



Université Abdelmalek Essaâdi
Ecole Nationale des Sciences Appliquées
Tanger



Département de Génie Electrique et Industriel

AP2

Semestre 4

THERMODYNAMIQUE

- Chapitre 1 -

Pr. **AZZABAKH** Aniss

Année universitaire
2019-2020

Introduction :

On peut définir la thermodynamique comme la science des propriétés et des processus qui mettent en jeu la température et la chaleur.

Thermodynamique

Thermo

Thermon (chaleur)

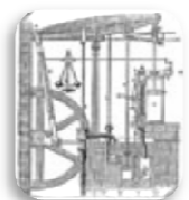
Dynamique

Dynamis (puissance)

La thermodynamique trouve ses racines depuis la première moitié du XIX^e siècle, exactement, en 1824, suite aux *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, rédigées par le physicien français Sadi Carnot.



Son but était, à l'époque, d'étudier les machines thermiques décrite par un cycle (cycle de Carnot) ainsi que l'analyse scientifique de l'efficacité des moteurs à vapeur.



Introduction :

Thermodynamique

Etudie l'évolution ou les transformations de la matière ou de systèmes en considérant les variations d'état du système, lors d'échanges d'énergie entre le milieu extérieur et ce dernier.

Repose sur deux notions de base, l'énergie interne U et l'entropie S qui satisfont aux deux principes :

- ⇒ 1^{er} principe de conservation de l'énergie : L'énergie se conserve ;
- ⇒ 2^{ème} principe d'évolution : L'entropie ne peut qu'augmenter.

L'objet de la thermodynamique est d'étudier le fonctionnement et le bilan d'énergie des machines thermiques et aussi les échanges de chaleur dans un système ou entre deux systèmes.

Avec le développement scientifique, la thermodynamique se voit d'application dans de très nombreuses domaines.

Introduction :



Cycles frigorifiques

Systemes de
conditionnement de l'air :

Cycles de puissance :



Pompe à chaleur



*Echangeur de
chaleur*



Cycle Otto



Cycle Diesel



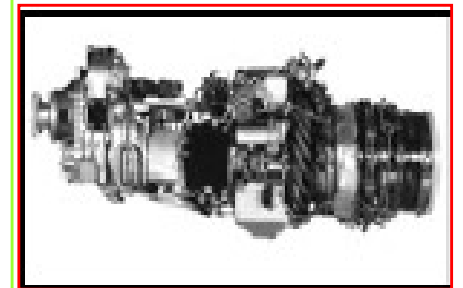
Climatisation



*Capteurs solaires
thermiques*



Cycle Rankine



Cycle Brayton

Introduction :

Thermodynamique

Approche macroscopique :

on s'intéresse aux propriétés de la matière ou du système à l'échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d'état macroscopiques telles (p , V , T , $m...$).

Thermodynamique Classique

Approche microscopique :

on s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques des atomes ou molécules individuelles (p_i , v_i , E_i ...).

Thermodynamique Statistique

Introduction :

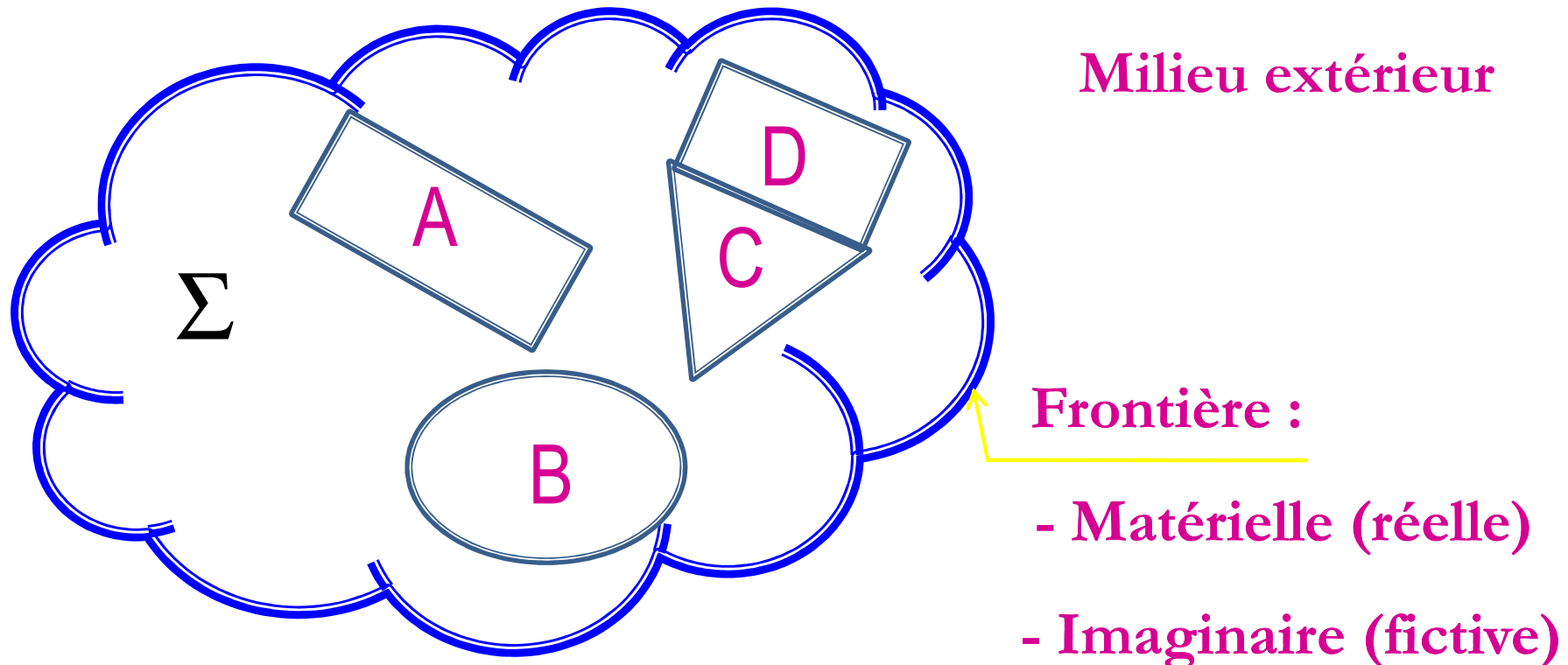
Thermodynamique Classique	Thermodynamique Statistique
N'a besoin d'aucune hypothèse sur la structure atomique de la matière.	Explique l'origine et la signification des variables macroscopiques (p, T) et des notions de chaleur, de travail et d'entropie, en les reliant directement au mécanisme de l'agitation moléculaire.
Décrit uniquement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système.	Prend en compte chaque particule.
Repose sur deux lois.	Nombre très important de variables.
Nombre de variables utilisés pour décrire le système est réduit.	Calculs complexes type statistiques.
La structure macroscopique du système est masquée.	

Notions de base :

A- SYSTEME THERMODYNAMIQUE

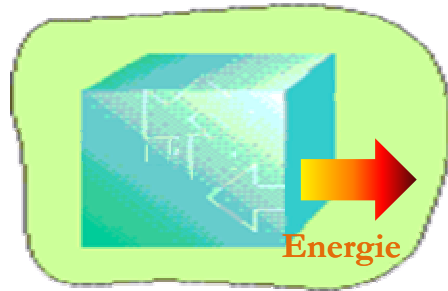
Un système thermodynamique Σ est un ensemble matériel constitué d'un grand nombre (macroscopique) de particules (atomes ou molécules) contenus à l'intérieur d'une surface fermée (éléments A, B, C, D ...) dont on cherche à modifier le comportement.

Le milieu extérieur est tout ce qui n'est pas contenu à l'intérieur du système. La paroi qui sépare ces deux milieux peut être Matérielle (réelle) ou Imaginaire (fictive).



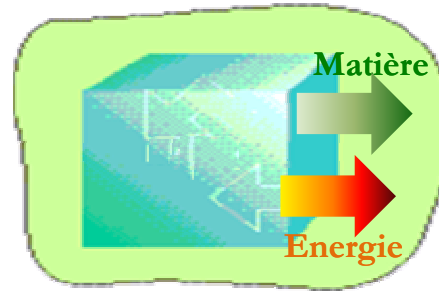
Trois types de systèmes :

1. Si la paroi ne permet pas l'échange de la matière :



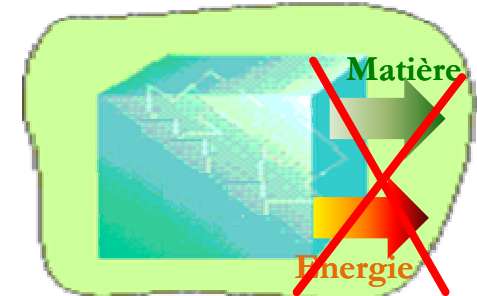
On dit alors que le système est fermé.

2. Si la paroi permet l'échange de la matière :



On dit alors que le système est ouvert.

3. Si un système ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur :



Le système est dit isolé.

Une autre classification est basée sur le changement en composition, donnée par :

Nature du système	Caractéristiques
<u>Physique</u>	Pas de changement de composition
<u>Chimique ou physico-chimique</u>	Changement de composition dû à une réaction chimique ou un changement d'état.
<u>Thermo-élastique</u>	Les seuls travaux mis en jeu sont de type mécanique.

Etat d'un système, variables d'état :

Dans l'approche macroscopique, un petit nombre de paramètres est suffisant pour décrire l'état de notre système.

L'état d'un système thermodynamique est caractérisé par un ensemble de grandeurs physiques appelées variables ou paramètres d'état.

Physiques

- ⇒ *Température T* ;
- ⇒ *Pression p* ;
- ⇒ *Volume V* ;
- ⇒

De composition

- ⇒ Nombre de moles n ;
- ⇒ Masse m ;
- ⇒

Pour décrire totalement un système, l'expérience montre qu'il suffit d'un nombre limité de variables ou propriétés thermodynamiques ⇒ Variables indépendantes ou dépendantes.

Certains variables peuvent être calculées à partir de relations particuliers appelées des équations d'état. Exemple :

$$\text{Equation d'état d'un gaz parfait : } P V = n R T$$

Etat d'un système, variables d'état :

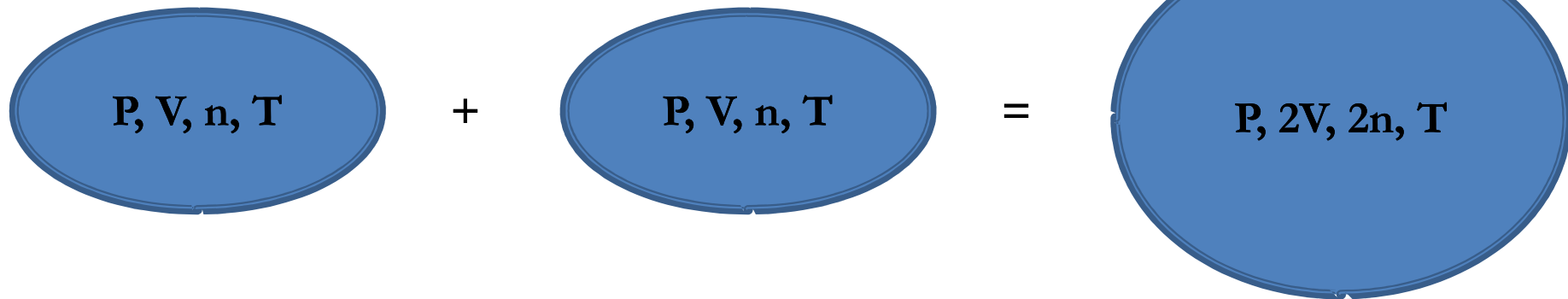
Suivant la taille du système, on fait distinction entre :

Variables extensives

- ⇒ Variation proportionnelle avec la taille du système ;
- ⇒ Associées à des règles de conservation ;
- ⇒ Exemple : masse, volume, ...

Variables intensives

- ⇒ Invariance avec la taille du système ;
- ⇒ S'égalisent entre deux systèmes en équilibre ;
- ⇒ Exemple : température, pression, ...



Suivant la composition chimique (x_i) et les propriétés thermodynamiques (T, P), on définit :

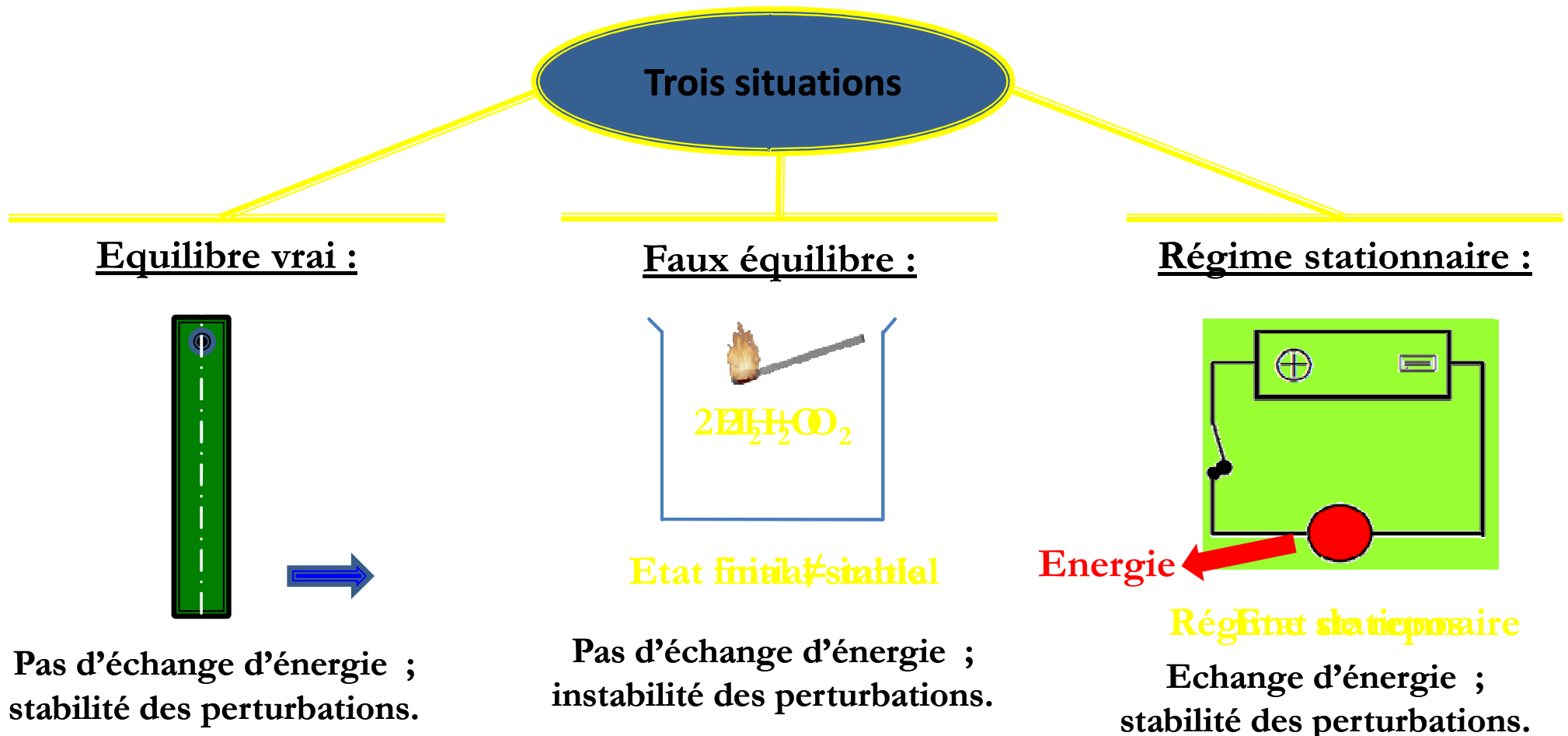
- Système homogène : la matière constituante a la même composition chimique x_i et les mêmes propriétés physiques T et P en tout point.
- Système hétérogène : le système ne vérifie pas une ou plusieurs de ces conditions.

