQUE

I. L'énergie interne

Que le système soit solide, liquide ou gazeux, les particules (atomes ou molécules) qui le constituent sont toujours animées de vibrations dans le cas des solides ou de mouvements désordonnés pour les liquides ou les gaz.

A ces mouvements microscopiques est associée l'énergie cinétique U_c de l'ensemble des particules.

De plus, entre ces particules (atomes ou molécules) peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) auxquelles on associe une énergie potentielle d'interaction U_p .



Définition

L'énergie interne d'un système est égale à la somme des énergies de toutes les particules le constituant :

$$U = U_c + U_p$$

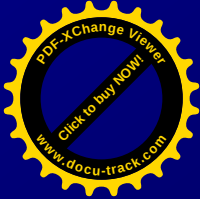
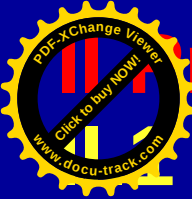
I. 2 Remarque

L'énergie totale **E** , du système, est la somme :

$$E = E_c + E_p + U$$

E_c est l'énergie cinétique macroscopique due au mouvement d'ensemble du système sous l'effet des forces extérieures.

E_p est l'énergie potentielle provenant des forces extérieures : forces de pesanteur, forces électromagnétiques,...

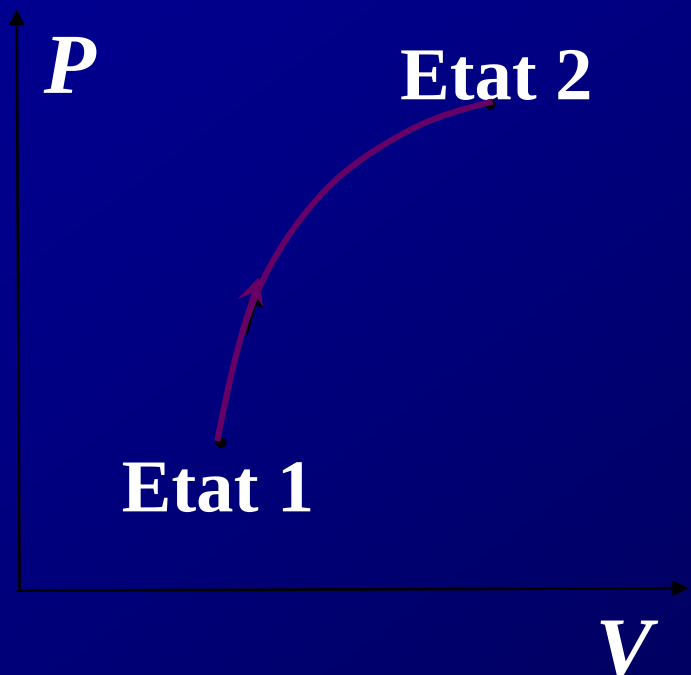


II.1 Premier Principe :

Énoncé:

La somme algébrique du travail W et de la chaleur Q échangés par un système fermé avec le milieu extérieur, au cours d'une transformation, est égale à la variation $U_2 - U_1$ de son énergie interne.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$



II.2 Remarque:

Cette variation est indépendante de la nature des transformations (c.à.d. du chemin suivi). Elle ne dépend que de l'état initial (1) et de l'état final (2). Il en résulte que: U est une fonction d'état.

1. Expression différentielle du premier Principe

Pour une transformation, entre deux états d'équilibre infiniment proches le premier principe s'écrit :

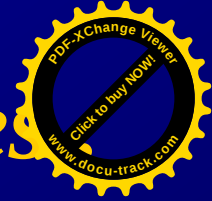
$$dU = \delta W + \delta Q$$

II.4 Cas d'un système isolé :

La variation de l'énergie interne d'un système isolé est NULLE

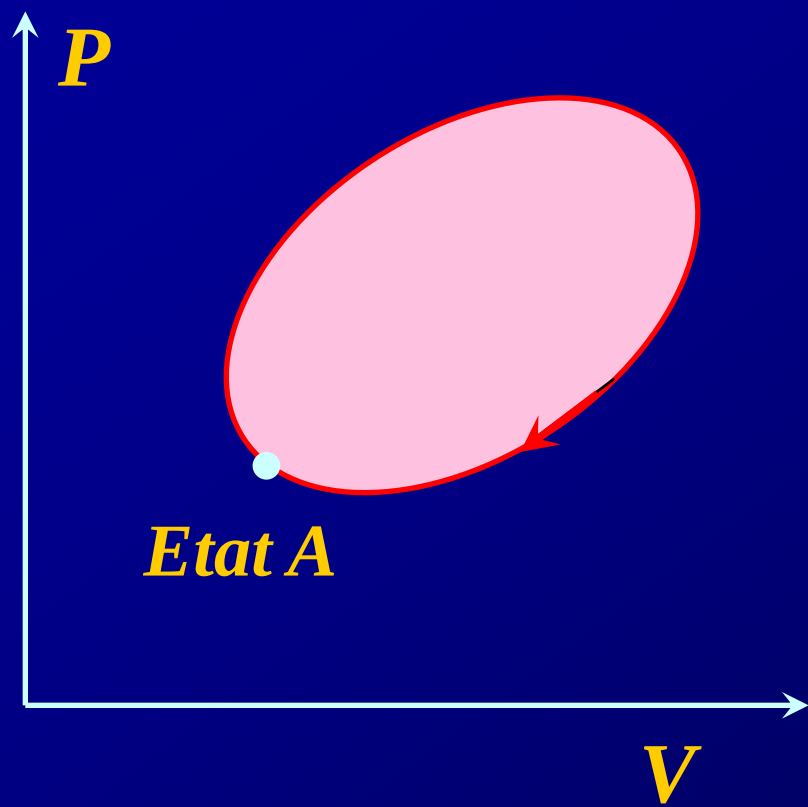
$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0 \text{ car } W=0 \text{ et } Q=0.$$

l'énergie interne d'un système isolé est constante.



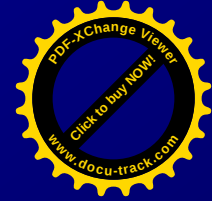
Cas des transformations particulières

I.5.1 Transformation cyclique:

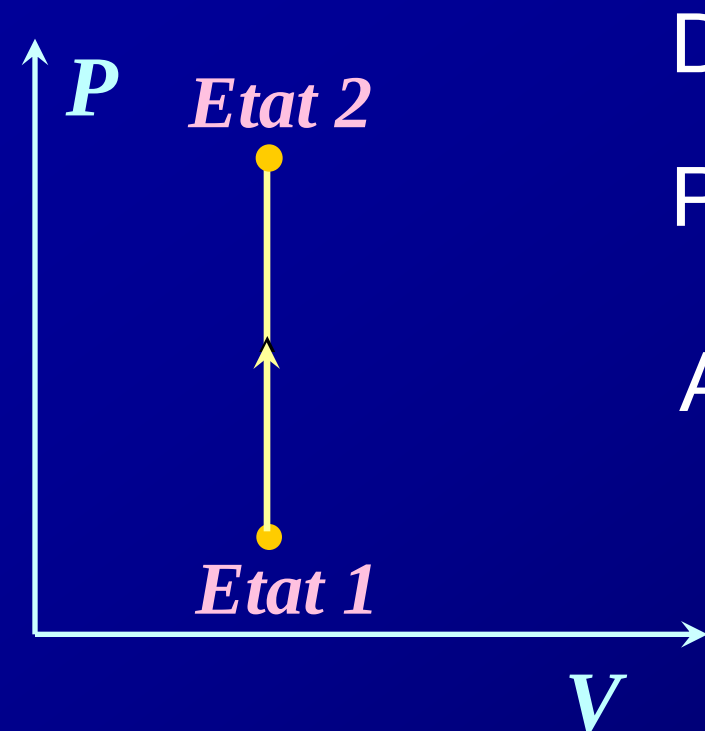


Dans le cas d'un cycle, L'état initial et l'état final sont identiques:

$$\Delta U = U_A - U_A = 0$$



1.2 Transformation isochore réversible:



Dans ce cas: $V = \text{cte}$ et $P_{\text{ext}} = P$

Puisque:

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

Alors:

$$dU = \delta Q_v - PdV = \delta Q_v \Rightarrow dU = dQ_v$$
$$\Rightarrow \Delta U = Q_v$$

Dans ce cas, δQ s'identifie à dQ : la chaleur est une fonction d'état et dQ est une différentielle totale exacte.

