

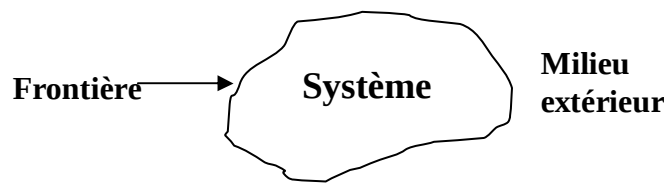
III.1. Langage thermodynamique

Système :

C'est un corps ou un ensemble de corps de masse déterminée et délimitée dans l'espace.

Milieu extérieur :

On considère le système dont on étudie les transformations et qu'on délimite par une frontière. Tout ce qui se trouve à l'extérieur de cette frontière est appelé milieu extérieur.



Système thermiquement isolé :

Le système n'échange ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.

Système ouvert

Le système échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Système fermé

Le système échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur.

Etat d'un système

L'état d'un système est déterminé par des variables qui le caractérisent à chaque instant.

Exemple : la pression P , la température T et le volume V sont des variables d'état.

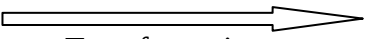
Etat d'équilibre :

On dit qu'un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps.

Transformation

Une transformation est une opération qui modifie l'état d'un système, le faisant évoluer d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.

Exemple : Pour un fluide homogène, une transformation modifiera au moins une des trois variables : P , V ou T

$\{ P_1, V_1, T_1 \}$  $\{ P_2, V_2, T_2 \}$

Transformation

Etat d'équilibre initial

Etat d'équilibre final

Si les états intermédiaires successifs sont aussi des états d'équilibre, la transformation est quasi statique. Si en plus on peut inverser la transformation à chaque instant, la transformation est réversible sinon la transformation est irréversible (lorsque les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre).

Transformation isotherme :

La température du système reste constante.

Transformation adiabatique :

Le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.

Transformation isochore :

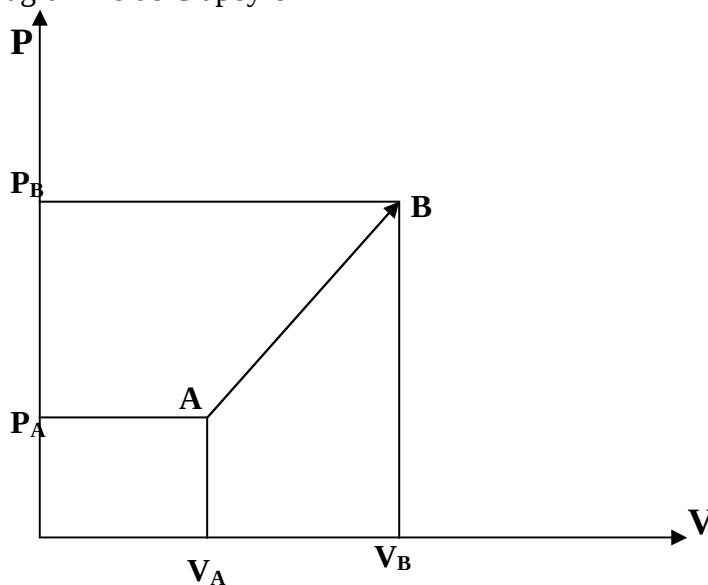
Le volume du système reste constant durant l'évolution.

Transformation isobare :

La pression du système ne change pas au cours de la transformation

Représentation graphique d'une transformation

Pour représenter une transformation, on utilise souvent le diagramme (P, V) appelé diagramme de Clapeyron

**Convention de signe**

On compte positivement tout ce qui est reçu par le système.

III.2. Echange de travail et de chaleur entre un système et le milieu extérieur**III.2.1. Travail**

Le travail échangé entre un système et le milieu extérieur résulte des forces extérieures appliquées au système.

$$\text{Travail} = \text{Force} \times \text{déplacement}$$

$$\text{Le travail élémentaire : } \delta w = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

Dans ce cours nous considérons le travail échangé entre un gaz et le milieu extérieur résultant des forces de pression.

On montre que : $\delta w = -P_{\text{ext}} dV$

P_{ext} = pression extérieur

dV = variation de volume du système

Pour une transformation réversible P_{ext} et la pression P du gaz sont égales.

$$W = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} -P_{\text{ext}} dV$$

III.2.2. Chaleur

Pour passer d'un état à un autre, le système peut échanger de la chaleur Q .

Q dépend de la nature du processus de transformation du système.

Pour une transformation réversible :

$$\delta Q = m c_v dT + l dV$$

ou

$$\delta Q = m c_p dT + h dP$$

$$Q = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \delta Q$$

c_p = chaleur spécifique à Pression constante

c_v = chaleur spécifique à Volume constant

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

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

. transformation isochore : $dV=0$

$$\delta Q = m c_v dT$$

. transformation isobare : $dP = 0$

$$\delta Q = m c_p dT$$

. transformation adiabatique

$$\delta Q = 0$$

III.3. Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique relie la chaleur échangée par le système au travail et à la variation de l'énergie interne ΔU de ce système.

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

L'énergie interne U est une fonction d'état

$$\Delta U = W + Q$$

ΔU est la variation de l'énergie interne du système lorsqu'il passe par exemple d'un état A à un état B.

$$\Delta U = U_B - U_A$$

ΔU est la même pour toutes les transformations qui ont même état initial et même état final.