Evolution d'un système, transformation :

Dans un système fermé en état de repos \Rightarrow pas d'échange d'énergie entre les différentes parties du système ni avec l'extérieur.

Suite à une perturbation \Rightarrow le système évolue d'un état initial ① à un état final ②.

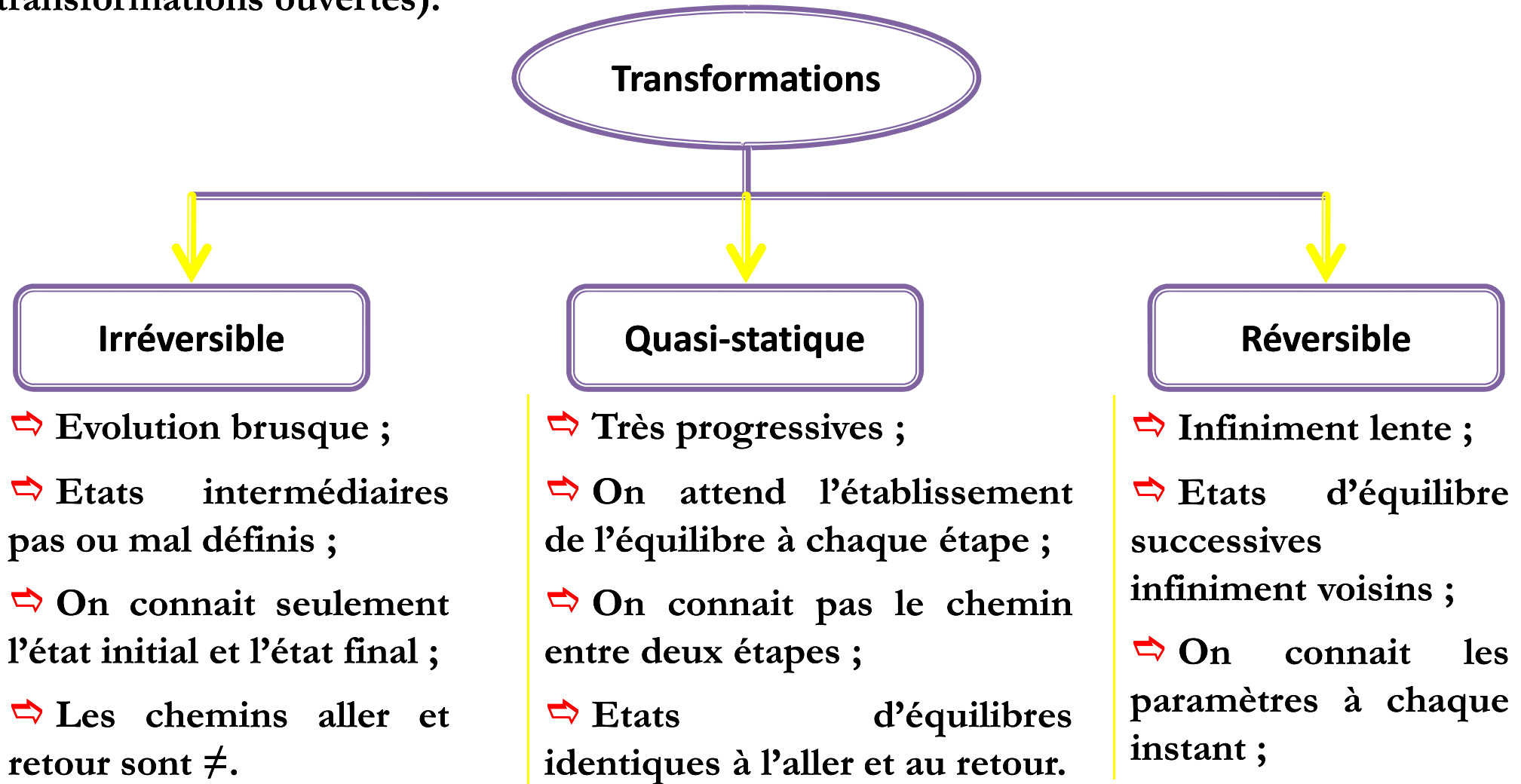
Un état d'équilibre du système est défini comme un état de repos stable vis-à-vis à une perturbation extérieur.



Evolution d'un système, transformation :

Une transformation d'un système est une évolution de ce dernier d'un état initial vers un état final suite à une modification du milieu extérieur.

On en trouve 2 types : Ouverte (Etat initial \neq Etat final) et Cyclique (Série de transformations ouvertes).



Température T, Chaleur Q :

1^{er} cas :

Un nageur de température interne $T \approx 37 \text{ °C}$ nage dans la mer à 20 °C : il a une sensation de froid :

Le corps du nageur avait perdu donc beaucoup de chaleur (notée Q) vers l'eau (l'eau est conductrice de chaleur) alors que sa température interne restait sensiblement constante $\approx 37 \text{ °C}$...mais il avait froid.

La chaleur et la température sont donc deux "concepts" différents : $Q \neq T$

2^{ème} cas :

Dans la forêt à une température extérieure de 20 °C , on se sent bien, alors que dans l'eau de mer précédente (même température) on avait froid...pourquoi ?

On perdait moins de chaleur que dans l'eau (l'air immobile est un bon isolant thermique) on se sentait donc bien alors que la température était identique à celle de la mer.

3^{ème} cas :

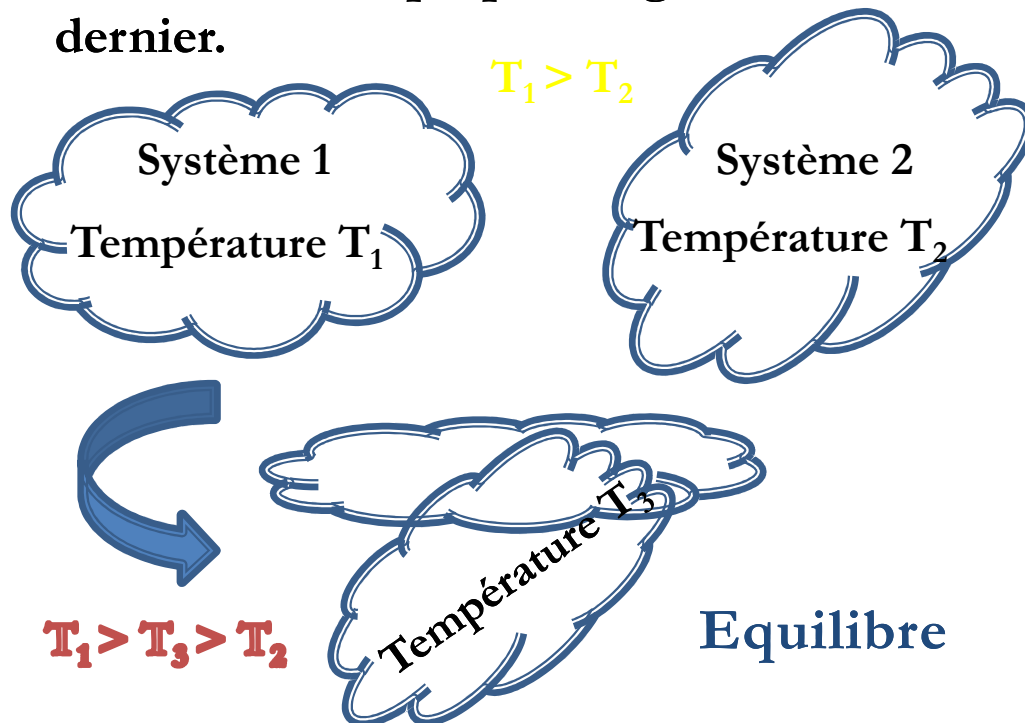
Dans les mêmes conditions du cas 2, avec une brise qui se met à souffler à 30 km/h , on sent un peu plus froid ($T_{\text{ext}} \approx 17 \text{ °C}$) alors que la température est toujours de 20 °C ...????
Le vent évacuait de la chaleur de notre corps, on avait donc un peu plus froid, ce cas est un intermédiaire entre les deux cas en-dessus.

Ce n'est pas parce qu'un corps reçoit de la chaleur que sa température augmente, ou qu'il perdait de la chaleur que sa température diminuait \Rightarrow chaleur et température sont vraiment deux grandeurs différentes.

Température T

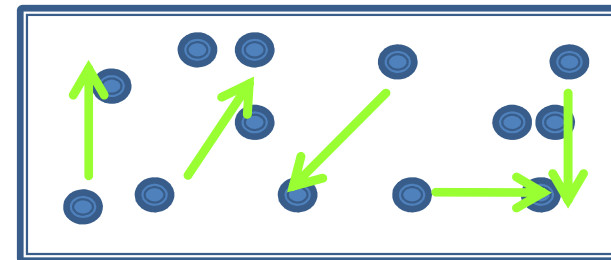
Approche macroscopique

- C'est une notion intuitive associée à une sensation de froid ou de chaud ;
- La température d'un système est une mesure d'une propriété globale de ce dernier.



Approche microscopique

- La température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière qui constitue le système ;
- Elle se repose sur la mesure de l'énergie cinétique moyenne des atomes ou molécules qui constituent le système.



$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

k : Constante de Boltzmann

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Echelles de température :

On définit l'échelle de température absolue en degré K (Kelvin), c'est l'unité légale (S.I.).

On définit d'autres échelles de température reliées entre elles par une formule de la forme :

$$x = a \cdot t + b$$

C'est une relation linéaire entre la température t et la grandeur thermométrique x .

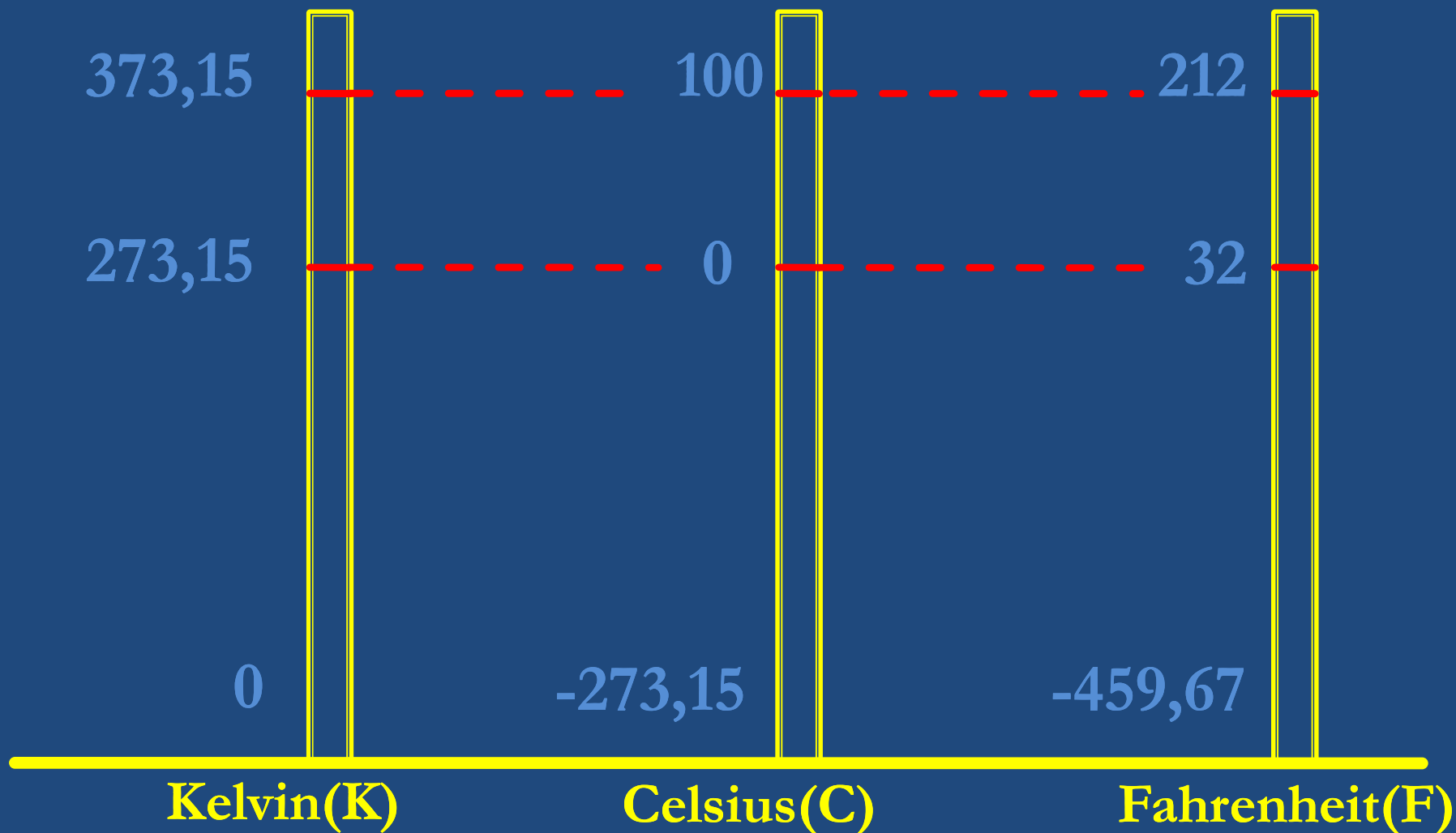
Pour établir une échelle thermométrique, on choisit deux repères thermométriques qui sont les températures de deux situations facilement réalisables, par exemple, la température de la glace fondante, sous les conditions normales de pression, et celle de l'ébullition de l'eau.

On définit alors :

- ⇒ Échelle centésimale : on choisit 0 pour la première et 100 pour la seconde et on divise l'intervalle 0-100 en cent parties égales.
- ⇒ Échelle Celsius : les points fixes sont la glace fondante et l'ébullition de l'eau. On la note °C.
- ⇒ Échelle Fahrenheit : premier point, la glace fondante à 32 °F et le second point, l'ébullition de l'eau à 212 °F.
- ⇒ Échelle Kelvin : choix d'un seul point de référence, le point triple de l'eau, dont on peut fixer la valeur par convention. Cette valeur est 273,15 K. C'est la température absolue. On a :

$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$$

Echelles de température :



$$[K] = [C] + 273,15$$

$$[F] = 9/5 [C] + 32$$

$$[F] = 9/5 [K] - 459,67$$

Mesure de la température :

La température est mesurable à l'aide d'un thermomètre :

C'est un dispositif qui permet le repérage du changement de température produite suite à une variation d'un paramètre physique γ mesurable appelé grandeur thermométrique.

Thermomètres à liquide :

La température est mesurée en mesurant la dilatation $V(\theta)$ d'un liquide dans un enveloppe de verre.

Toute variation de volume du liquide due à une variation de température se traduit par un déplacement du niveau dans le tube.

Le degré correspond généralement à une longueur de quelques mm sur la tige.

Les thermomètres à liquide usuels sont les thermomètres à mercure et les thermomètres à alcool.