Dans ce cas: $Q = 0$ (Transf. adiabatique)

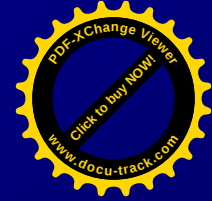
et $P_{\text{ext}} = P$ (Transf. Réversible)

Ainsi

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W = -PdV = dW$$

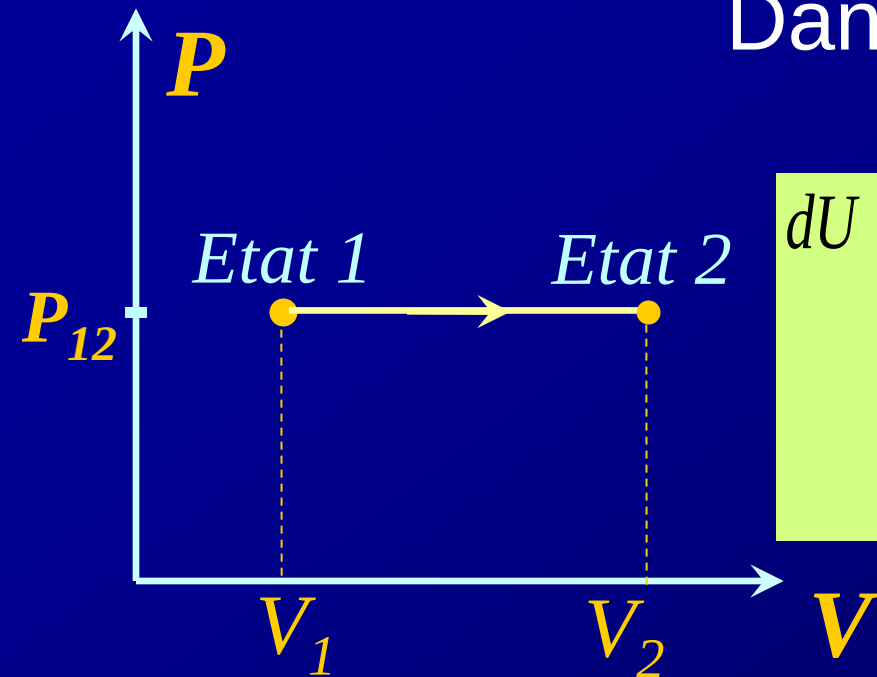
$$\Rightarrow \Delta U = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = W$$

δW s'identifie à dW : le travail, Dans ce cas, est une fonction d'état et dW est une différentielle totale exacte.



4 Transformation isobare réversible:

Dans ce cas: $P_{\text{ext}} = P = \text{cte}$

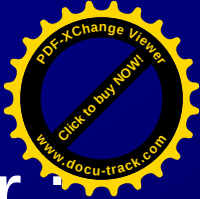
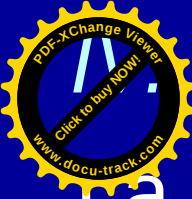


$$dU = \delta Q + \delta W = C_p dT - P_{\text{ext}} dV = C_p dT - P dV$$

$$\Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - P_{12}(V_2 - V_1)$$

Si C_p est constante, alors:

$$\Delta U = C_p(T_2 - T_1) - P_{12}(V_2 - V_1)$$



La Fonction Enthalpie

La fonction enthalpie notée H est définie par :

$$H = U + PV$$

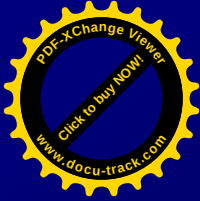
Dans une transformation quelconque à *pression constante* P_0 , H varie de :

$$\Delta H = \Delta U + P_0 \Delta V$$

avec : $\Delta U = W + Q_p$

et $W = -P_0 \Delta V$

puisque P_0 est la pression du milieu extérieur



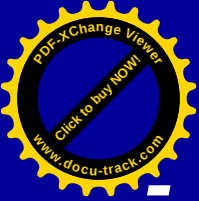
Donc:

$$\Delta H = Q_p$$

« La variation ΔH , du système au cours transformation isobare est égale à la quantité de chaleur Q_p mise en jeu lors de cette transformation »

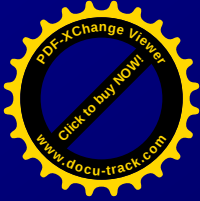
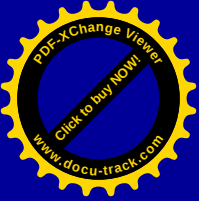
IV. 1. Remarque

- H , comme U est une fonction d'état. Ainsi, ΔH est indépendante du chemin suivi et est nulle quand la transformation est cyclique.



- En calculant la variation d'enthalpie au cours d'une transformation isobare, on peut en déduire la quantité de chaleur Q_p échangée par le système à pression constant et la capacité calorifique C_p à pression constante correspondante :

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



CHAPITRE 4

LES COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES

Chapitre 4: COEFFICIENTS CALORIMÉTRIQUES

1. Coefficients calorimétriques:

Soit un système qui effectue une transformation infinitésimale quasi statique $(P,V,T) \longrightarrow (P+dP,V+dV,T+dT)$

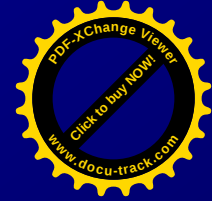
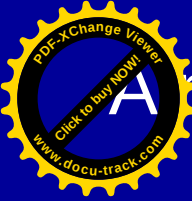
La variation de l'énergie interne du système est:

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

Cas où T et V sont les variables indépendantes:

Choisissons comme couple de variables indépendantes T et V; alors:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$



On a:

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

Que l'on peut écrire:

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

Avec:

$$l = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_T = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

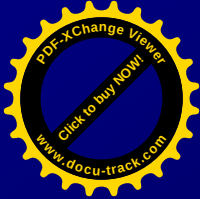
et

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

Remarque:

C_v = Capacité calorifique à volume constant

l = chaleur nécessaire pour provoquer de façon réversible et isotherme une variation de volume égale à .



Car T et P sont les variables indépendants:

La variation de l'enthalpie du système est:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\left\{ \begin{aligned} \delta Q &= dU + PdV = dU + PdV + VdP - VdP \\ &= dH - VdP \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP - VdP \end{aligned} \right.$$

Pour une
transformation
infinitésimale
quasi-statique

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

que l'on peut écrire sous forme :

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

Avec:

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

h =chaleur nécessaire pour provoquer de façon réversible et isotherme une variation de pression égale à l'unité.

On montre que :

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

Avec :

$$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{dP} \right)_V$$

et

$$\mu = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_P$$

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

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

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

Les 6 coefficients C_p , C_v , l , h , λ et μ sont appelés les coefficients calorimétriques de la substance étudiée.

Relations entre les Coefficients calorimétriques :

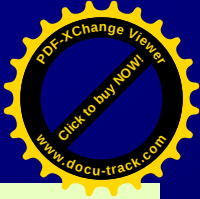
Si l'on exprime la différentielle dT en fonction de V et P supposées variables indépendantes, alors :

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

$$\delta Q = C_V dT + l dV = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P + l \right] dV = \lambda dP + \mu dV \quad (1)$$

$$\delta Q = C_P dT + h dP = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left[C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V + h \right] dP = \lambda dP + \mu dV \quad (2)$$

par identification des deux relations (1) et (2), on obtient :



identification, on obtient :

$$l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

et

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

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

et

$$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{dP} \right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

Ainsi les 6 coefficients calorimétriques ne sont donc pas indépendants: on peut tous les calculer à partir de deux d'eux et de

III.1 Positions relatives des courbes isothermes et adiabatiques :

A partir d'un état initial **A** (P, V, T) on peut faire subir à un gaz parfait soit une transformation isotherme réversible soit une transformation adiabatique réversible. Les courbes représentatives se coupent en A.

Pour la transformation isotherme, la pente au point **A** est:

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{isotherme}} = -\frac{P}{V}$$

Pour la transformation adiabatique, la pente est égale à:

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{adiabatique}} = -\frac{\mu}{\lambda}$$

$$\text{Puisque: } \delta Q = \lambda dP + \mu dV = 0$$

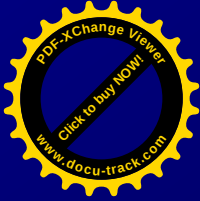
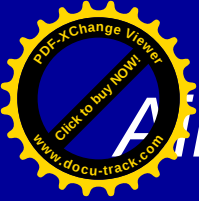
avec : $\mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$ et $\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$

Il en résulte que :

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{adiabatique} = - \frac{C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}{C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V} = - \left(\frac{C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}{C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

or :

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -1 \text{ donc: } \left(\frac{dT}{dV} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

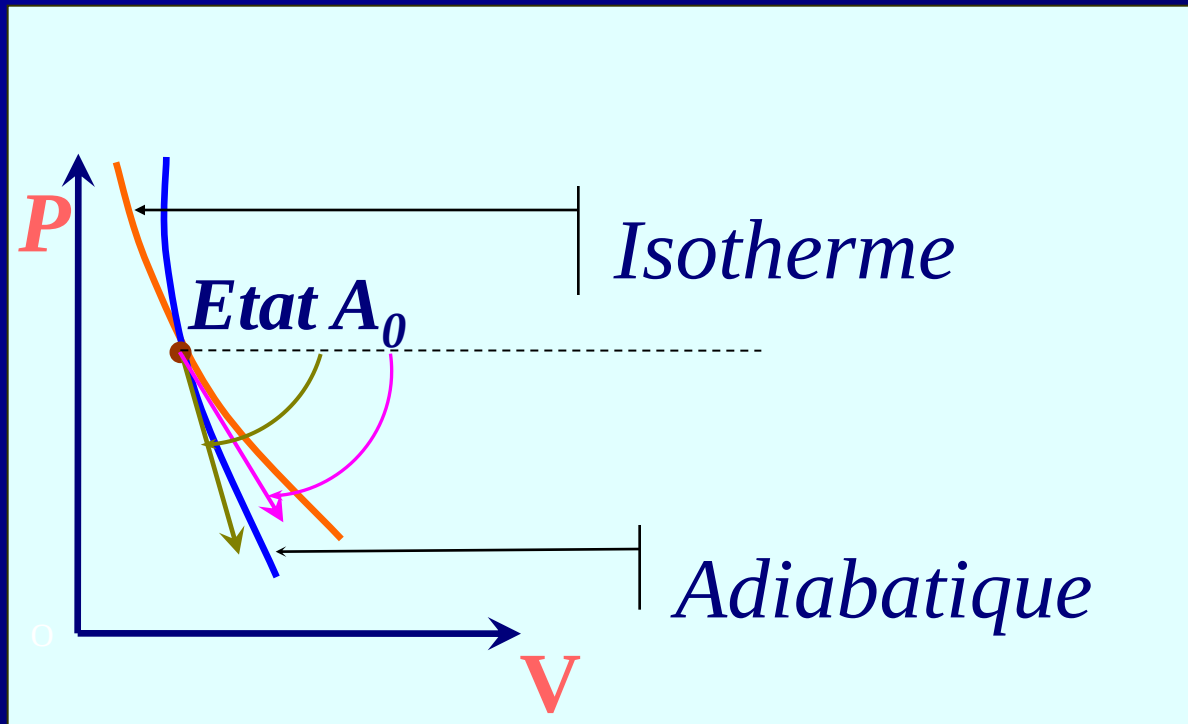


Ainsi:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{\text{adiabatique}} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{\text{isotherme}}$$

Avec:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ (Coefficient positif supérieur à 1)}$$



dans le diagramme de Clapeyron, la pente de
est supérieure à la pente de .

Équation de la transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait :

On a montré que : $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{adiabatique}} = \gamma \left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{isotherme}}$

Or dans le cas du gaz parfait:

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{isotherme}} = -\frac{P}{V}$$

Alors : $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{adiabatique}} = -\gamma \frac{P}{V}$

$$\Rightarrow \left(\frac{dP}{P}\right) = -\gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln(P) = -\gamma \ln(V) + cte$$

$$\Rightarrow \ln(P) + \gamma \ln(V) = cte \Rightarrow \ln(PV^\gamma) = cte \Rightarrow PV^\gamma = cte$$



Conclusion:

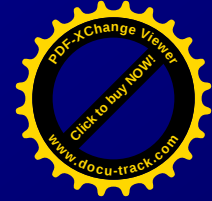
Lors transformation adiabatique réversible
gaz parfait, :

$$PV^{\gamma} = cte \quad \text{Équation de Laplace}$$

Cette équation peut aussi s'écrire :

$$TV^{\gamma-1} = Cte \quad \text{Ou bien}$$

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cte$$



Cas du gaz parfait:

IV.1 Le modèle du gaz parfait:

Dans un gaz parfait (idéal), les molécules sont supposées :

- identiques et de très petites dimensions,
- sans interactions mutuelles entre elles,
- animées de vitesses dont les directions peuvent prendre n'importe quelle direction, avec la même probabilité.

Puisque les interactions entre les particules d'un gaz parfait sont négligeables alors:

$$U = E_c = \sum_{i=1}^{i=N} E_{ci}$$

Avec:

N = nombre total de particules

E_{ci} = Énergie cinétique (translation + rotation)
de chaque particule i .

Ainsi :

$$E_{ci} = E_{ci}^{Trans} + E_{ci}^{Rot} = \frac{1}{2} m v_i^2 + E_{ci}^{Rot}$$

E_{ci}^{Rot}

est l'énergie cinétique de rotation de la particule i .

2.1 Cas du gaz parfait monoatomique (Ar, Ne)

La rotation de l'atome, supposé sphérique, ne peut pas être discernée, par conséquent, on n'a pas de degré de liberté de rotation : l'énergie cinétique de rotation est nulle.

Ainsi, le gaz parfait monoatomique comporte 3 degrés de liberté (de translation).

Son énergie interne est :

$$U = E_C^{Trans}$$

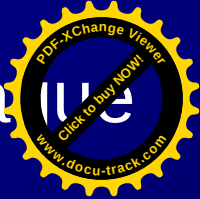
Par ailleurs, en mécanique on montre que l'énergie cinétique moyenne relative à un degré de liberté de translation ou de rotation d'une particule est égale à :

$$\frac{1}{2}kT$$

k = constante de Boltzmann

(k = 1.38 10⁻²³ JK⁻¹)

T = température absolue du système.



si l'énergie cinétique de translation de chaque particule du gaz monoatomique est :

$$E_{ci}^{Trans} = 3 \left(\frac{1}{2} kT \right) = \frac{3}{2} kT$$

Et l'énergie interne du gaz monoatomique constitué de N particules est :

$$U = \frac{3}{2} N k T$$

$$U = \frac{3}{2} n \mathcal{N} k T$$

n = nombre de moles.