Thermomètres électriques :

Les thermomètres à résistance : sont basés sur la variation de la résistance électrique $R(\theta)$ d'un fil métallique avec la température. Le thermomètre à fil de platine est très précis et peut être utilisé de $-258\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

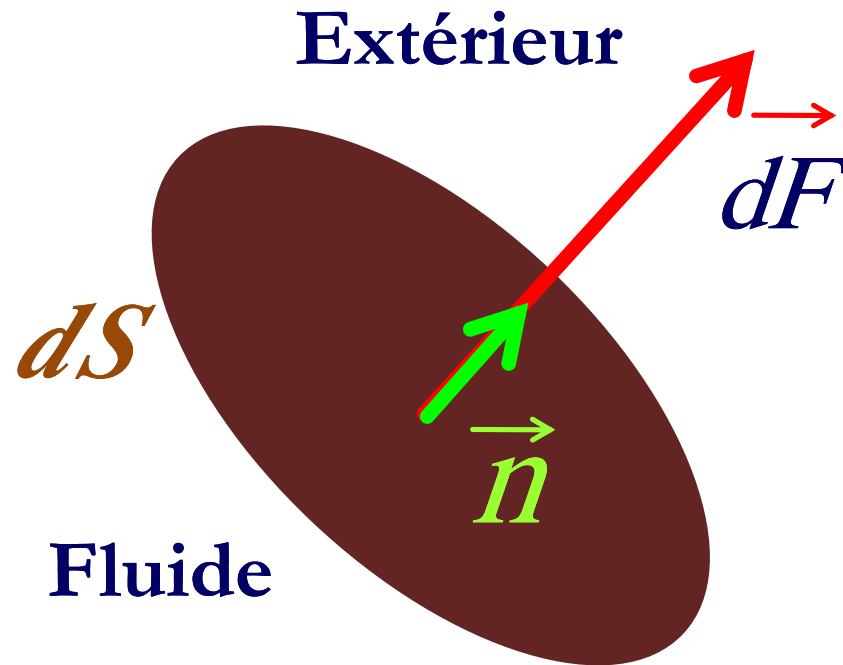
Les thermistors : sont basés sur le même principe mais fabriqués avec des corps semi-conducteurs dont la résistivité varie très vite avec la température.

Les thermocouples : sont basés sur la variation de la tension électrique $E(\theta)$ d'un thermocouple.



Pression p :

Une pression peut se mesurer comme étant la force par unité de surface qu'applique un fluide sur une paroi.



$$\vec{dF} = p \cdot dS \cdot \vec{n}$$

L'unité de la pression dans le S.I est le Pascal :

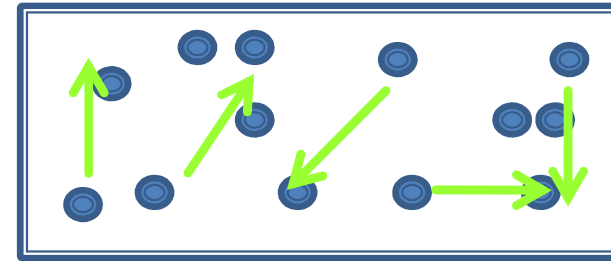
$$[p] = \text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,1 \text{ MPa} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bars}$$

Pression p :

Suivant l'approche microscopique ou cinétique, la pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules sur les parois du récipient :



$$p = \frac{1}{3} \cdot n \cdot m \cdot \langle v \rangle^2$$

N : Nombre de molécules en agitation permanente ;

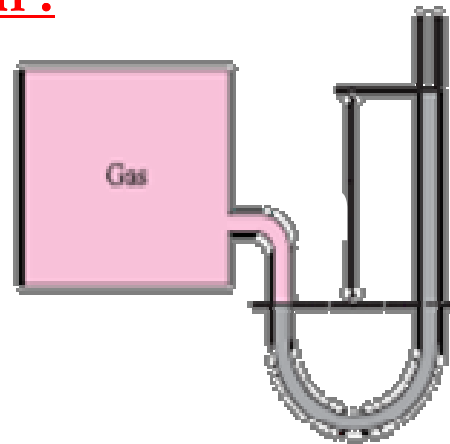
V : Volume ;

$n = N/V$: Nombre de molécule par unité de volume.

Mesure de la pression :

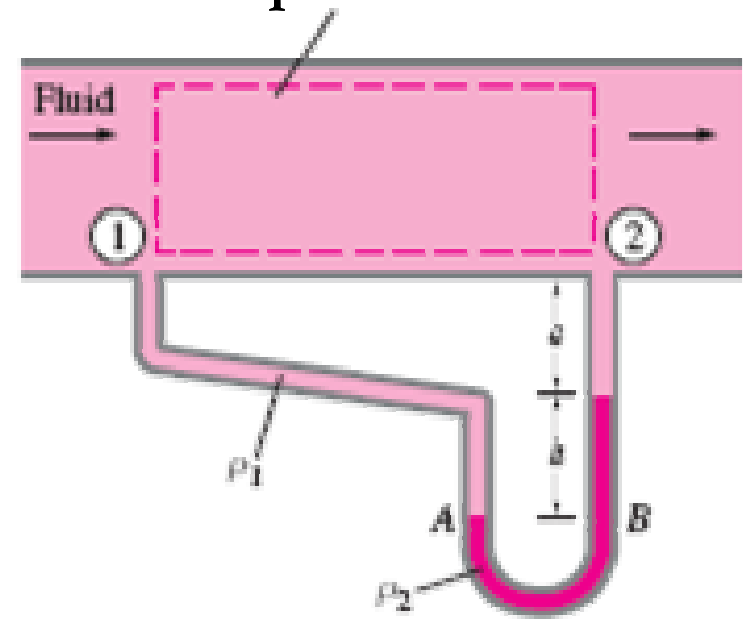


Manomètres à cadran



Manomètre relatif à un liquide

$$P_2 = P_{atm} + \rho g h$$

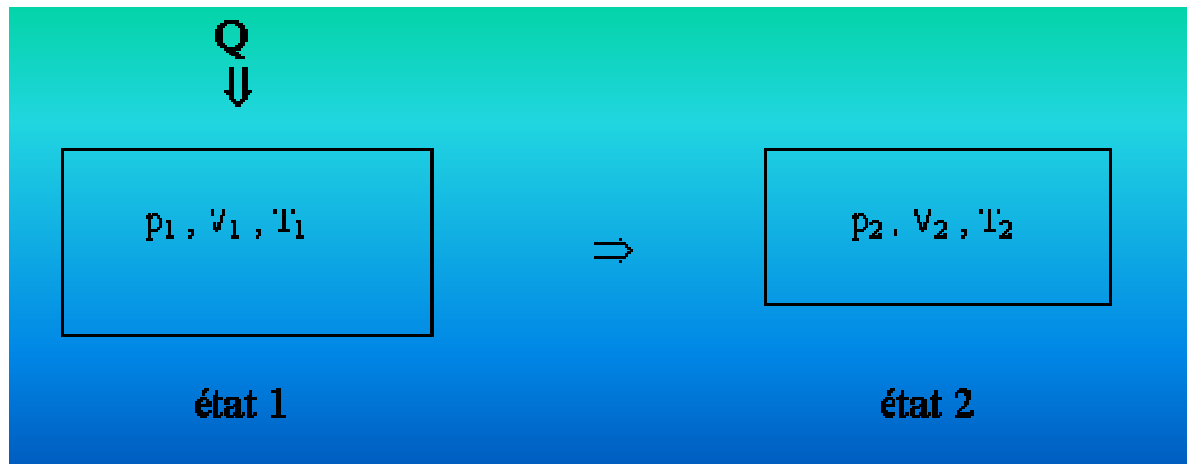


Manomètre différentiel

$$P_1 - P_2 = (\rho_2 - \rho_1) g h$$

Evolution d'un système :

Sous l'influence d'échanges ou transferts d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont modifiées \Rightarrow le système se transforme ou change d'état, en passant d'un état d'équilibre (1) à un autre état d'équilibre (2).



Les variables d'état du système varient, pour atteindre un autre état d'équilibre. Le passage de l'état d'équilibre (1) à l'état d'équilibre (2) se déroule généralement hors équilibre.

On distingue alors entre les transformations réversibles ou idéales et les transformations irréversibles.

Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles : elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens (ex. la détente d'un gaz des HP vers BP, l'écoulement de la chaleur des HT vers BT...).

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes, permettant ainsi de suivre l'évolution du système.

Diagrammes thermodynamiques :

Diagramme de Clapeyron $p = f(V)$:

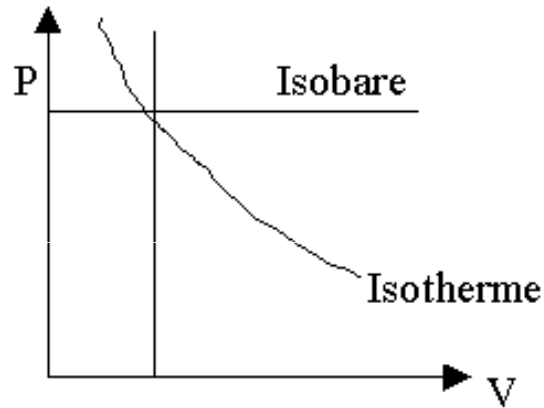
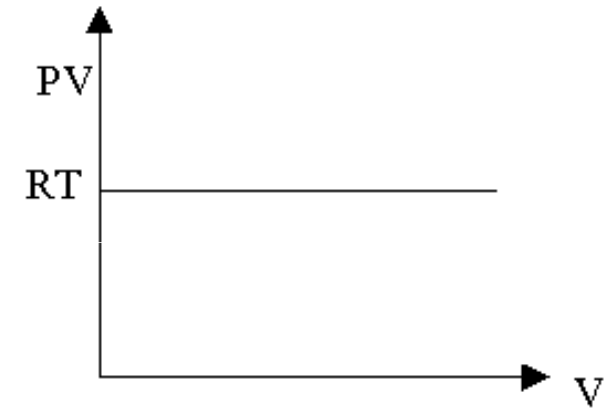


Diagramme d'Amagat $pV = f(p)$:



Le diagramme de Mollier $p = f(H)$:

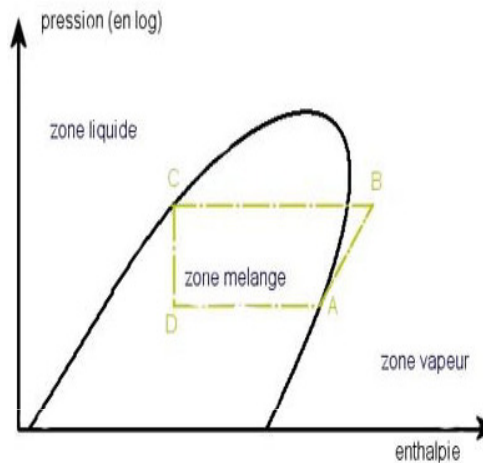
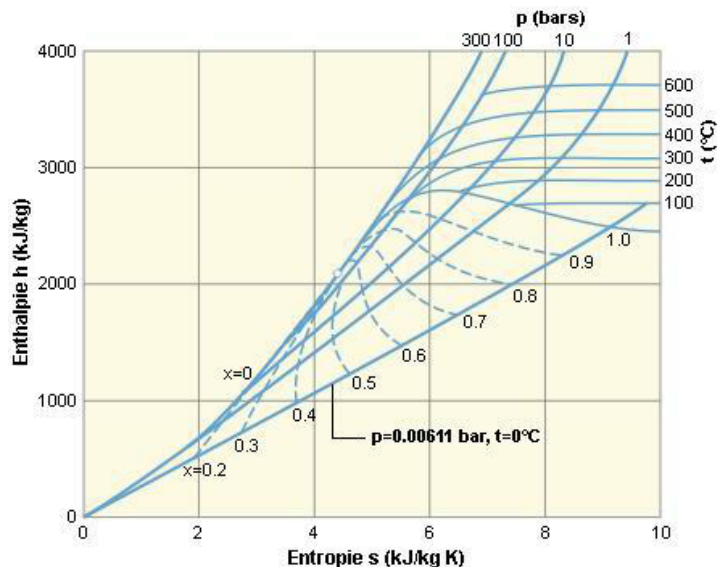


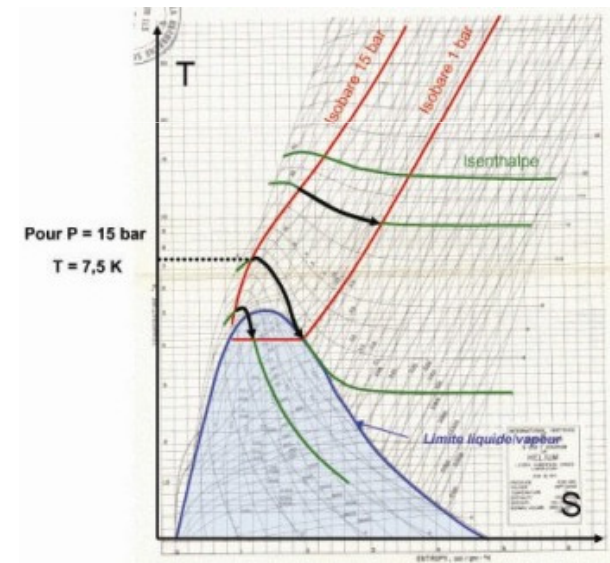
Diagramme de d'Amagat d'un gaz parfait.

Diagrammes de Clapeyron d'un gaz parfait.

Le diagramme $H = f(S)$:



Le diagramme entropique $T = f(S)$:



Les échanges d'énergie : énergie interne U , chaleur Q , travail W :

Le but de la thermodynamique est d'étudier les propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état change par gain ou perte de masse ou d'énergie. Donc, le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état.

Chaque système a un certain contenu en énergie sous diverses formes, telles :

- **L'énergie mécanique** (cinétique ou potentielle) ;
- **L'énergie chimique** dégagée sous forme de chaleur lors des réactions chimiques ;
- **L'énergie nucléaire** ($E = mc^2$) résultant d'une variation de la masse du noyau.

Dans la pratique, les énergies nucléaire et chimique n'interviennent pas, car la masse du système ne varie pas dans les transformations courantes.

L'énergie interne U :

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le contenu en énergie de ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est un ensemble d'objets tels des atomes, molécules... Ces particules sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire) : vibrations dans les solides ou agitation thermique dans les liquides ou gaz.

L'énergie interne U :

A ces mouvements microscopiques des molécules est associée de l'énergie cinétique E_c . De plus, entre ces atomes ou molécules peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) auxquelles on associe une énergie potentielle E_p .

A l'échelle microscopique, l'énergie interne U du système est définie comme la somme des énergies cinétiques E_{ci} et potentielles E_{pi} de toutes les particules formant le système.

Exemple 1 : le gaz parfait est caractérisé par l'absence d'interactions entre les molécules ($E_p = 0$)

$$U = \sum_i 1/2 m v_i^2 = N \cdot 1/2 m v^2$$

Soit : $U = 3/2 N \cdot k \cdot T$

où N est le nombre de molécules dans l'enceinte.

Exemple 2 : le gaz réel est caractérisé lui par l'existence d'interactions entre les molécules (alors $E_p \neq 0$)

$$U = \sum_i E_{ci} + \sum_i E_{pi}$$

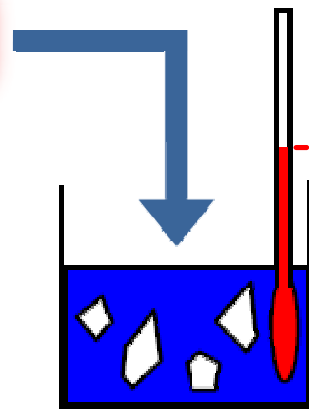
A l'équilibre thermique, l'énergie interne U :

- est une énergie exprimée en joule [J] ou [kcal] ;
- elle a une valeur bien définie connue à une constante près ;
- c'est une fonction d'état.

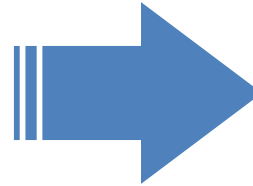
L'énergie interne U d'un système peut varier par suite d'échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

La Chaleur Q :

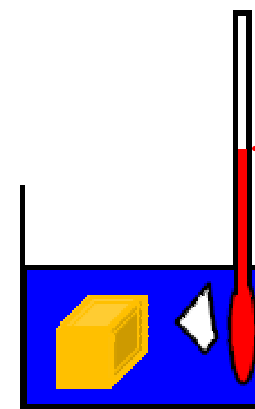
Morceau de métal chaud à
 $T = 100\text{ °C} = 373,15\text{ K}$



$T_{\text{init}} \approx 0\text{ °C}$



Refroidissement
du métal



$T_{\text{init}} \approx 0\text{ °C}$

Bain d'eau – glace

Après refroidissement du métal (chaleur perdue Q) la température du bain (qui a reçu Q) s'est restée presque constante et égale à 0 °C .

Conclusion :

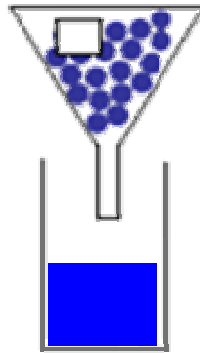
- ⇒ La quantité de chaleur Q cédée par le métal chaud avait simplement fait fondre un peu plus de glace dans le bain sans augmenter la température du bain.
- ⇒ Le changement de phase de l'eau dans le bain passant de l'état solide (morceaux de glaces) à l'état liquide se fait à température constante.

La Chaleur Q :

Cherchons maintenant à mesurer la quantité de chaleur qu'absorbe la glace (et donc celle que dégage un corps) .

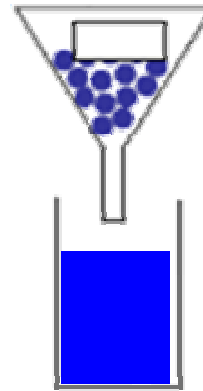
Expérience 1 :


 $m = 1 \text{ Kg}$
de cuivre à
 $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$



120 g d'eau


 $m = 2 \text{ Kg}$
de cuivre à
 $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$




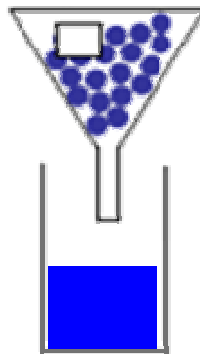
240 g d'eau

L'expérience 1 montre que la
quantité de chaleur Q est
proportionnel le à la masse m


$$Q \propto m$$

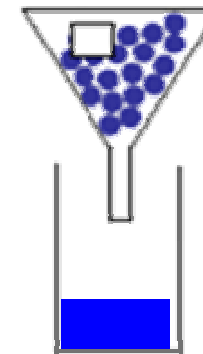
Expérience 2 :


 $m = 1 \text{ Kg}$
de cuivre à
 $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$



120 g d'eau


 $m = 1 \text{ Kg}$
de cuivre à
 $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$



60 g d'eau

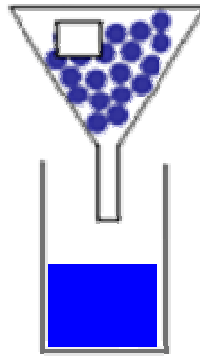
L'expérience 2 montre que la
quantité de chaleur Q est
*proportionnel le à la
différence de température ΔT*

$$Q \propto \Delta T$$

La Chaleur Q :

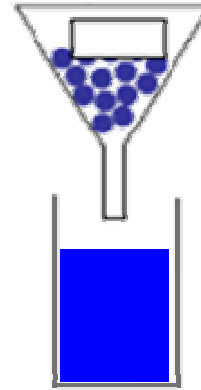
Expérience 3 :

■
 $m = 1 \text{ Kg}$
de cuivre à
 $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$



120 g d'eau

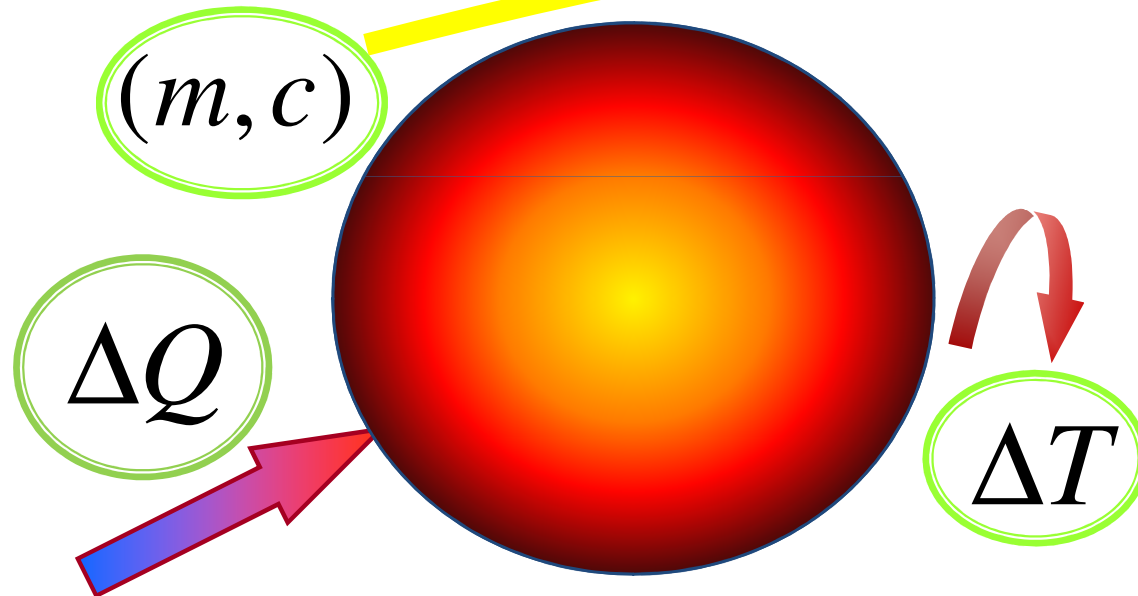
■
 $m = 1 \text{ Kg}$
de Soufre à
 $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$



220 g d'eau

L'expérience 3 montre que la quantité de chaleur Q est *liée* au corps .

Résumé :



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

On définit la "chaleur massique" ou "capacité calorifique massique" ou "capacité thermique" c du corps, c'est-à-dire la faculté qu'à le corps de céder de la chaleur ΔQ pour un refroidissement ΔT donné.

La Chaleur Q :

L'unité dans le système international est alors le joule par kilogramme-kelvin ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) :

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

[J] [kg] [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] [K]

La capacité thermique massique peut être exprimée par : [$\text{Kcal}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]. Avec :

$$1 \text{ J} = 2.389 \times 10^{-4} \text{ Kcal}$$

On définit également la capacité thermique molaire donnée par la quantité d'énergie apportée par échange thermique pour élever d'une unité la température d'une mole d'une substance. Unité dans le système SI : [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$].

**Quelques capacités
thermiques massiques :**

	Matériaux solides	c en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	Liquides	c en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$
Solides	Aluminium	903	eau	4180
	fer	460	éthanol	2400
	cuivre	387	pétrole	2100
	plomb	130		

La Chaleur Q :

La relation $Q = m.c.\Delta T$ n'est cependant pas générale : en effet, on a vu qu'en plaçant un métal chaud dans un bain d'eau - glace, ce bain recevait une quantité de chaleur Q qui servait à faire fondre la glace et non à faire augmenter la température : $Q \neq 0$ or $\Delta T = 0$.

On distingue entre deux types de chaleur :

- a) La chaleur sensible ;
- b) La chaleur latente.

La chaleur sensible :

La chaleur Q échangée lors d'une transformation finie entre l'état 1 et l'état 2 s'obtient en intégrant la relation valable pour une transformation infinitésimale. On distingue alors plusieurs cas selon la valeur de c :

$$Q = \int m \cdot c \cdot dT$$

La chaleur latente :

La chaleur latente est la chaleur nécessaire à 1 kg de matière pour changer d'état à température constante, elle est définie par :

$$Q = m \cdot L \quad L \text{ en [J/kg]}$$

où, L est la chaleur massique associée à un changement d'état, cette chaleur est soit libérée ou absorbée. On distingue entre chaleurs latentes de fusion, de vaporisation, de sublimation etc...

La Chaleur Q :

Pour mesurer la capacité calorifique massique d'un corps quelconque, on fait recours à :

La calorimétrie

C'est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des quantités de chaleur. On utilise pour cela un calorimètre.

Le calorimètre est une enceinte fermée, imperméable à la chaleur : on dit que le calorimètre est une enceinte adiabatique.



Le calorimètre peut être considéré comme un système isolé.

Fonctionnement :

A pression constante :
Les chaleurs mises en jeu au sein du calorimètre sont égales à une variation d'enthalpie $\Delta H = Q_p$.

A volume constant :
Les chaleurs mises en jeu au sein du calorimètre sont égales à une variation de l'énergie interne
 $\Delta U = Q_v$.

Le travail W :

Comme on vient de montrer dans le chapitre passé, la chaleur est un moyen de transfert d'énergie dans un système en vertu seulement de la différence de température. Alors, tout autre mécanisme de transfert d'énergie dans un système s'appelle **Travail**.

Le travail en thermodynamique représente toujours un échange d'énergie entre un système et le milieu extérieur, et donc, il a les dimensions d'une énergie (exprimé en **[J]** ou **[kcal]**).

Lorsqu'un système subit une transformation, ceci implique le déplacement (variation) des forces qu'exerce l'environnement (milieu extérieur) sur le système, ou plus précisément sur la frontière entre le système et le milieu extérieur, dès lors, il y a production de travail.

Selon l'origine physique des forces appliquées au système se distingue différentes formes de travaux réalisés :

- ⇒ **Travail de mouvement réciproque** (i.e : dans un piston-cylindre, soulever un poids) ;
- ⇒ **Travail électrique et magnétique** (i.e : moteur électrique)
- ⇒ **Travail chimique** ;
- ⇒ **Travail de tension superficiel** ;
- ⇒ **Travail élastique, etc.**

Par convention, on considère que le travail effectué par le système est positif et le travail effectué sur le système est négatif.

Le travail W:

Le travail mécanique :

Le travail mécanique se produit quand une force agissant sur le système le déplace d'une certaine distance. Comme en mécanique, ce travail est défini par l'intégrale :

$$W = \int [F] \cdot dl$$

Composante de la force qui agit dans la direction du déplacement dl.

En forme différentielle, cette équation s'écrit:

$$[\delta W] = F \cdot dl$$

Quantité différentielle du travail

Dans la thermodynamique, le travail est souvent effectué par une force répartie sur une surface. Par exemple, par une pression P qui agisse à travers un volume V, comme dans le cas d'une pression de fluide exercée sur un piston.

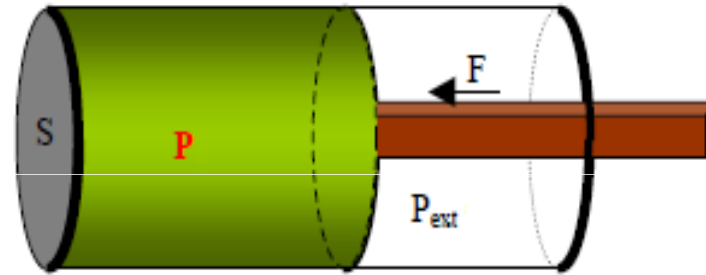
Dans cette situation, le travail différentiel s'exprime plus facilement par :

$$\delta W = [P] \cdot dV$$

Pression externe exercée sur le système.

Le travail W :

Supposons avoir un cylindre muni d'un piston et rempli de gaz. Appliquons une pression P_{ext} sur le piston.



Le déplacement du piston vers la gauche est suffisamment petit, l'action du milieu extérieur se manifeste via les deux forces :

⇒ Force due à la pression extérieure donnée par : $P_{\text{ext}} \cdot S = P_{\text{atm}} \cdot S$;

⇒ La force F .

Le travail reçu par le système est égale au travail de ces deux forces :

$$W = (P_{\text{atm}} \cdot S + F) \cdot \Delta x$$

Puisque le piston est en équilibre à l'arrivée, nous aurons donc :

$$P \cdot S + P_{\text{atm}} \cdot S + F = 0$$

D'où $P_{\text{atm}} \cdot S + F = -P \cdot S$ ce qui nous donne pour le travail : $W = -P \cdot S \cdot \Delta x$ c'est-à-dire :

$$W = -P \cdot \Delta V$$

Travail \leftrightarrow chaleur :

Exemple 1 :

On peut penser que le travail mécanique est effectué à travers le déplacement d'une masse. La figure suivante montre un système S1 composé d'un récipient rempli d'eau, un thermomètre et une roue à palettes.

Ce système peut interagir avec un autre système S2 plus simple composé d'une masse M. L'accélération gravitationnelle de la terre donne pour résultat le poids :

$$P = M.g$$

Les deux systèmes interagissent, car la chute de la masse entraîne le mouvement de la roue (tourne) ce qui provoque l'agitation de l'eau.

Cette interaction est adiabatique, puisque le seul lien entre les deux systèmes est la corde, qui ne transmet qu'une quantité négligeable de chaleur.

Le paramètre externe qui décrit le système S2 est la distance "s". Deux cas peuvent être envisagés :

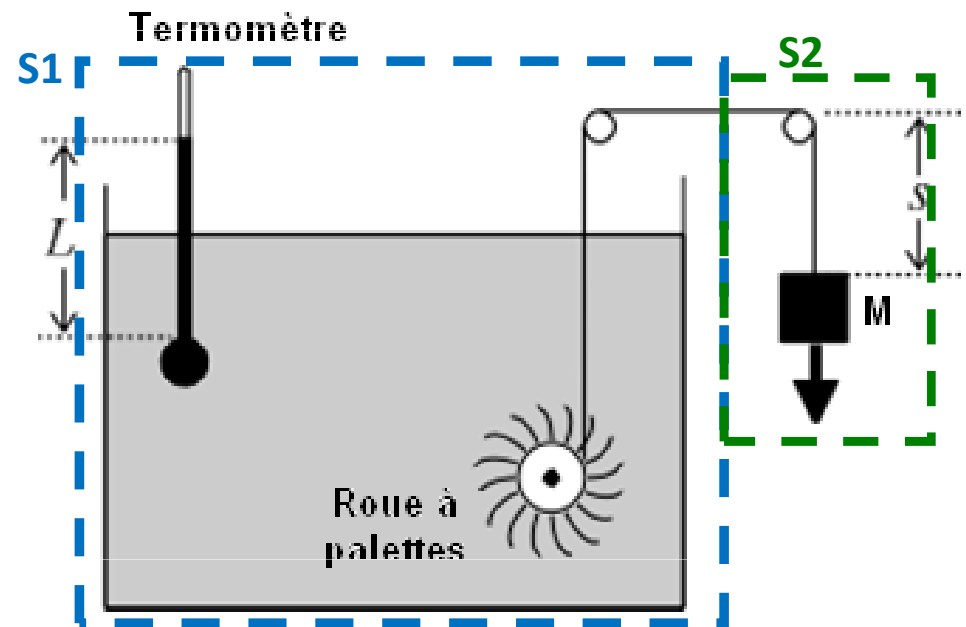


Figure : Travail comme mécanisme de transfert d'énergie.

Travail \Leftrightarrow chaleur :

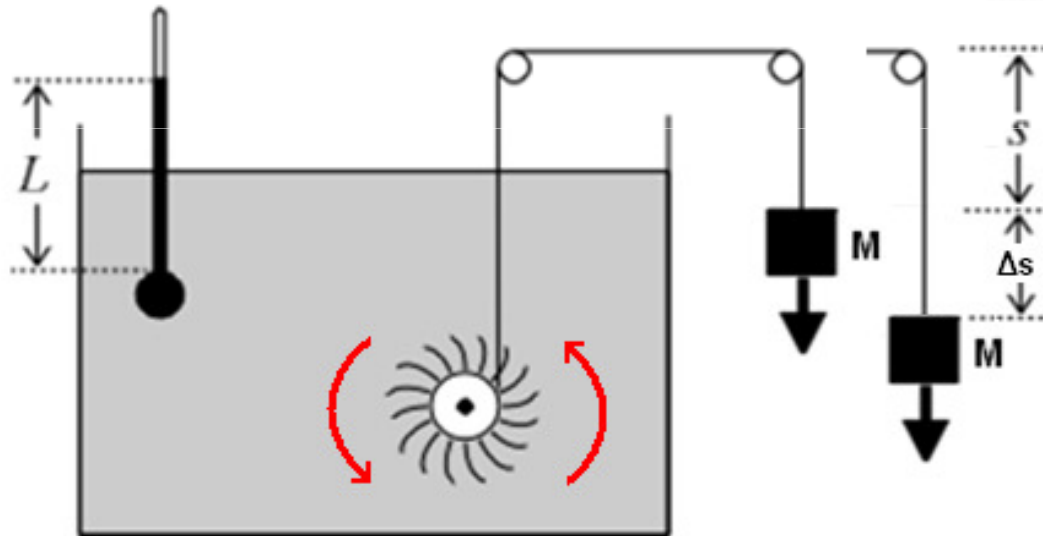
\Rightarrow Cas où la masse M chute sans variation de vitesse :

Pour une distance Δs , l'énergie moyenne du système S2 se réduit à une quantité $P.\Delta s$, qui est la diminution de l'énergie potentielle du poids. Ceci résulte du travail réalisé par gravité.