$\mathcal{N}$ = nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Ou bien :

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

*$R = \mathcal{N} k = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
= constante des gaz parfaits.*

2 Cas du gaz parfait diatomique (H_2 , N_2 , O_2)

En plus des trois degrés de liberté de translation, deux degrés de liberté de rotation viennent s'ajouter (la rotation suivant l'axe de la liaison n'est pas prise en considération), cela conduit à :

$$E_{ci}^{Rot} = 2 \left(\frac{1}{2} kT \right) = kT$$

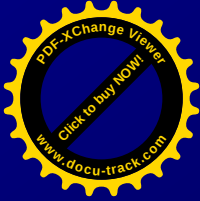
énergie cinétique de rotation d'une molécule diatomique.

$$E_{ci}^{Trans} = 3 \left(\frac{1}{2} kT \right) = \frac{3}{2} kT$$

énergie cinétique de translation d'une molécule diatomique.

L'énergie interne de ce gaz est donc égale à :

$$U = E_c^{Trans} + E_c^{Rot} = N \left(\frac{3}{2} kT \right) + N(kT) = \frac{5}{2} NkT$$



Puisque : $N = n\mathcal{N}$

Alors :

$$U = \frac{5}{2}n\mathcal{N}kT$$

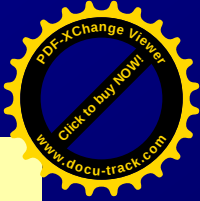
Ou encore :

$$U = \frac{5}{2}nRT$$

Avec : $R = \mathcal{N}k$

Conclusion :

*L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : **c'est la loi de Joule.***



L'énergie interne d'un

- gaz parfait *monoatomique*:

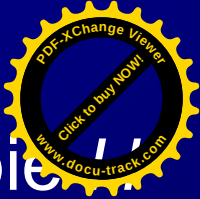
$$U = \frac{3}{2}nRT$$

- gaz parfait *diatomique*:

$$U = \frac{5}{2}nRT$$

Conclusion:

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : c'est la loi de Joule.



Relation de Mayer :

Pour un gaz parfait l'énergie interne U et l'enthalpie ($H = U + PV = U + nRT$) ne dépendent que de la température.

Ainsi :

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right) = \left(\frac{dU}{dT} \right) + nR = C_v + nR$$

Donc :

$$C_p - C_v = nR$$

C_p et C_v sont *les capacités calorifiques* à pression et à volume constants.

Sachant que :

$C_p = mc_p$ et $C_v = mc_v$ où c_p et c_v sont les *chaleurs massiques* à pression et à volume constants, la relation de Mayer s'écrit alors :

$$m(c_p - c_v) = nR$$

Ou bien, en divisant par le nombre de moles n , la relation s'écrit sous la forme :

$$(C_{mp} - C_{mv}) = R$$

C_{mp} et C_{mv} sont les *capacités calorifiques molaires*

$$PV=nRT; P=\frac{nRT}{V}; T=\frac{PV}{nR}; V=\frac{nRT}{P}$$

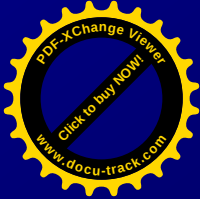
$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

$$l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = (C_P - C_V) \frac{P}{nR}$$

$$h = -(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -(C_P - C_V) \frac{V}{nR}$$

$$\lambda = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = C_V \frac{V}{nR}$$

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



Cas d'une mole :

V.2.1. Gaz parfait monoatomique :

$$U = \frac{3}{2} RT$$

et

$$H = \frac{5}{2} RT$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad ; \quad C_P = \frac{5}{2} R$$

Donc :

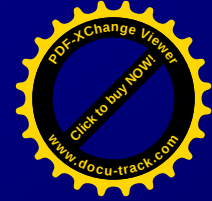
$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$$

$$l = P$$

$$h = -V$$

$$\mu = \frac{5}{2} P$$

$$\lambda = \frac{3}{2} V$$



1.2. Gaz parfait diatomique :

$$U = \frac{5}{2}RT \quad \text{et} \quad H = \frac{7}{2}RT$$

$$C_V = \frac{5}{2}R; C_P = \frac{7}{2}R$$

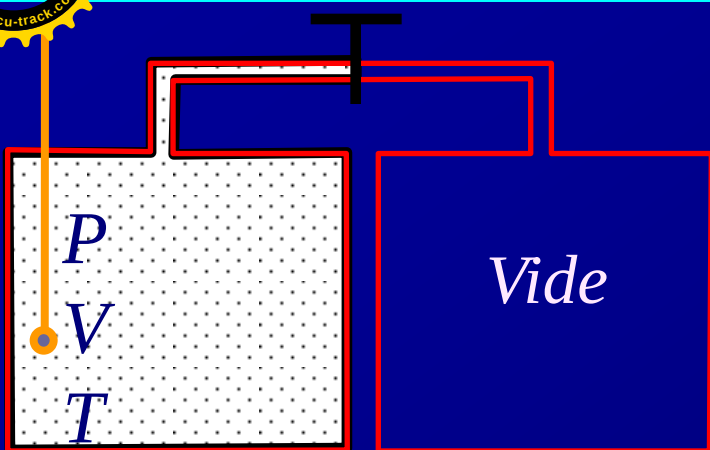
Donc : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}$

$$l = P$$

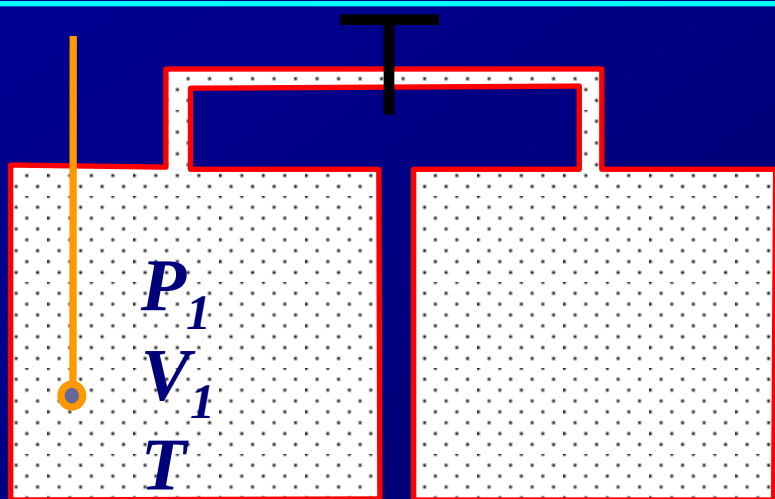
$$h = -V$$

$$\mu = \frac{7}{2}P \quad \lambda = \frac{5}{2}V$$

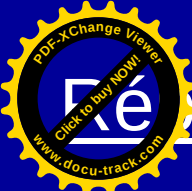
Application: Détente de Joule – Gay Lussac



Un récipient adiabatique est composé de deux compartiments communicants (à parois indéformables), L'un des compartiment contient un gaz parfait à une température T , une pression P et un volume V . L'autre compartiment est vide. Lorsqu'on ouvre le robinet le gaz occupe les deux compartiments.



Question: Cette transformation s'accompagne t-elle d'une variation de la température du gaz?



Réponse:

Cette transformation ne peut s'effectuer que de façon spontanée : elle est donc irréversible.