\Rightarrow Cas où la masse M chute avec variation de vitesse :

L'énergie moyenne du système S2 sera donnée par la variation de la somme des énergies cinétique et potentielle : $M.g.\Delta s + \frac{1}{2} M V^2$.

Vu que le système combiné formé par S1 et S2 est isolé, l'énergie moyenne du système S1 devrait augmenter alors avec une quantité $M.g.\Delta s$, c'est-à-dire, le poids qui chute dans le système S2 réalise un travail $M.g.\Delta s$ sur le système isolé adiabatiquement S1.



Travail \leftrightarrow chaleur :

Exemple 2 :

Soit un dispositif analogue à la figure précédente, dans lequel un système S1 composé d'un récipient rempli d'eau, d'un thermomètre et d'une résistance électrique est en contact via des conducteurs suffisamment fins avec une batterie de d.d.p connue V pour maintenir le système S1 isolé thermiquement de la batterie.

La charge q que peut proportionner la batterie est son paramètre externe.

Lorsque la batterie soumet une charge Δq qui passe à travers la résistance, le travail réalisé par la batterie sur S1 dans ce processus est tout simplement $V \cdot \Delta q$. La résistance ici joue un rôle complémentaire analogue à la roue de palettes de l'exemple précédent, d'une manière que les deux sont simplement des équipements adéquats sur lesquels peut se réaliser un travail.

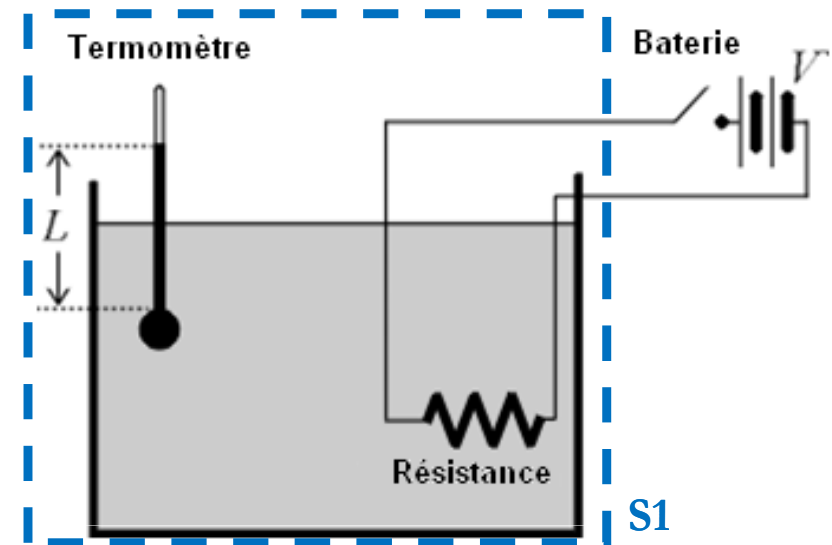


Figure : Travail électrique

Si on considère une substance compressible simple, par exemple, un gaz (le système), exerçant une force sur le voisinage à l'intermédiaire d'un piston, qui se déplace avec une distance dl . Le travail effectué au voisinage W_{voi} est :

$$dW_{voi} = \text{Force} \times dl$$

Le travail W :

$$\begin{aligned}dW_{\text{voi}} &= \text{Force} \times dl \\&= (\text{Force}/\text{aire}) \times \text{aire} \times dl \\&= \text{Pression} \times (\text{aire} \times dl) \\&= \text{Pression} \times dV \\&= P_{\text{ext}} \times dV\end{aligned}$$

Par conséquent:

$$W_{\text{voi}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \times dV$$

La pression externe peut avoir relation seulement avec la pression du système si $P_{\text{ext}} \approx P_{\text{sys}}$. Pour que ceci arrive, il ne devra exister aucune force de frottement, et le processus doit être assez lent de manière que les différences de pression dues aux accélérations ne soient pas significatives. C'est-à-dire, nous avons besoin d'un processus "quasi-statique". $P_{\text{ext}} \approx P_{\text{sys}}$. En considérant $P_{\text{ext}} = P_{\text{sys}} \pm dp$ nous pouvons écrire :

$$W_{\text{voi}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \times dV = \int_{V_1}^{V_2} (P_{\text{sys}} \mp dp) dV = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{sys}} dV \mp dp dV$$

Le travail W:

Par conséquent, quand dp est petite, le processus est quasi-statique :

$$W_{uni} = \int_{V_1}^{V_2} P_{sys} \times dV$$

Et le travail fait pour le système est égale au travail effectué dans le voisinage. Sous ces conditions, on dit que le processus est réversible.

Les conditions pour la réversibilité sont :

- Si le processus est renversé, le système et le milieu extérieur seront retournés aux états originaux ;
- Pour inverser le processus, nous devons appliquer seulement une dp infinitésimale.

Il est important de garder à l'esprit que :

- Les propriétés dépendent seulement de l'état, mais le travail est dépendant de la trajectoire (trajectoire prise entre les états) ; par conséquent, le travail n'est pas une propriété thermodynamique, et par conséquent n'est pas une variable d'état.
- Lorsqu'on dit W_{1-2} le travail entre les états 1 et 2, nous devons spécifier la trajectoire.
- Pour les processus irréversibles, nous ne pouvons pas utiliser $\int p dV$ et le travail devrait être une donnée du problème ou devrait être calculé par certaine autre méthode.

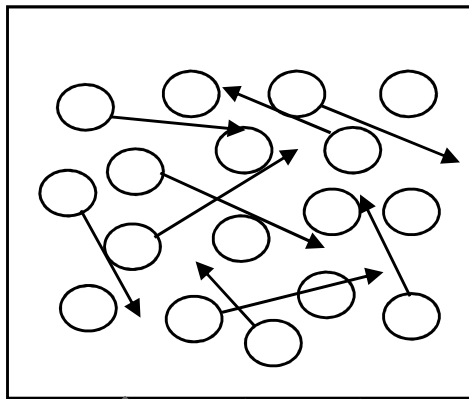
Approche microscopique :

Les échanges d'énergie sous forme de chaleur Q ou travail W sont alors interprétés comme une manifestation de l'agitation moléculaire sous forme :

Chaleur Q

(Energie échangée via mvt désordonnée)

Système



Energie

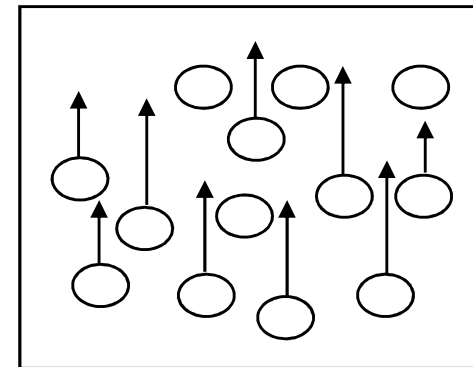
Déséquilibre de température

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

Travail W

(Energie échangée via mvt ordonnée)

Système



Energie

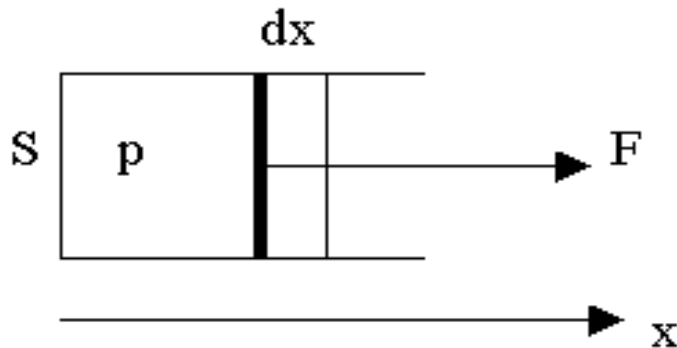
Déséquilibre de forces

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

Types de travaux :

⇒ Travail volumétrique W_v :

Ce travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système déformable (non rigide), par exp. : déplacement d'un piston.



$$p = F/S$$
$$dW_v = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx = p \cdot dV$$

en [N.m] ou [J]

D'où, le travail élémentaire :

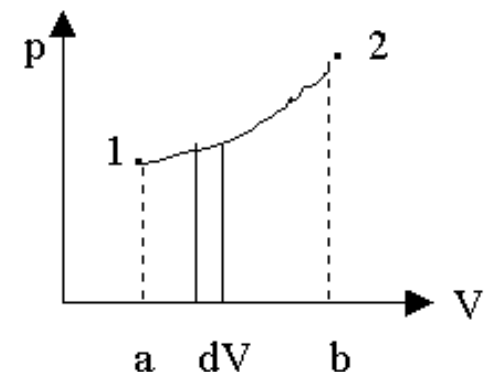
$$dW_v = -p dV$$

- Le signe moins (-) est imposé par la convention de signe des énergies ;
- Si le piston se déplace vers la droite alors dV augmente ($dV > 0$) et le travail est cédé ou fournie au milieu extérieur (donc le travail est < 0)

* Calcul du travail volumétrique W_v pour une transformation finie :

Pour calculer le travail total entre l'état 1 et l'état 2, il faut intégrer la relation précédente, d'où :

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = \text{aire de } a12b$$



Types de travaux :

⇒ Travail volumétrique W_v :

On distingue alors plusieurs cas :

a) transformation isobare ($p = cte$) :

$$W_{12} = -p \int_{12} dV = -p[V_2 - V_1]$$

b) transformation isotherme ($T = cte$) :

$$W_{12} = - \int_{12} p dV$$

Pour un gaz parfait : $pV = nRT \Leftrightarrow W_{12} = - \int_{12} nRT dV/V = -nRT \int_{12} dV/V$

$$W_{12} = n.R.T. \ln(V_1/V_2) = n.R.T. \ln(p_2/p_1)$$

c) transformation isochore ($V = cte$) :

$$dV = 0 \text{ et le travail est nul, } W_{12} = 0.$$

⇒ Travail technique W_t :

Ce travail intervient dans les systèmes ouverts (Machines à piston, Turbines, fluides en écoulement...), il est défini par la relation suivante :

- Transformation élémentaire : $dW_t = V.dp$

- Transformation finie : $W_t = \int_{12} V.dp$

* Calcul du travail technique W_t :

Types de travaux :

il s'effectue par intégration de la relation selon les mêmes règles que pour le travail volumétrique :

⇒ Pour une transformation isobare ($dp = 0$) :

$$W_{t12} = 0$$

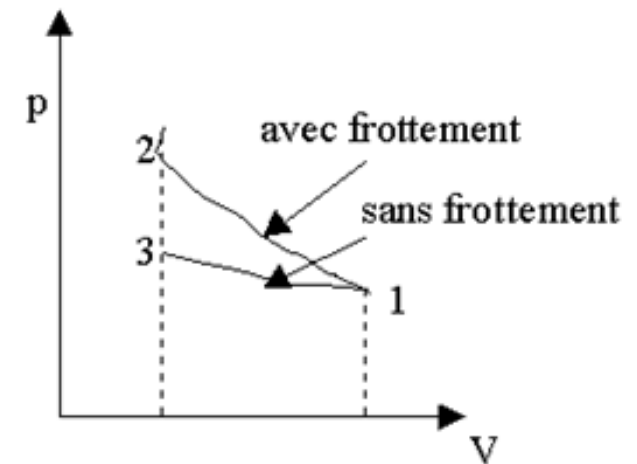
⇒ Pour une transformation isochore ($dV = 0$) :

$$W_{t12} = V(p_2 - p_1)$$

⇒ Travail de frottement W_f :

Le travail de frottement W_f est une énergie mécanique dissipée par suite de frottement mécanique ou d'autres processus. Alors, le travail global d'un système fermé est donné par :

$$W_g = W_v + W_f$$



Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique est à la fois **un principe d'équivalence** et un **principe de conservation**. En effet, il stipule que :

- Toutes les énergies sont équivalentes sur le plan quantitatif, en particulier l'énergie thermique et l'énergie mécanique ;
- Globalement, l'énergie se conserve : elle ne peut ni être créée, ni être détruite, ce qui implique que tout échange d'énergie entre un système et son environnement doit se traduire par une variation en quantité égale de l'énergie contenue dans le système.

En revanche ce principe autorise et permet d'étudier les transformations d'un type d'énergie en un autre type d'énergie à l'aide de systèmes particuliers que sont les **machines électriques** (moteur ou alternateur – énergie électrique/énergie mécanique), **les machines thermiques** (moteurs, turbines, machines frigorifiques, pompes à chaleur – énergie thermique /énergie mécanique ou électrique), etc.

Considérons un système simple constitué par une certaine masse d'un gaz isolé dans une enceinte. Supposons le gaz au repos, à l'équilibre. C'est un ensemble de molécule dont on peut calculer l'énergie totale E par :

$$E = \sum_i E_{i,cin} + \sum_i E_{i,poten} + \sum_{i,j} E_{interactioni,j}$$

Où les interactions entre molécules sont nulles si le gaz est parfait.

Energie interne U :

En thermodynamique, on s'intéresse à une description macroscopique des systèmes. On postule donc l'existence d'une nouvelle grandeur **U** appelée **énergie interne**, valeur moyenne de l'énergie **E** pour tous les états microscopiques conduisant à l'état macroscopique considéré.

- ⇒ *L'énergie interne est une fonction d'état, macroscopique.*
- ⇒ L'énergie d'un système isolé reste constante, **U = cte.**
- ⇒ L'énergie d'un système non isolé peut varier par suite d'échanges d'énergie (**Q**, **W**) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état 1 à un état 2 : on dit qu'il **subit une transformation.**

D'après le premier principe :

- ⇒ La variation de l'énergie interne du système au cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées **W + Q** ;
- ⇒ L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation de **$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$** .

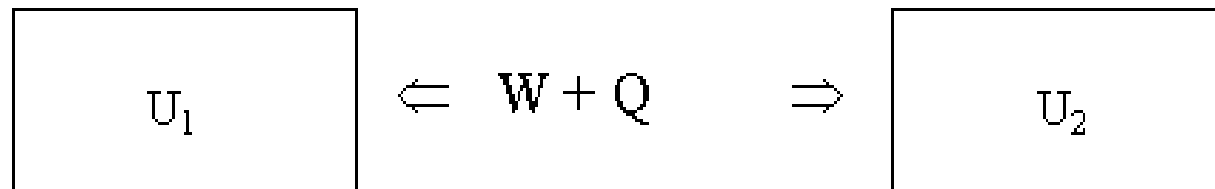


Figure : Variation de l'énergie interne du système

1^{er} principe :

Enoncé :

" La somme algébrique du travail W et de la chaleur Q échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ΔU de son énergie interne ".

- ⇒ Cette variation est indépendante de la nature des transformations, c.à.d. du chemin suivi par cette transformation ;
- ⇒ Cette variation ne dépend que de l'état initial 1 et de l'état final 2.

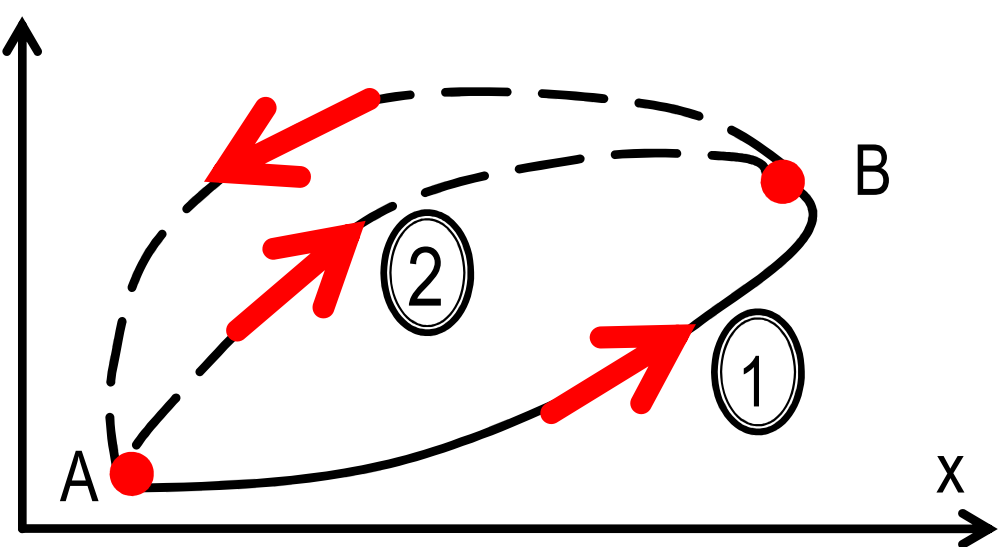
En d'autres termes, l'énergie interne est une fonction d'état, c.à.d. que sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation. En effet, considérons deux transformations entre l'état A et l'état B formant un cycle, selon le chemin suivi 1 ou 2, on a :

$$W_{AB} + Q_{AB} - W_{BA} + Q_{BA} = 0$$

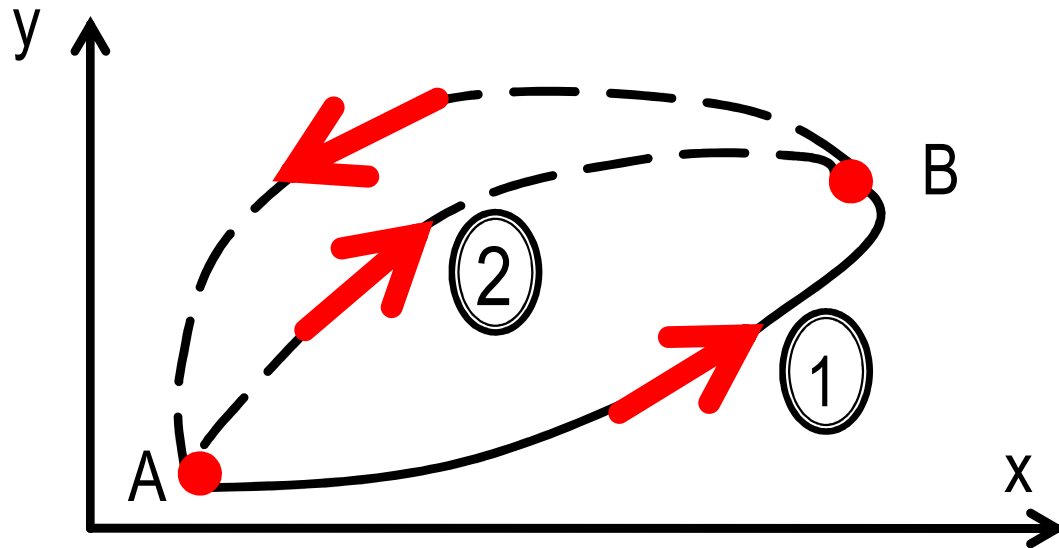
Trajet 1

$$W_{AB} + Q_{AB} + W_{BA} + Q_{BA} = 0$$

Trajet 2



1^{er} principe :



$$W_{AB} + Q_{AB} = W_{AB} + Q_{AB}$$

Trajet 1 **Trajet 2**

Quelque soit le chemin suivi pour passer d'un état A à un état B, si dans chaque cas les quantités $W_{AB} + Q_{AB}$ sont différentes, la quantité $(W+Q)_{AB}$ est constante.

On a ainsi démontré que la somme $W + Q$ égale à ΔU ne dépend pas du chemin suivi et donc la fonction U est une fonction d'état (alors que W et Q pris individuellement ne sont pas des fonctions d'état).

L'intégration de dU entre deux états A et B donne : $\Delta U_A^B = U_B - U_A$

Pour des variations élémentaires de l'énergie du système, de la chaleur et du travail échangés durant un temps dt , l'expression mathématique du premier principe devient alors : $dU = \delta W + \delta Q$

1^{er} principe :

Selon le couple de variables choisies, la différentielle de U s'exprime comme suit :

$$U = U(T, P) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

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

$$U = U(P, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV$$

Particularités :

➤ Si le système est isolé :

$$\Delta U = 0$$

➤ Cas des transformations infiniment petites :

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

➤ Transformations adiabatique : $\delta Q = 0$

$$dW = dU$$

➤ Transformations sans échange de travail mécanique : $W = 0$

$$dQ = dU$$

1^{er} principe :

La fonction Enthalpie H :

Elle constitue un « outil de travail » qui facilite les calculs lors de certaines transformations particulières.

Elle n'apporte de pas de nouveau concept en ce qui concerne le premier principe.

Elle est défini par la relation :

$$H = U + pV$$

➤ C'est une énergie exprimée en [J] ou [kcal]

➤ C'est une fonction d'état comme l'énergie interne U

Pour un système à composition chimique constante (sans réaction chimique) on aura:

$$dH = (\delta Q + \delta W) + p dV + V dP \quad \text{avec} \quad \delta W = - p^e dV$$

$$dH = \delta Q + (p - p^e) dV + V dP$$

➤ Si la transformation est réversible, $p = p^e$ à tout moment :

$$dH = \delta Q + V dP.$$

➤ Pour une transformation isochore ($V = C^{te}$) : $dV = 0$

$$dU = \delta Q^v \text{ et } \Delta U = Q^v \text{ (chaleur à volume constant)}$$

➤ Si la transformation est isobare ($p = C^{te}$): $dP = 0$

$$dH = \delta Q^p. \text{ Donc } \Delta H = Q^p \text{ (chaleur à pression constante)}$$

Capacités calorifiques :

Pour une transformation isochore la variation de l'énergie interne est égale à la chaleur à volume constant.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = dQ_V$$

On définit la capacité calorifique molaire à volume constant C_V :

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

Ce qui donne :

$$dU = nC_V dT \quad \text{Et : } C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

On défini aussi la capacité calorifique massique à volume constant par :

$$\bar{c}_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{Et : } dU = m\bar{c}_V dT$$

Pour une transformation isobare la variation de l'enthalpie est égale à la chaleur à pression constante.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = dQ_P$$

On définit la capacité calorifique molaire à pression constante C_P :

$$nC_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Ce qui donne :

$$dH = nC_P dT \quad \text{Et : } C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

On défini aussi la capacité calorifique massique à pression constante par :

$$\bar{c}_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{Et : } dH = m\bar{c}_P dT$$

Coefficients calorimétriques :

L'état d'un corps pur peut être décrit par les 3 variables P, V, T liées par une équation d'état de type:

$$F(P, V, T) = 0$$

On n'a donc que deux variables indépendantes et, selon le couple choisi, la quantité de chaleur élémentaire s'exprime de trois façons différentes, chacune définissant 2 coefficients calorimétriques. On utilise souvent les relations suivantes :

$$dQ = c_v dT + l dV \text{ ou } dQ = c_p dT + h dp \text{ ou } dQ = \lambda dp + \mu dV$$

Les 6 coefficients c_v , c_p , l , h , λ et μ ne sont pas indépendants. Les plus importants sont c_v et c_p , mesurables directement, et on peut exprimer les 4 autres en fonction de c_v et c_p .

Application:

Montrez que :

$$l = (c_p - c_v)(\partial T / \partial V)_p$$

$$h = - (c_p - c_v)(\partial T / \partial p)_V$$

$$\lambda = c_v(\partial T / \partial p)_V$$

$$\mu = c_p(\partial T / \partial V)_p$$

Applications aux gaz parfaits :

Expérience de Joule :

Dans un calorimètre à eau, on immerge un réacteur a deux compartiments; l'un contient un gaz sous une pression modérée proche de l'état parfait, l'autre compartiment est vide.

L'ouverture du robinet entraîne la détente du gaz dans le système constitué par les deux compartiments sans apport de travail extérieur.

Cette expérience montre que la température de l'eau du calorimètre n'a pas varié \Leftrightarrow pas d'échange ni de chaleur $\delta Q = 0$ ni de travail $\delta W = 0$ entre le gaz et l'eau, donc :

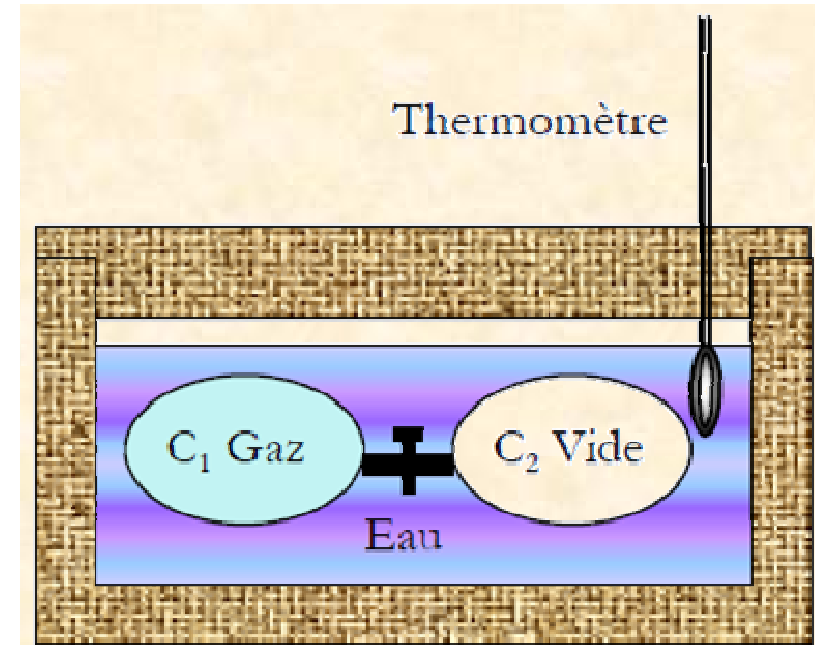
$$dU = \delta Q + \delta W = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta U = 0 \quad \text{d'où :} \quad U^{\text{final}} = U^{\text{initial}}$$

On a pour ce gaz :

$$dU = nC_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

Le gaz a subit une détente isotherme irréversible. Comme on a $dT = 0$ (le thermomètre indique une température constante), on conclut que : $(\partial U / \partial V)_T = 0$.

$$\text{On a : } nC_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{On aura : } n \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$



Applications aux gaz parfaits :

Ceci implique que C_V ne dépend pas de V ; il ne dépend que de T et de la nature du gaz :

C_V est une fonction de T seulement.

⇒ Définition complète d'un G.P. :

① Son énergie interne ne dépend que de T : $dU = n \cdot C_V \cdot dT$

② Son équation d'état est donnée par : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;
 $R = 1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;
 $R = 0,082 \text{ l.atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Relation entre C_P et C_V :

D'après la définition de l'enthalpie, on peut écrire :

$$C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

Or : $U = U(T, V) \Leftrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ Et : $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$

D'où : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$

Il vient alors : $dU = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$

Donc : $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Applications aux gaz parfaits :

Relation entre C_p et C_v :

En remplaçant dans l'équation donnant C_p , on a alors :

$$C_p = \frac{1}{n} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\}$$

D'après la définition de C_v :

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

On obtient :

$$C_p = C_v + \frac{1}{n} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Dans le cas d'un gaz parfait : $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ Et : $P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = nR$

On obtient alors : $C_p = C_v + R$ Dite **relation de Mayer** pour un gaz parfait.

L'énergie interne d'un gaz parfait est calculée au départ de l'équation :

$$dU = n C_v dT$$

L'enthalpie du gaz parfait est une fonction de T seulement :

$$H = U + PV = U + n \cdot R \cdot T$$

$$\Rightarrow dH = dU + n \cdot R dT = n \cdot C_v dT + n \cdot R dT = n \cdot (C_v + R) dT \Rightarrow dH = n \cdot C_p \cdot dT$$

Applications aux gaz parfaits :

En fonction de R , C_p et C_v peuvent s'écrire pour un gaz parfait :

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

Et :

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

Avec :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \gamma > 1$$

On aura donc :

$$dU = n C_v dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

$$dH = n C_p dT = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} dT$$

Transformations d'un gaz parfait :

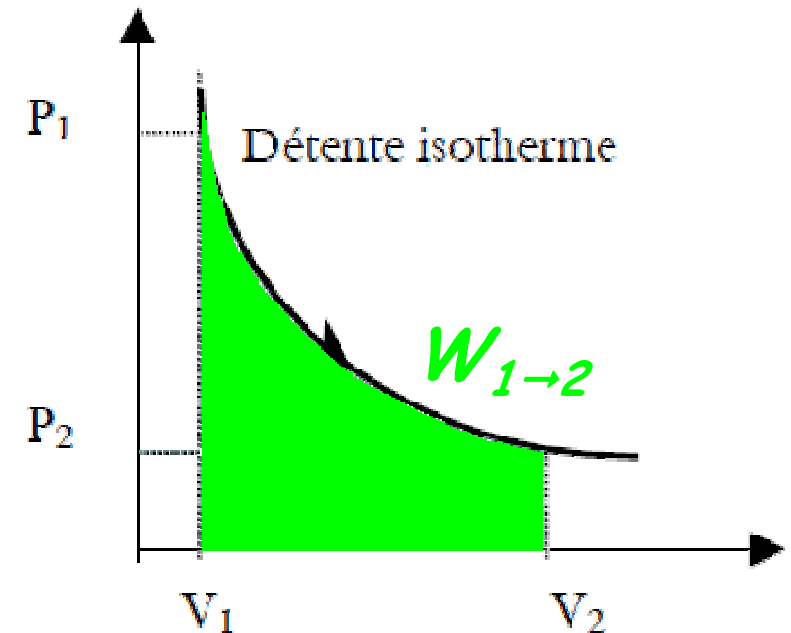
1. Transformation isotherme :

C'est une évolution qui se fait à $T = C^{te}$. La représentation d'une évolution isotherme dans un diagramme (P, V), permet d'évaluer le travail par l'aire comprise entre la courbe isotherme d'équation $P = C^{te}/V$ et les droites verticales V_1 et V_2 .

$$T = C^{te} \Leftrightarrow \Delta T = 0 \Leftrightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = n \cdot C_v \cdot \Delta T = 0$$

En appliquant le premier principe, on a :

$$Q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad Q_{1 \rightarrow 2} = -W_{1 \rightarrow 2}$$



Applications aux gaz parfaits :

Si la transformation du gaz parfait est réversible, alors : $P_{\text{ext}} = P$, il vient alors :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int -p_e dV = \int -p \cdot dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

On trouve alors :

$$W_{1 \rightarrow 2} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Vu que :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

2. Transformation adiabatique :

Dans les systèmes calorifugés, les parois ne permettent aucun transfert de chaleur entre le système et le milieu extérieur $\delta q = 0$, la détente ou la compression adiabatiques d'un gaz parfait dans de tels systèmes est caractérisé alors par : $dU = \delta W$.

On a : $dU = n C_V dT$

Avec : $C_V = R/\gamma - 1$ et $d(PV) = n \cdot R \cdot dT$ pour un G.P, on obtient :

$$dU = \frac{d(PV)}{\gamma - 1}$$

Si C_V est constant dans l'intervalle de température $[T_1, T_2]$, l'intégration de la relation précédente entre l'état 1 et l'état 2 donne:

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = n C_V (T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Valable pour les cas réversible et irréversible.