La variation de l'énergie interne du système (Gaz) pendant cette transformation est : $\Delta U = W + Q$

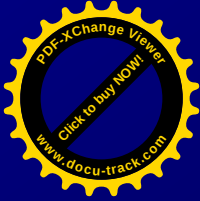
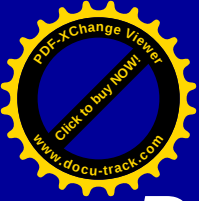
Or : Quand on ouvre le robinet la pression extérieure (P_{ext}) appliquée au gaz est nulle (vide), donc:

$$W = \int \delta W = - \int P_{ext} dV = 0$$

Par ailleurs les parois sont adiabatiques, donc : $Q = 0$

Conclusion : $\Delta U = 0 \quad ; \quad U = Cte$

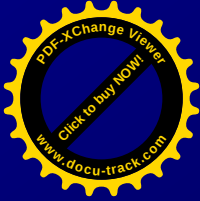
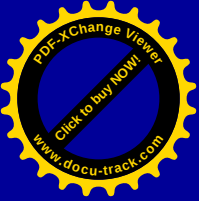
L'énergie interne reste constante au cours de cette transformation.



Puisque l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température (1ère loi de Joule), donc :

La température reste constante au cours de cette transformation.

$$\Delta U = C_v \Delta T = 0 \quad \Rightarrow \quad T = \text{constante}$$



CHAPITRE 5

LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Chapitre 5: Le second Principe

I. Insuffisance du premier principe :

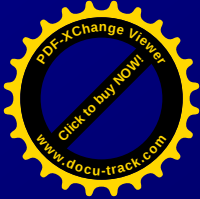
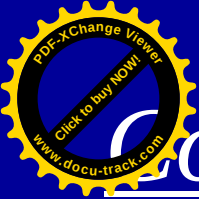
I.1.1. Exemple :

Un système S isolé constitué de deux corps C_c et C_f de températures T_c et T_f ($T_c > T_f$), mis en contact. Ils échangent donc de la chaleur de façon spontanée (la transf. est irréversible).

Le premier principe s'écrit: $\Delta U = W + Q = 0$ (Syst. Isolé)

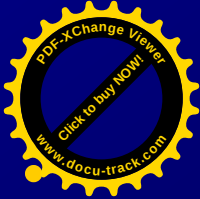
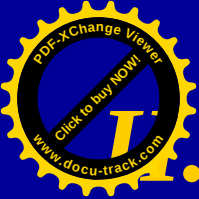
$$\text{or} \quad W = 0 \Rightarrow Q = Q_c + Q_f = 0 \quad \text{Donc :} \quad Q_c = -Q_f$$

A partir de là, on ne peut faire aucune conclusion sur le sens de transfert de la chaleur (càd sur le signe de Q) !



Conclusion:

*Le premier principe ne
pas au transfert de chaleur
corps froid à un corps chaud.*



I. Nécessité d'un deuxième principe

Vu l'insuffisance du 1^{er} principe, Il est nécessaire de disposer d'un 2^{ème} principe qui caractérise le sens d'une évolution (transformation) et qui rend compte de son éventuel caractère irréversible.

Le deuxième principe de la thermodynamique

III.1. Énoncé :

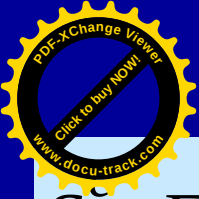
Tout système fermé est caractérisé par une fonction d'état S (extensive) appelée entropie, telle que sa variation, entre deux états successives s'écrit :

$$\Delta S = S^r + S^c$$

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_S} = \frac{Q}{T_S}$$

= Entropie reçue (algébriquement) par le système.

T_S étant la température absolue de la source qui fournit ou reçoit de la chaleur et Q la quantité de chaleur reçue (algébriquement) par le système.

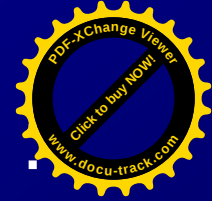
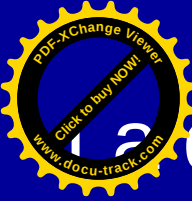


S^c = Entropie créée (ou produite) (à l'intérieur du système).

$S^c = 0$ lorsque la transf. est réversible.

$S^c > 0$ lorsque la transf. est irréversible.

$S^c < 0$ lorsque la transf. est impossible.



La différentielle de la fonction entropie S est :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$\delta Q_{\text{rév}}$ Étant la chaleur reçue réversiblement au cours d'une transformation infinitésimale.

T étant la température (absolue) du système.

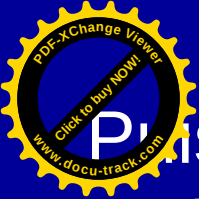
Pour calculer la variation d'entropie d'un système passant d'un état initial (1) à un état final (2), il suffit d'intégrer dS .

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

À condition d'emprunter un chemin réversible (même imaginaire).

Remarque importante:

L'intégrale $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ calculée le long d'un chemin irréversible n'est pas égale à ΔS .



Puisque S est une fonction d'état, ΔS représente la variation d'entropie du système dans toute transformation réelle (rév. ou irrév.) admettant les états (1) et (2) comme états extrêmes.

III.2. Exemple :

Un verre contenant 100g d'eau à 80°C est abandonné au contact de l'atmosphère à température constante 25°C. On constate que l'eau se met en équilibre thermique avec l'atmosphère et prend la température de celui-ci. Calculons la création d'entropie (S^C) liée à cette transformation.

On donne $C_p(\text{eau}) = 1\text{cal/g}$.

 Calcul de la variation d'entropie ΔS : on choisit un chemin réversible imaginaire admettant les mêmes états initial et final que la transformation réelle (irréversible) et on calcule ΔS le long de ce chemin,

Puisqu'au cours d'un échange réversible de chaleur :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{m C_p dT}{T}$$

Alors :

$$\Delta S = \int_{353}^{298} \frac{m C_p dT}{T} = 100 \times 4.184 \times \ln \frac{298}{353} = -70.9 \text{ JK}^{-1}$$

Calcul de l'entropie reçue :

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{\Delta Q}{T_s} = \frac{100 \times 4.184 \times (298 - 353)}{298} = -77.2 \text{ JK}^{-1}$$

L'entropie créée est donc égale à :

$$S^c = \Delta S - S^r = 6.3 \text{ JK}^{-1}$$

$S^c > 0$ donc la transf. est irréversible.



Cas d'une transformation adiabatique et réversible

Dans ce cas:
(adiabatique)

$$S^r = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = 0$$

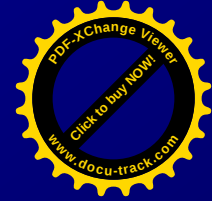
car $\delta Q_{\text{rév}} = 0$

Et : $S^c = 0$ car la transformation est réversible.

Donc: $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$ c'àd S est constante

Cette transformation est dite :

isentropique



5. Cas *systeme isolé* :

Dans ce cas: $S^r = 0$

donc : $\Delta S = S^c$

Ainsi: $\Delta S \geq 0$

systeme isolé ne peut

.

du systeme cesse lorsque son entropie est maximale : il est alors en équilibre)

Énoncés historiques du 2^{ème} principe :

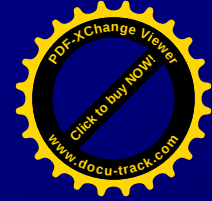
IV.1 Énoncé de Kelvin :

" Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur ".

Démonstration :

Le bilan énergétique (1^{er} principe) s'écrit :

$\Delta U = W + Q = 0$ car la transf. est cyclique. Donc: $W = -Q$



Bilan entropique (2^{ème} principe) s'écrit :

$$\Delta S = S^r + S^c = 0 \text{ car la transf. est cyclique.}$$

Or : $S^c \geq 0$ donc $S^r = Q/T_s < 0$

Puisque $T_s > 0$ alors $Q < 0$ ainsi $W > 0$

IV.2 Énoncé de Clausius :

*" La chaleur ne passe pas spontanément
corps froid à un corps chaud ".*

Démonstration :

Soit un système S isolé constitué de 2 systèmes : un corps chaud, C_c (à la temp° T_c) et un corps froid C_f (à la temp° T_f) mis en contact.

Le bilan énergétique (1^{er} principe) s'écrit :

$$dU = \delta Q = 0 \text{ Donc: } \delta Q_{C_c} + \delta Q_{C_f} = 0 \text{ ou bien: } \delta Q_{C_c} = - \delta Q_{C_f}$$

Le bilan entropique (2^{ème} principe) s'écrit :

$$dS = \delta S^c > 0 \quad \text{car} \quad \delta S^r = 0 \quad (\text{syst. isolé})$$

$$\text{Donc : } dS = dS_{C_c} + dS_{C_f} = \delta Q_{C_c}/T_c + \delta Q_{C_f}/T_f$$

$$\text{Ainsi : } \delta Q_{C_c} (1/T_c - 1/T_f) > 0$$

$$\Rightarrow \delta Q_{C_c} < 0 \quad \text{et} \quad \delta Q_{C_f} > 0 \quad \text{car} \quad T_c > T_f$$

Conclusion: le corps le plus chaud cède de la chaleur au corps le plus froid.

Variation d'entropie d'un gaz parfait

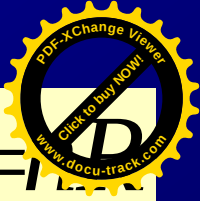
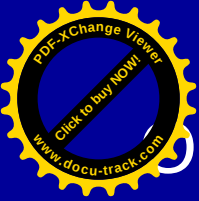
Pour calculer ΔS d'un gaz parfait au cours d'un transf. réelle entre 1 état initial (T_i, V_i) et un état final (T_f, V_f), il suffit d'imaginer un chemin réversible entre ces 2 états puisque S est 1 fct d'état.

Ainsi entre 2 états infiniment voisins :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{C_v dT + p dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Donc :

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$



ou bien en écrivant:

$$nR = \frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \text{ et } C_p - C_v = R$$

et

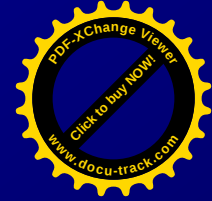
$$C_p - C_v = R$$

On obtient :

$$\Delta S = C_p L \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR L \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

On peut aussi éliminer la température:

$$\Delta S = C_v L \ln\left(\frac{P_f V_f}{P_i V_i}\right) + nR L \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \Leftrightarrow \Delta S = C_v L \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + C_p L \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$



Applications

1. Détente isotherme réversible d'un gaz parfait :

$$(T_0, V_i, P_i) \xrightarrow[\text{Isotherme}]{\text{Détente}} (T_0, V_f, P_f)$$

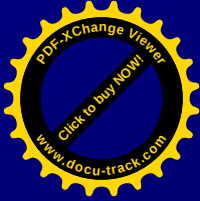
Dans ce cas, la variation d'entropie est égale à :

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S = 8.314 \times \ln 10 = 19.14 \text{ JK}^{-1}. \text{ (pour } n = 1 \text{ mole)}$$

Remarque : $\Delta U = U_f - U_i = 0$ (Trans. Isotherme d'1 G.P.)

donc : $W + Q = 0$ ou bien $W = -Q$



Calcul de l'entropie reçue (S^r) :

puisque $Q = -W$ (car $\Delta U=0$) alors:

$$Q = \int p dV \quad (\text{Transf. Réversible}).$$

Donc :

$$Q = RT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = RT_0 L n \frac{V_f}{V_i}$$

Ainsi :

$$S^r = R L n \frac{V_f}{V_i} = 19.14 \text{ JK}^{-1}$$

Conclusion : $\Delta S = S^r$

donc: S^c créée est nulle ($S^c = 0$)



Détente de Joule - Gay Lussac :

Montrons que cette détente est une détente (transformation) irréversible :

- *Bilan énergétique (1^{er} principe) :*

Nous avons déjà montré que :

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

donc : $U = \text{cte}$ et $T = \text{cte}$.

- *Bilan entropique (2nd principe) :*

$$\Delta S = S^r + S^c$$

La détente se fait à température constante, donc :

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$



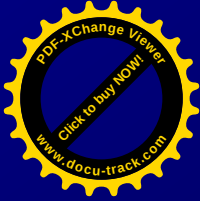
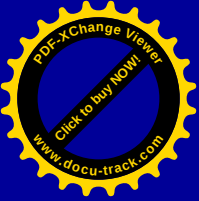
Or : $S^r = 0$ (Puisque les parois des récipients sont adiabatiques).

Donc :

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \Delta S^c > 0 \quad \text{Car } V_f > V_i$$

Conclusion :

Le second principe nous montre que la détente de Joule - Gay Lussac est une transformation irréversible.



CHAPITRE 6

LES MACHINES THERMIQUES



Chapitre 6: Les Machines Thermiques

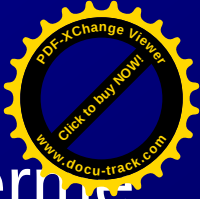
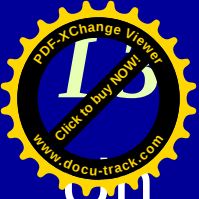
I. Définitions :

I.1. Machine thermique :

C'est un dispositif effectuant des transformations cycliques permettant de transformer une énergie calorifique (la chaleur) en énergie mécanique (travail) et réciproquement. Elle fonctionne généralement grâce à un fluide (qui constitue le système) qui échange avec l'extérieur le travail W et la chaleur Q .

I.2. Source de chaleur :

Une source de chaleur à la température T est un corps capable de céder ou d'absorber de la chaleur sans variation de sa température. Ex: un lac ou un fleuve.



Transformation monotherme :

Un système subit une transformation monotherme, lorsqu'il n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur à la température T_s .

I.4. cycle ditherme :

C'est un cycle au cours duquel le système échange de la chaleur avec deux sources de chaleur aux températures constantes T_1 et T_2 .

Remarque :

Puisqu'il est impossible d'après le 2ème principe de "*produire*" du travail à l'aide d'une source de chaleur unique, une machine thermique doit donc obligatoirement fonctionner entre au moins deux sources de chaleur.

Énoncé mathématique du second principe

Soit un système mis en contact avec une seule source de chaleur à la température T_0 . Il reçoit de celle-ci une quantité de chaleur Q .

On peut écrire: $\Delta S = S^r + S^c$

Ainsi : $\Delta S - S^r = S^c \geq 0$ avec : $S^r = \frac{Q}{T_0}$

Donc : $S - \frac{Q}{T_0} \geq 0$

→ $\frac{Q}{T_0} \leq \Delta S$

= si la transf. est réversible.

< si la transf. est irréversible.

 *Si, si le système est mis en contact avec N sources de chaleur et reçoit de la $i^{\text{ème}}$ source (dont la température est T_i) une quantité de chaleur Q_i alors:* 

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq \Delta S$$

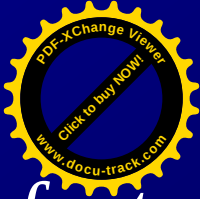
Si le système décrit un cycle ($\Delta S_{\text{cycle}} = 0$), alors :

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

= si la transf. est réversible.

< si la transf. est irréversible.

C'est la relation de Clausius pour un cycle.



Généralisation :

Si des échanges de chaleur δQ se font successivement avec des sources de chaleur à température T_s variable de façon continue, alors :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_s} \leq \Delta S$$

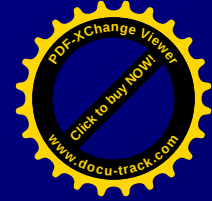
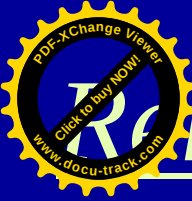
Dans le cas particulier cycle (les états (1) et (2) coïncident), on a :

$$\oint \frac{\delta Q}{T_s} \leq 0$$

= si la transf. est réversible.