Applications aux gaz parfaits :

3. Transformation adiabatique réversible :

Si la transformation du gaz parfait est réversible, alors : $P_{\text{ext}} = P$, il vient alors :

$$dU = \frac{d(PV)}{\gamma - 1} = -P \cdot dV = dW$$

Il vient alors :

$$\frac{PdV + VdP}{\gamma - 1} = -P \cdot dV \Rightarrow PdV + VdP = -\gamma P \cdot dV + P \cdot dV$$

Ceci donne :

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

Dont l'intégration donne : $P \cdot V^\gamma = C^{te}$

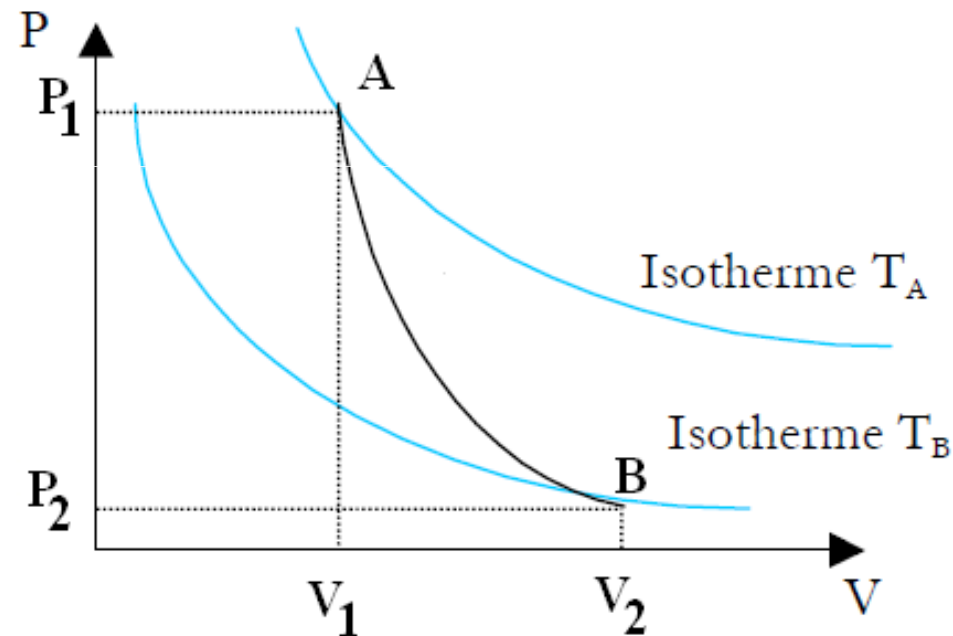
Suivant les variables d'état choisis, les équations de la transformation adiabatique réversible en fonction sont données par :

Pour le couple (T, P) : $T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C^{te}$

Pour le couple (T, V) : $T \cdot V^{\gamma-1} = C^{te}$

Applications aux gaz parfaits :

Dans un diagramme de Clapeyron (P, V), la transformation adiabatique réversible est donc représentée par la courbe d'équation : $P = C^{1/\gamma} / V^\gamma$ avec $\gamma = C_p / C_v > 1$.



Le travail mis en jeu lors de la détente adiabatique réversible (AB) vaut :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

Ou encore : $W_{1 \rightarrow 2} = \frac{n \cdot R \cdot T_1}{\gamma - 1} \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right)$ Ou encore : $W_{1 \rightarrow 2} = \frac{P_1 \cdot V_1}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right)$

Gaz réels :

Le modèle de gaz idéal ou parfait s'applique aux gaz raréfiés où les molécules se déplacent indépendamment les unes des autres et les forces d'attraction à l'intérieur du système sont négligeables



L'énergie interne d'un gaz parfait est due seulement à l'énergie cinétique des molécules.

En réalité, les molécules interagissent entre elles et cette interaction devient importante quand les molécules sont proches les unes des autres. Le modèle de gaz parfait ne peut pas expliquer complètement le comportement de tous les gaz, indépendamment de son état thermodynamique.

L'interaction entre les molécules (forces d'attraction et de répulsion) crée une énergie potentielle qui contribue à l'énergie interne du gaz. L'attraction correspond à une diminution de l'énergie interne (énergie potentielle négative) et la répulsion à son augmentation (énergie potentielle positive) (voir figure).

Gaz réels :

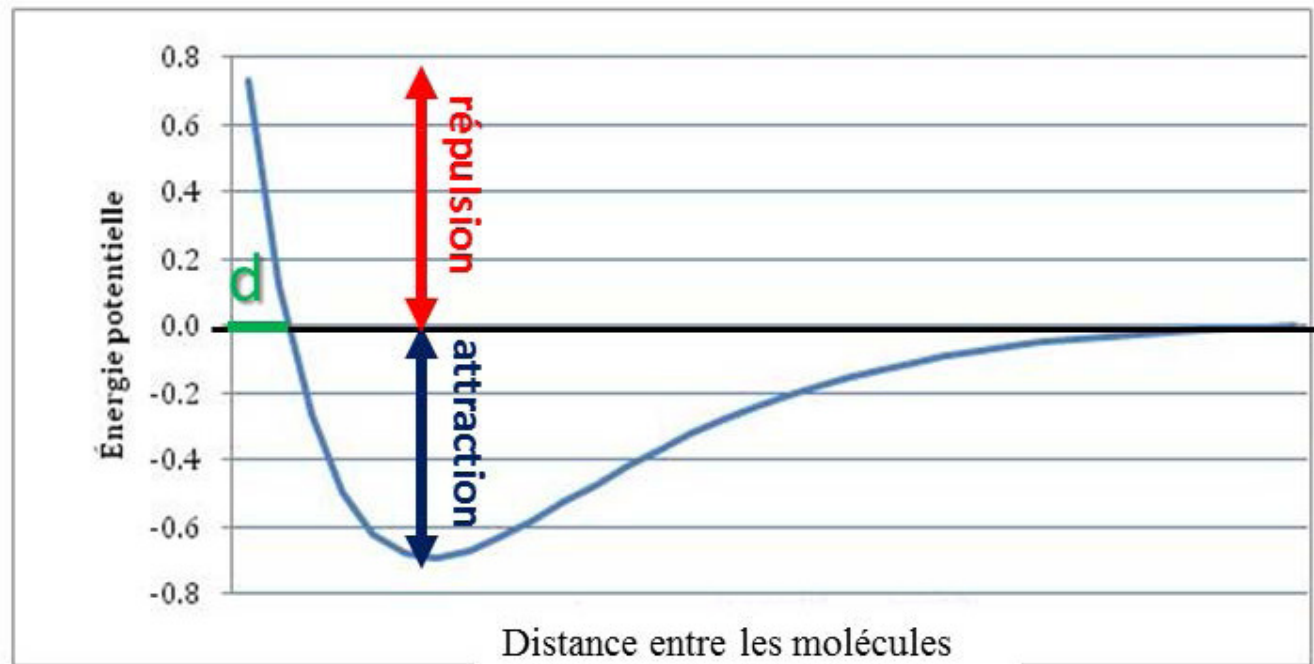


Fig. : Énergie potentielle moléculaire en fonction de la distance entre les molécules. À la distance d , l'énergie potentielle est minimum. À des grandes distances l'énergie potentielle tend vers 0.

De forme générale, à des grandes distances l'énergie potentielle tend vers zéro et elle devient négative (forces d'attraction) au fur et à mesure que la distance diminue. À des distances inférieures à d (voir figure), les forces de répulsion prédominent et l'énergie potentielle est positive.

Gaz réels :

Les interactions moléculaires affectent les propriétés macroscopiques, en particulier l'équation d'état. Par exemple, les isothermes d'un gaz réel ont des formes différents de celles données par la loi des gaz parfaits, surtout à des hautes pression et des basses températures.

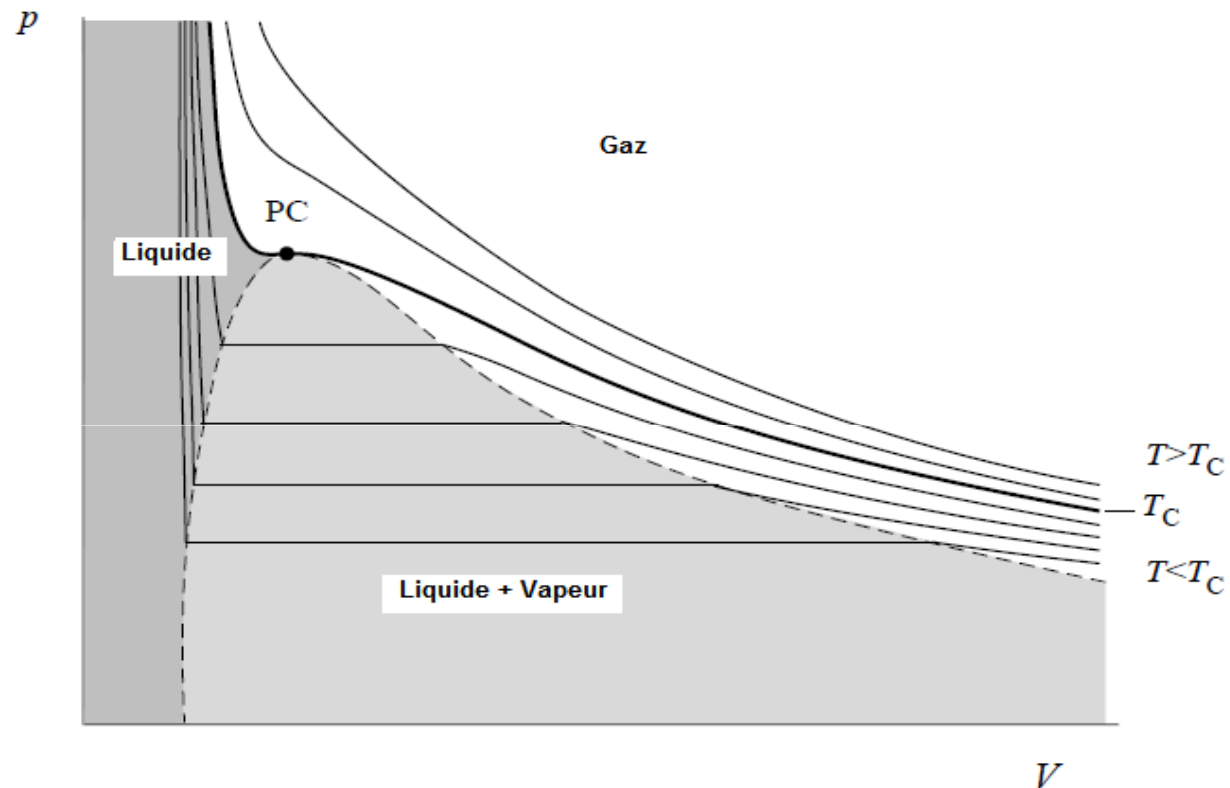
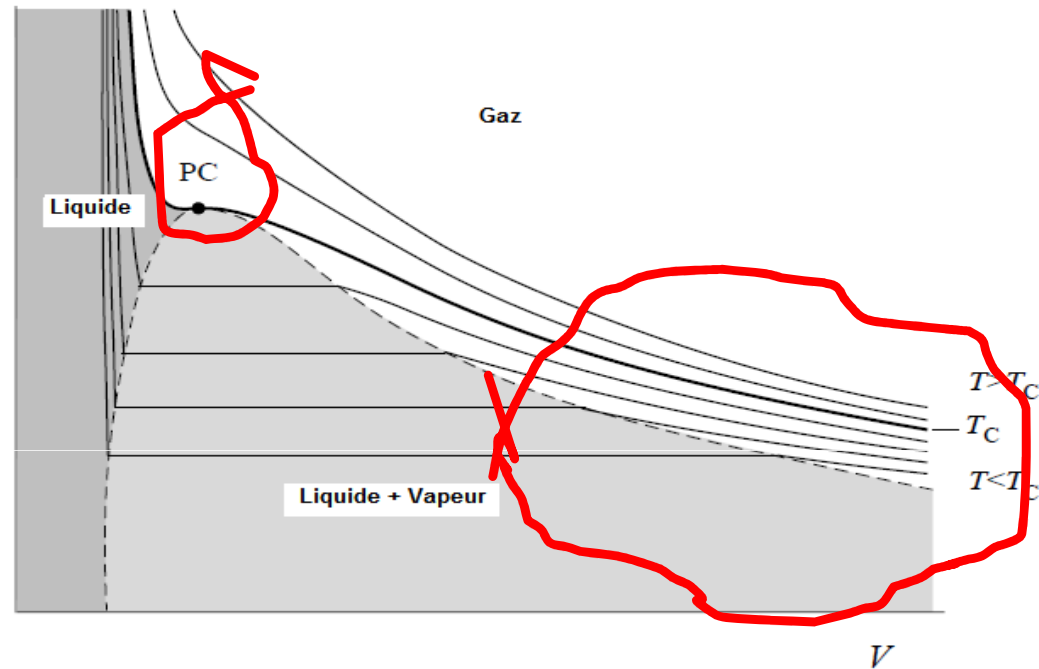


Fig.2 : Représentation schématique de l'équation d'état empirique d'un gaz réel

Gaz réels :

Suite à la figure :



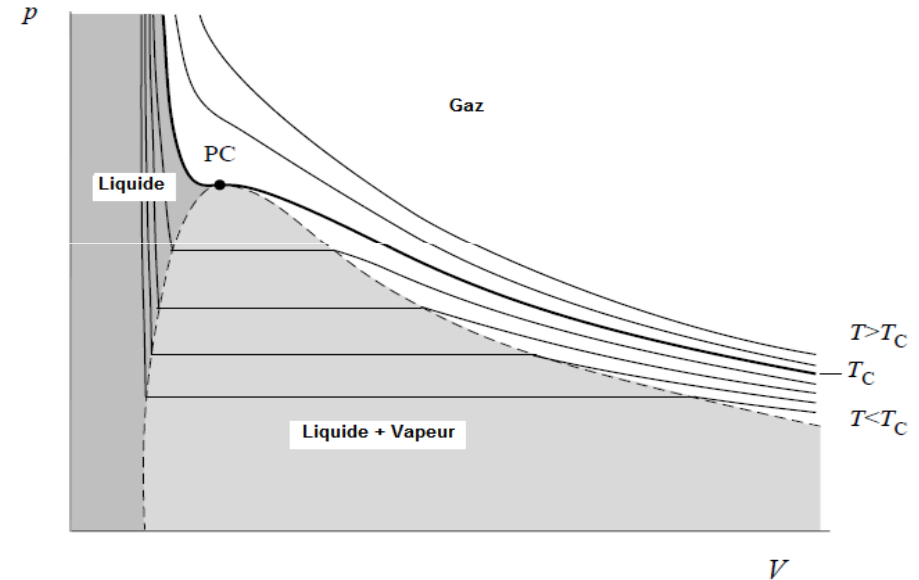
Pour des grands volumes molaires, le comportement du gaz s'approche à celui d'un gaz parfait ou idéal et les isothermes s'approchent aux hyperboles équilatéraux $PV=nRT=cte$.

Il existe une température T_c , appelée température critique, au-dessus de laquelle le gaz ne peut être liquifié (bien qu'il puisse se solidifier à des pressions très grandes). Au dessous de T_c , le gaz peut se liquéfier si la pression est suffisamment grande. Quand un gaz se trouve à une température inférieure à T_c , on parle souvent d'une vapeur.

Gaz réels :

Suite à la figure :

Dans la région marquée **Liquide+Vapeur**, les deux phases sont présentes et le volume du système peut varier sans qu'il change la pression. Cette pression, qui dans la région de coexistence dépende seulement de la température, est appelée pression de vapeur.