< si la transf. est irréversible.

C'est l'inégalité de Carnot - Clausius pour un cycle.



Remarque importante:

Toutes les inégalités ci dessus deviennent des égalités dans le cas ou toutes les transformations sont réversibles. Dans ce cas la temp , T , du système est à tout moment égale à la temp de la source avec laquelle il se trouve (à ce moment) en contact.

Il désigne une transformation cyclique réversible au cours de laquelle le système échange de la chaleur avec 2 sources de chaleur aux températures T_1 et T_2 .

Il est constitué de 2 transformations isothermes (AB et CD) et de 2 transformations adiabatiques (BC et DA).

Isotherme AB: le système est en contact avec la source chaude T_1 ($T_1 > T_2$) avec laquelle il échange une quantité de chaleur Q_1 . La variation du système est :

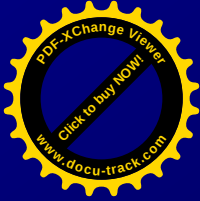
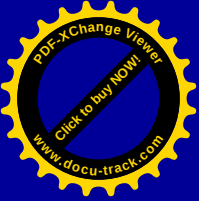
$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

 **Isotherme CD:** le système est en contact avec la source froide T_2 avec laquelle il échange une quantité de chaleur Q_2 . La variation du système est : $\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}$

Adiabatiques BC et DA: le système est isolé thermiquement. La variation au cours de ces transf. adiabatiques réversibles est nulle.

Ainsi : $\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

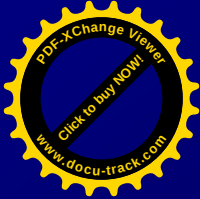
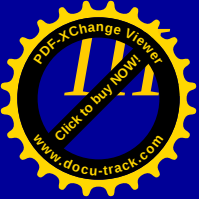
un cycle ditherme réversible.



On définit le rendement (r) de cette machine par :

$$r = \frac{\text{Gain}}{\text{dépense}}$$

$$r = \frac{\text{travail obtenu}}{\text{chaleur fournie par la source chaude}} = \frac{-W}{Q_1}$$



2. Théorème de Carnot:

" Le rendement $r^{\text{rév}}$ moteur (cycle) réversible est supérieur au rendement r^{irr} moteur (cycle) irréversible fonctionnant entre les deux mêmes sources. Ce rendement maximal ne dépend que des températures T_1 de la source chaude et T_2 de la source froide ".

Preuve :

Le rendement $r^{\text{rév}}$ moteur ditherme réversible est :

$$r^{\text{rév}} = \frac{-W^{\text{rév}}}{Q_1^{\text{rév}}} = \frac{Q_1^{\text{rév}} + Q_2^{\text{rév}}}{Q_1^{\text{rév}}} = 1 + \frac{Q_2^{\text{rév}}}{Q_1^{\text{rév}}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



rendement ne dépend que des températures des sources chaudes et froides (T_1 et T_2 respectivement).

Cas moteur ditherme irréversible :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = S^r + S^c = 0 \quad \text{donc:} \quad S^r = -S^c$$

→ $S^r < 0$ (puisque $S^c > 0$) donc:

$$\frac{Q_1^{\text{irr}}}{T_1} + \frac{Q_2^{\text{irr}}}{T_2} < 0$$

$$\text{Ainsi : } \frac{Q_2^{\text{irr}}}{Q_1^{\text{irr}}} < -\frac{T_2}{T_1}$$

Donc le rendement est :

$$r^{\text{irr}} = \frac{-W^{\text{irr}}}{Q_1^{\text{irr}}} = 1 + \frac{Q_2^{\text{irr}}}{Q_1^{\text{irr}}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

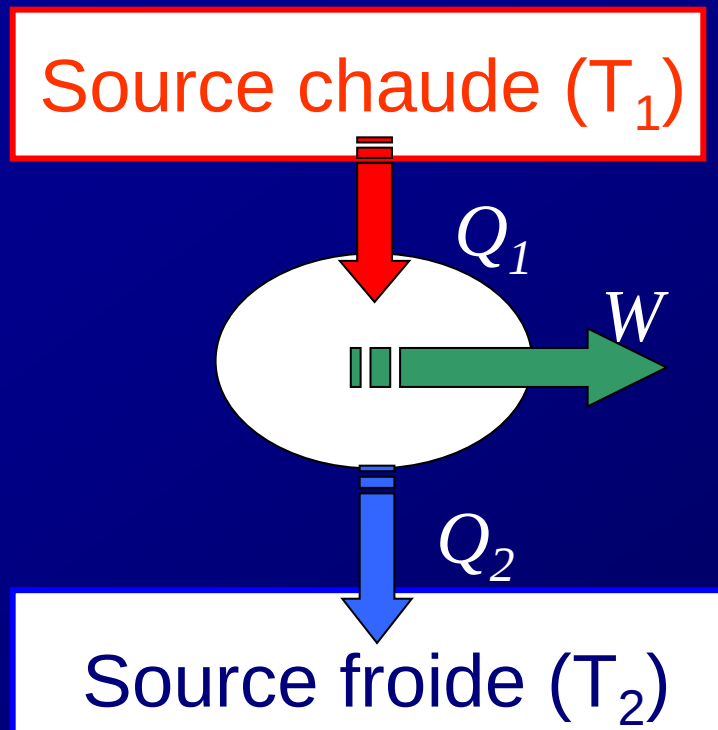
Conclusion :

$$r^{\text{irr}} < r^{\text{rév}}$$

Différents types de machines dithermes

IV. 1. Moteur thermique :

Il prélève de la chaleur de la source chaude, en rejette une partie dans la source froide et fabrique du travail avec la différence.

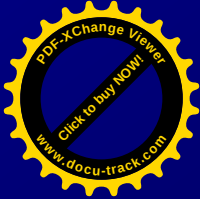


$$W < 0; Q_1 > 0 \text{ et } Q_2 < 0$$

Le rendement est égal à :

$$r = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\text{Puisque : } W = - (Q_1 + Q_2)$$



1.1 - Moteur thermique réversible :

Le 2^{ème} principe s'écrit : $\Delta S_{\text{cycle}} = S^r + S^c$

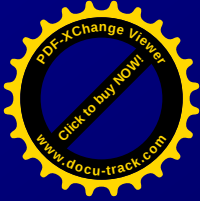
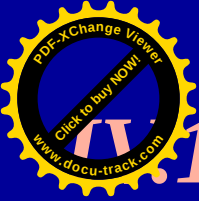
Avec : $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ et $S^c = 0$ (transf. Rév.)

Donc :

$$S^r = \frac{Q_1^{\text{rév}}}{T_1} + \frac{Q_2^{\text{rév}}}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2^{\text{rév}}}{Q_1^{\text{rév}}} = -\frac{T_2}{T_1}$$

→ Le rendement est :

$$r^{\text{rév}} = \frac{-W^{\text{rév}}}{Q_1^{\text{rév}}} = \frac{Q_1^{\text{rév}} + Q_2^{\text{rév}}}{Q_1^{\text{rév}}} = 1 + \frac{Q_2^{\text{rév}}}{Q_1^{\text{rév}}} \iff r^{\text{rév}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



1.2 - Moteur thermique irréversible :

En démontrant le théorème de Carnot, on a établi que :

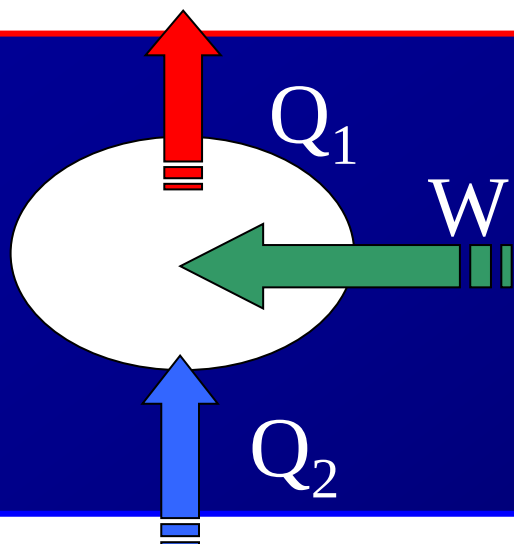
$$r^{irr\acute{e}v} = \frac{-W^{irr\acute{e}v}}{Q_1^{irr\acute{e}v}} = 1 + \frac{Q_2^{irr\acute{e}v}}{Q_1^{irr\acute{e}v}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Donc :

$$r^{irr\acute{e}v} < r^{r\acute{e}v}$$

2. Machine frigorifique :

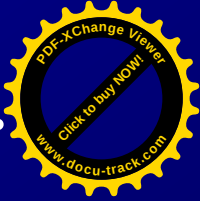
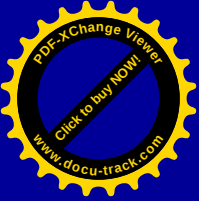
Source chaude (T_1)



Source froide (T_2)

Elle enlève la chaleur de la source froide et rejette de la chaleur dans la source chaude moyennant une fourniture de travail.

$$W > 0; \quad Q_1 < 0 \quad \text{et} \quad Q_2 > 0$$



du réfrigérateur est définie par :

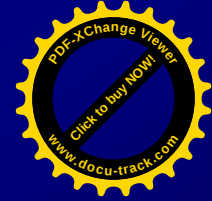
$$e = \frac{Q_2}{W}$$

Ainsi :

$$e^{rév} = -\frac{Q_2^{rév}}{Q_1^{rév} + Q_2^{rév}} = -\frac{1}{\frac{Q_1^{rév}}{Q_2^{rév}} + 1} = \frac{-1}{-\frac{T_1}{T_2} + 1}$$

Donc :

$$e^{rév} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



3. *Pompe à chaleur :*

une machine qui utilise le travail du milieu extérieur pour chauffer une chambre qui joue le rôle de la source chaude.

Elle est caractérisée par un paramètre appelé performance de la pompe notée p et égale à :

$$p = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

ou la pompe à chaleur est réversible :

Dans ce cas :

$$\frac{Q_1^{\text{rév}}}{T_1} + \frac{Q_2^{\text{rév}}}{T_2} = 0$$

donc :

$$p^{\text{rév}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2^{\text{rév}}}{Q_1^{\text{rév}}}} = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

soit :

$$p^{\text{rév}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

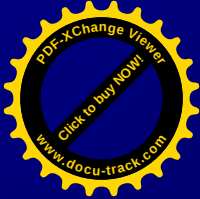


Applications (Exemples de cycles moteurs)

V.1. Moteur à explosion (moteur à essence): cycle de Beau de Rochas ou cycle d'Otto:

On fait subir à une masse d'air et de carburant (essence) un cycle constitué de 2 isentropiques (adiabatiques réversibles) et de 2 isochores.

C'est un cycle proposé par l'ingénieur français Beau de Rochas en 1862 et réalisé par l'ingénieur allemand Otto en 1878.



Description du cycle:

Le cycle est décrit en 4 temps:

- *1^{ier} temps (admission): Le cylindre aspire un mélange air + essence à travers une soupape d'admission dans un volume V_1 (portion $0 \longrightarrow 1$).*
- *2^{ième} temps (compression): Les soupapes étant fermés, le mélange air + essence est comprimé isentropiquement jusqu'au volume V_2 (portion $1 \longrightarrow 2$).*
- *3^{ième} temps (explosion – détente): L'explosion du mélange (grâce à l'étincelle de la bougie) augmente la pression (portion $2 \longrightarrow 3$). Les gaz de combustion se détendent isentropiquement (portion $3 \longrightarrow 4$) en repoussant fortement le piston (phase motrice).*

à ce même temps (échappement): La soupape d'échappement s'ouvre, ce qui diminue brutalement la pression (portion 4 $\rightarrow$ 1) et les gaz brûlés sont évacués jusqu'au volume V_2 .

- Étude thermodynamique:

1- Écrire l'expression de la quantité de chaleur (Q_1) que reçoit le moteur de la source chaude en fct de C_v , T_2 et T_3 .

$$Q_1 = \Delta U_{2-3} = C_v(T_3 - T_2)$$

2- Écrire l'expression de la quantité de chaleur (Q_2) cédée par le moteur à la source froide en fct de C_v , T_1 et T_4 .

$$Q_2 = \Delta U_{4-1} = C_v(T_1 - T_4)$$

 Écrire  du rendement (r) du moteur
à essence en fct de Q_1 et Q_2 puis en fct de T_1 , T_2 , T_3
et T_4 .

Par définition :

$$r = \frac{-W}{Q_1}$$

Donc:

$$r = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Ou bien :

$$r = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$



Écrire

des rapports

$$\frac{T_2}{T_1} \text{ et } \frac{T_3}{T_4}$$

en fct

α_{12} et γ ($\alpha_{12} = V_1/V_2 =$ taux de compression).

Les transformations 1-2 et 3-4 sont isentropiques (adiabatiques réversibles) d'un fluide (air+essence ou produits de réactions) considéré comme 1 gaz parfait.

donc:

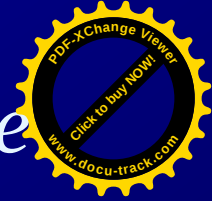
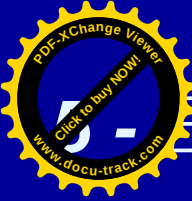
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

et

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

Ainsi :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \alpha_{12}^{\gamma-1} \text{ et } \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \alpha_{12}^{\gamma-1}$$



Écrire
 α_{12} et γ .

On a :

$$r = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

donc :

$$r = 1 - \frac{T_4}{T_3} \frac{1 - \frac{T_1}{T_4}}{1 - \frac{T_2}{T_3}}$$

Or :

$$\frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} \quad \text{et} \quad \frac{T_4}{T_3} = \frac{1}{\alpha_{12}^{\gamma-1}}$$

Conclusion :

$$r = 1 - \alpha_{12}^{1-\gamma}$$

*Le rendement de ce moteur ne dépend que
du taux de compression.*



Moteur à allumage par combustion : Cycle Diesel

-Étude thermodynamique:

1- Écrire Q_1 de la quantité de chaleur (Q_1) que reçoit le moteur de la source chaude en fct de C_p , T_2 et T_3 .

$$Q_1 = \Delta U_{2-3} = C_p (T_3 - T_2)$$

2- Écrire Q_2 de la quantité de chaleur (Q_2) cédée par le moteur à la source froide en fct de C_v , T_1 et T_4 .

$$Q_2 = \Delta U_{4-1} = C_v (T_1 - T_4)$$

Diesel en fct de Q_1 et Q_2 puis en fct de T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , et γ .

Par définition : $r = \frac{-W}{Q_1}$ soit : $r = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

Donc :

$$r = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\frac{T_4}{T_3} - \frac{T_1}{T_3}}{1 - \frac{T_2}{T_3}}$$

Avec:

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \alpha_{13}^{1-\gamma}$$

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right) = \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{12}}$$

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{T_1}{T_2} \frac{T_2}{T_3} = \alpha_{12}^{-\gamma} \alpha_{13}$$

Donc :

$$r = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\alpha_{13}^{1-\gamma} - \alpha_{12}^{-\gamma} \alpha_{13}}{1 - \alpha_{13} \alpha_{12}^{-1}}$$