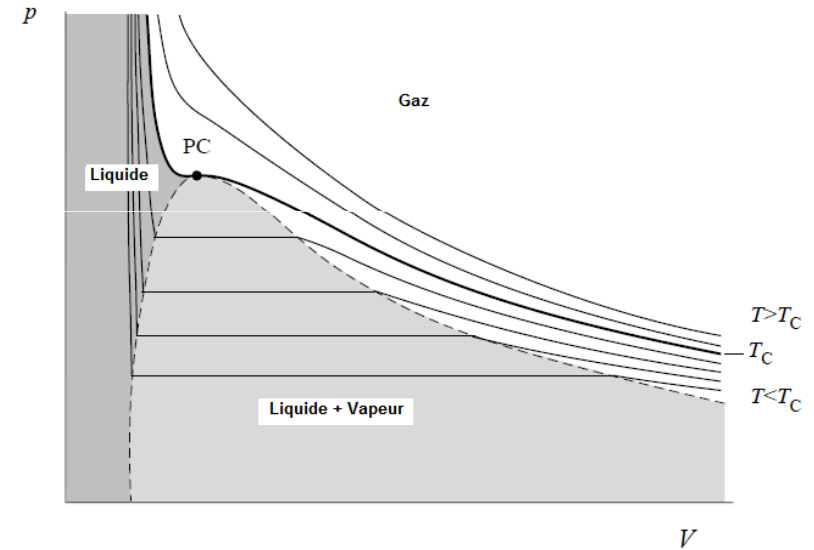
La ligne en pointillés indique les limites de la région de coexistence. Les points sur le côté gauche de cette ligne donnent les volumes de liquide saturé, ceux du côté droit des volumes de vapeur saturée.

Lorsque le volume diminue au-delà de celui correspondant au liq_sat , la pression monte très rapidement, étant donné que les liquides sont beaucoup moins compressibles que les vapeurs.

Gaz réels :

L'isotherme critique touche la région de coexistence liquide-vapeur dans un point appelé point critique (P_c sur la figure).

Dans ce dernier, les volumes du liquide saturé et de la vapeur saturée coïncident et les deux phases sont indistincts. Le V et la p correspondants au point critique s'appellent volume critique V_c et pression critique p_c respectivement.



Equation de Van Deer Waals :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

a et b sont constantes pour chaque gaz. La constante b représente une correction de volume du gaz due au volume fini des molécules et a est une correction de la pression due aux forces attractives entre les molécules (voir Tableau 1).

Gaz réels :

Gaz	a en (kPa·dm ⁶)/mol ²	b en dm ³ /mol
Hélium (He)	3,45	0,0237
Néon (Ne)	21,3	0,0171
Argon (Ar)	136,3	0,0322
Dihydrogène (H ₂)	24,7	0,0266
Diazote (N ₂)	140,8	0,0391
Dioxygène (O ₂)	137,8	0,0318
Air (80 % N ₂ , 20 % O ₂)	135,8	0,0364
Dioxyde de carbone (CO ₂)	363,7	0,0427
Eau (H ₂ O)	557,29	0,031
Di-chlore (Cl ₂)	657,4	0,0562
Ammoniac (NH ₃)	422,4	0,0371
Méthane (CH ₄)	225	0,0428

Tableau 1. Valeurs de la pression de cohésion, a, et du covolume, b, pour quelques gaz.

Cette équation est importante parcequ'elle reproduit très bien le comportement qualitatif des gaz réels, cependant, elle n'est pas très exacte quantitativement, et pour une couple de a et b, on peut utiliser seulement une région limitée du diagramme.

Gaz réels :

A fur et à mesure que nous considérons des températures plus élevées, la partie oscillatoire de l'isotherme devient plus étroite et l'amplitude de l'oscillation décroît, de manière que les points correspondant à C, D et E s'approchent entre eux (voir figure 3).

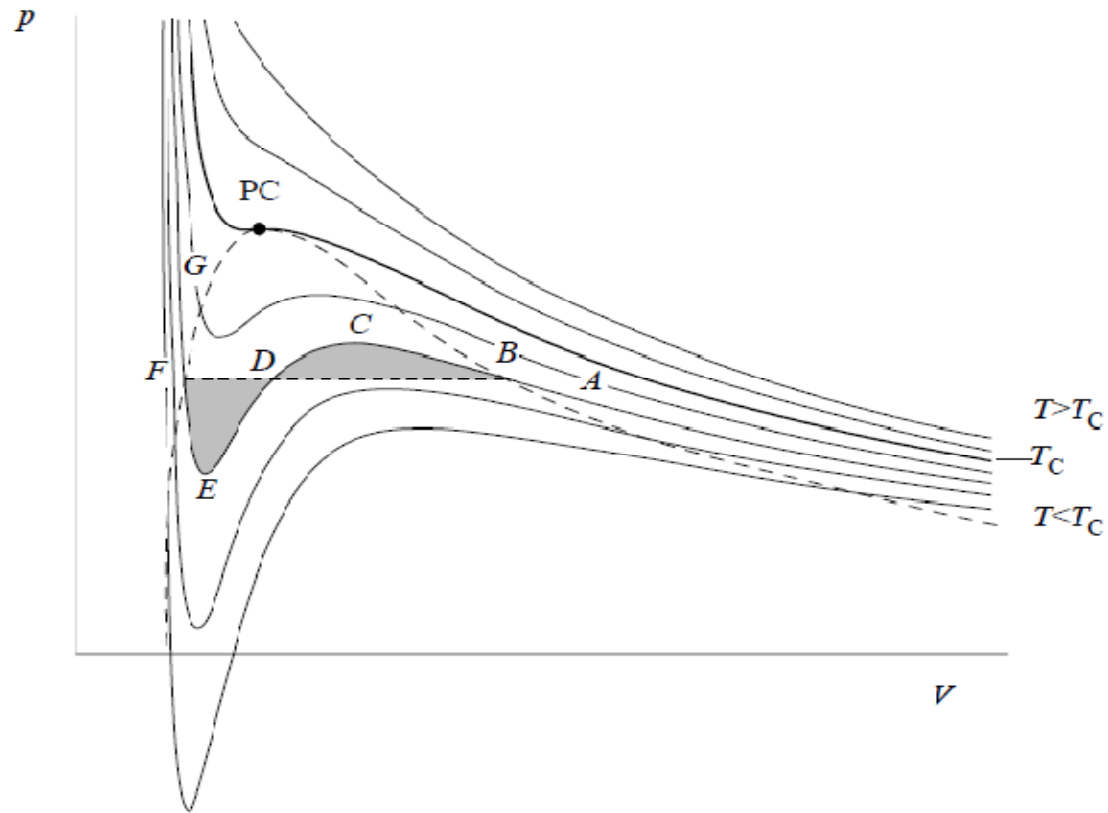


Fig.3 : Représentation schématique de l'équation d'état de van der Waals.

Gaz réels :

Finalement, on arrive à une température pour laquelle la pente de l'isotherme n'est plus positive, mais s'annule à un point qui est un point d'inflexion horizontal de la courbe.

C'est le point critique, pour lequel, on a :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_c = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_c = 0$$

Il est important de noter que si nous prenons :

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

On obtiendra la même équation de van der Waals pour tous les substances, donnée par :

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$$

Cette équation contient seulement des constantes numériques \Rightarrow elle est indépendante de la substance. Les états déterminés par les mêmes valeurs de P, V et T s'appellent "Etats correspondants" et l'équation est appelée "équation des états correspondants".

Gaz réels :

L'équation d'état du Viriel :

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \dots \dots \dots \right)$$

L'équation du Viriel est une équation d'état pour les gaz réels qui vise à rendre compte de l'écart à l'idéalité entre un gaz réel et un gaz parfait. Elle se compose d'un développement en série de puissance $1/v_m$.

Les coefficients B, C, ... s'appellent coefficients viriels et dépendent seulement de T. Une autre forme de l'équation de viriel, d'utilisation fréquente, est :

$$pV_m = RT + B'p + C'p^2 + \dots$$

Où aussi les coefficients B', C'... ne dépendent que de la température.

Cette équation s'écrit aussi sous la forme :

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \dots \dots \dots$$

Où Z est le facteur de compressibilité, c'est une quantité sans dimensions qui tient compte de la déviation du comportement du gaz réel p/r à celui d'un gaz parfait.

Gaz réels :

Le facteur de compressibilité Z est le rapport entre le volume molaire d'un gaz réel et le volume molaire d'un gaz parfait aux mêmes conditions de pression et de température.

Soit v_m le volume molaire d'un gaz réel et $v_{m,GP}$ le volume molaire d'un gaz parfait. Le facteur de compression est :

$$Z = \frac{v_m}{v_{m,GP}} = \frac{v_m}{\frac{RT}{p}} = \frac{pv_m}{RT}$$

Pour un gaz parfait $Z = 1$. La différence $Z-1$ représente la déviation du comportement du gaz en étude par rapport au comportement idéal.

Equation d'état générale :

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit : $PV = n.R.T$

La forme de cette équation suit la relation suivante plus générale, appliquée à pressions moyennes et hautes :

$$PV = n.Z.R.T$$

Cette équation est connue comme « équation généralisée d'état », pour laquelle, Z est appelé facteur de compressibilité.

Gaz réels :

Applications :

1. Démontrer que les constantes de van der Waals valent respectivement :

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \quad \text{et} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

2. Un gaz, dont la température critique vaut 195K et la pression critique est 33,5 atm, se trouve dans un récipient de 10 L à 134 atm et 20 °C. Le gaz se dilate jusqu'à un volume de 20 L à la pression de 50 atm. Déterminer la température à laquelle se trouve le gaz ? (utiliser le graphe sur le slide suivant)

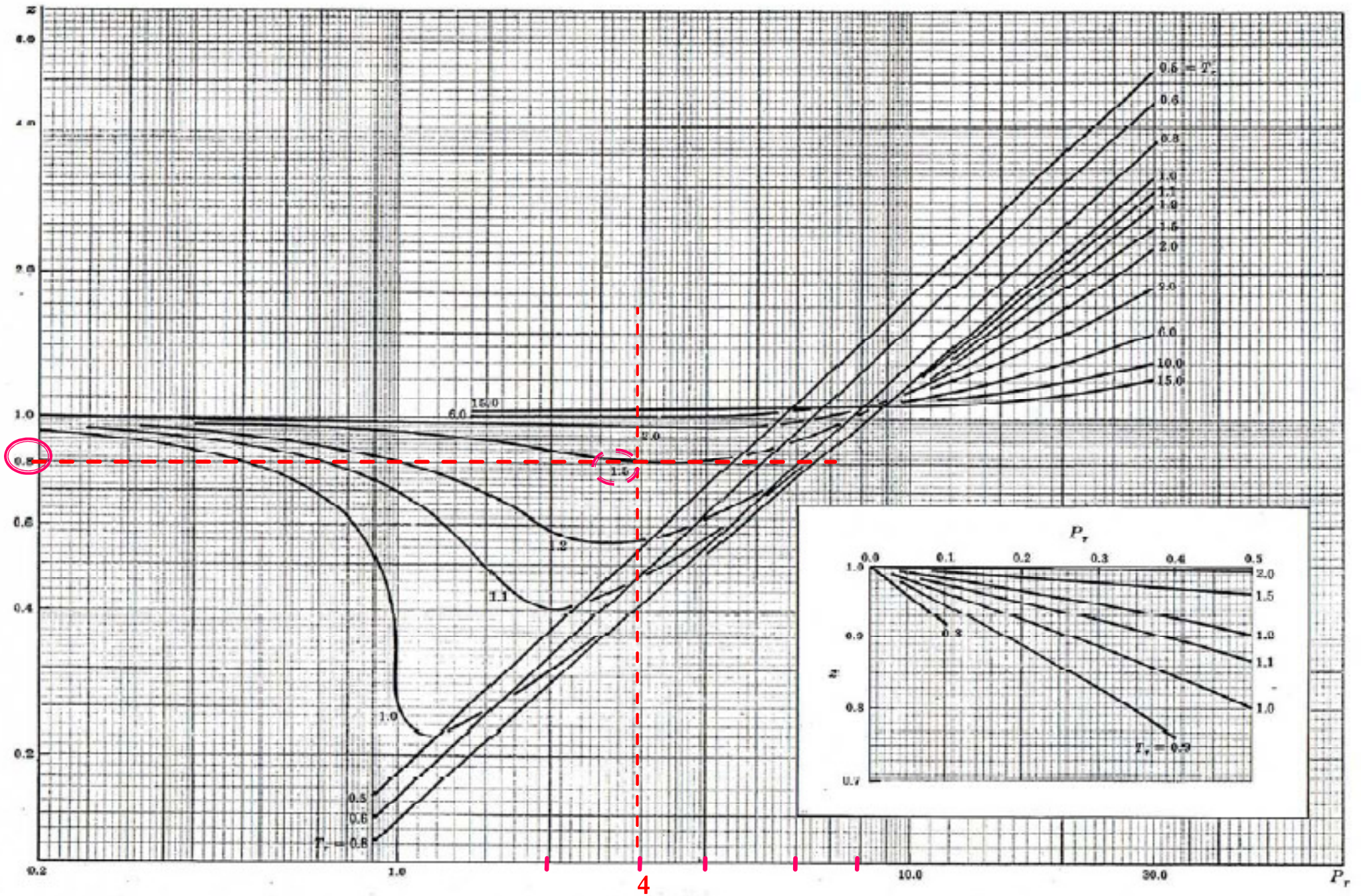


Fig.4: Graphique du facteur de compressibilité Z.

Effets des changements de p et T sur V:

Le volume d'un fluide varie suivant l'effet des variables clés : **La température T** et la **pression p**. Si nous considérons le volume comme une fonction de ces deux variables, on peut exprimer sa variation mathématiquement par l'équation suivante:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dP$$

En divisant par V, nous obtenons la variation relative de V:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dP$$

Cette équation peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT + \chi_T dP$$

Ou α représente la contribution qu'apporte la température à la variation totale du volume, à pression constante et χ_T représente la contribution de la pression à la variation totale du volume, à température constante.

Effets des changements de p et T sur V:

α est appelé **coefficient de dilatation volumétrique** ou **coefficient d'expansion cubique**,
donné par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

χ_T est appelé **coefficient de compressibilité isotherme**, donné par :

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

Le signe négatif tient en compte le fait que le volume diminue avec une augmentation de la pression.

L'unité de α est **grades⁻¹** et χ_T tient l'unité d'une **pression⁻¹**.

Logiquement, la valeur de α dépend de la substance et de l'échelle thermométrique utilisé.

Pour les solides et les liquides, α est relativement indépendant de la température, c'est-à-dire, varie très peu avec la variation de la température. Dans les gaz, à l'inverse, il est fortement variant avec la température.

Effets des changements de p et T sur V:

Par conséquent, seulement pour les liquides et les solides :

$$\Delta V = \alpha V \Delta T \Rightarrow (V_2 - V_1) = \alpha V_1 (T_2 - T_1)$$

Le coefficient χ_T sert à comparer l'effet produit par les variations de pression dans ces fluides.

Un autre coefficient en relation avec χ_T est celui appelé **coefficient d'élasticité volumétrique**. Il mesure la variation du volume produite par une variation de pression d'un fluide.

Un fluide est dit plus ou moins compressible quand supérieure ou inférieure sera la variation du volume provoquée par une variation de pression déterminée.

Le coefficient d'élasticité volumétrique mesure cette variation, il est donné par :

$$\varepsilon = - \frac{dP}{dV/V}$$

Le signe négatif tient en compte le fait que le volume \searrow avec une augmentation de la pression. Il est facile de conclure que ε est l'inverse de χ_T

Effets des changements de p et T sur V:

On peut définir, en forme analogue, un coefficient qui tient en compte l'effet de la variation de la température sur la pression. On l'appelle coefficient d'augmentation de pression isochore, donné par :

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

On peut montrer que :

$$\alpha = p \cdot \beta \cdot \chi_T$$