Au cours d'une transformation cyclique (état initial = état final)

$$\Delta U = 0$$

III.4. Application du 1^{er} principe aux gaz parfaits

Un gaz parfait est un fluide idéal qui satisfait l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

n = nombre de moles du gaz

R : constante des gaz parfaits

$$R = 8,314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

III.4.1. Première loi de Joule

L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $U = f(T)$

1er Principe : $dU = \delta W + \delta Q$

$$\delta W = - PdV$$

$$\delta Q = mc_v dT + l dV \quad \text{avec} \quad l = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

On montre que pour un gaz parfait : $l = P$

$$\Rightarrow \begin{aligned} dU &= m c_v dT \\ \Delta U &= m c_v \Delta T \end{aligned} \quad \text{avec } c_v = \text{cste}$$

U est donc fonction uniquement de T : $U = f(T)$

Si la transformation est isochore : $dV = 0$

La variation de l'énergie interne est égale à la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur à volume constant.

$$\Delta U = Q_v$$

III.4.2. Deuxième loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

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

$$\delta Q = m c_p dT + h dP \quad \text{avec } h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\delta W = -P dV$$

$$dU = m c_p dT + h dP - P dV$$

On montre que pour un gaz parfait : $h = -V$

$$dU = m c_p dT - V dP - P dV$$

$$= m c_p dT - d(PV)$$

$$dU + d(PV) = m c_p dT$$

La fonction $U + PV$ est appelée enthalpie H .

$$H = U + PV$$

$$dH = m c_p dT \quad \longrightarrow \quad \Delta H = \int_i^f dH = H_f - H_i$$

$$\Delta H = m c_p \Delta T \quad \text{avec } c_p = \text{cste}$$

L'enthalpie H est donc fonction uniquement de la température :

$$H = f(T)$$

Si la transformation est isobare : $dP = 0$

La variation d'enthalpie est égale à la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur à pression constante : $\Delta H = Q_p$

III.4.3. Formule de Robert Mayer

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV)$$

$$dH = m c_p dT \quad \text{et} \quad dU = m c_v dT$$

$$PV = n R T \quad d(PV) = n R dT$$

$$\longrightarrow m c_p dT = m c_v dT + n R dT$$

$$\longrightarrow m(c_p - c_v) = n R$$

$$\frac{m}{n}(c_p - c_v) = R$$

$$M = \frac{m}{n} \text{ est la masse molaire}$$

$$\longrightarrow c_p - c_v = \frac{R}{M} : \text{relation de Robert Mayer}$$

III.4.4. Etude de la transformation isotherme

. Equation de l'isotherme

$$PV = nRT$$

Si la température T est constante on a :

$PV = \text{cste}$ c'est l'équation de l'isotherme

. Travail W d'une transformation isotherme

$$W = \int_{\text{isoth}} -PdV \quad \text{or } P = \frac{\text{cste}}{V} = \frac{K}{V}$$

$$W = \int_{\text{isoth}} -K \frac{dV}{V} = -K \ln \frac{V_f}{V_i}$$

V_f = volume à la fin de la transformation

V_i = volume initial

- lors d'une compression : $V_f < V_i$

$$\ln \frac{V_f}{V_i} < 0 \rightarrow W > 0 : \text{le système a reçu du travail}$$

- lors d'une détente : $V_f > V_i$

$$\ln \frac{V_f}{V_i} > 0 \rightarrow W < 0 : \text{le système a cédé du travail}$$

. Energie interne U

$$dU = mc_v dT = 0 \rightarrow dU = 0 \rightarrow U_f = U_i$$

L'énergie interne du système ne change pas lors d'une transformation isotherme.

. Enthalpie H

$$dH = mc_p dT = 0 \quad dH = 0 \quad H_f = H_i$$

L'enthalpie du système ne change pas.

. Calcul de la chaleur Q

- Calcul direct :

$$\delta Q = mc_v dT + PdV \quad \text{or } dT = 0$$

$$\rightarrow \delta Q = PdV = -\delta W$$

$$\rightarrow Q = -W = K \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- Calcul à partir de U
 $dU = \delta Q + \delta W = 0$

$$\longrightarrow \delta Q = -\delta W \quad \longrightarrow \quad Q = -W = K \ln \frac{V_f}{V_i}$$

III.3.5 Etude de la transformation adiabatique

. *Equation d'une adiabatique*

$\delta Q = 0$ lors d'une transformation adiabatique
 On montre que :

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

$$\text{Ou} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cste} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \text{cste} = 1,4$$

$$\text{Ou} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$$

. *Calcul du travail*

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

$$\Delta U = W + Q$$

Or $Q = 0$ donc $W = \Delta U = mc_v \Delta T$; ΔT est la différence de température entre l'état initial et l'état final.

III.3.6. Etude de la transformation isochore

. *Travail*

$$dW = -PdV \quad \text{or} \quad dV = 0$$

$$\longrightarrow W = 0$$

. *Chaleur*

$$\delta Q = mc_v dT + PdV \quad dV = 0$$

$$\delta Q = mc_v dT \quad \longrightarrow \quad Q_v = mc_v \Delta T$$

$$\longrightarrow \Delta U = Q_v = mc_v \Delta T$$

III.3.7. Etude de la transformation isobare

. *travail*

$$W = -Pdv$$

$$W = \int -PdV \quad \text{or } P = \text{cste}$$

$$W = -P \int_i^f dV = -P (V_f - V_i) = P(V_i - V_f)$$

. *Chaleur*

$$\delta Q = m c_p dT + VdP$$

$$\text{or } dP = 0$$

$$\delta Q = m c_p dT + PdV$$

$$\longrightarrow Q_p = m c_p (T_f - T_i)$$

$$dH = m c_p dT = \delta Q$$

$$\longrightarrow \Delta H = Q_p = m c_p (T_f - T_i)$$

III.3.8. Exemple d'étude

Un système est formé d'un gramme d'air. On suppose que l'air est un gaz parfait.
Nous envisageons deux chemins différents :

-1er chemin : une transformation isotherme AB

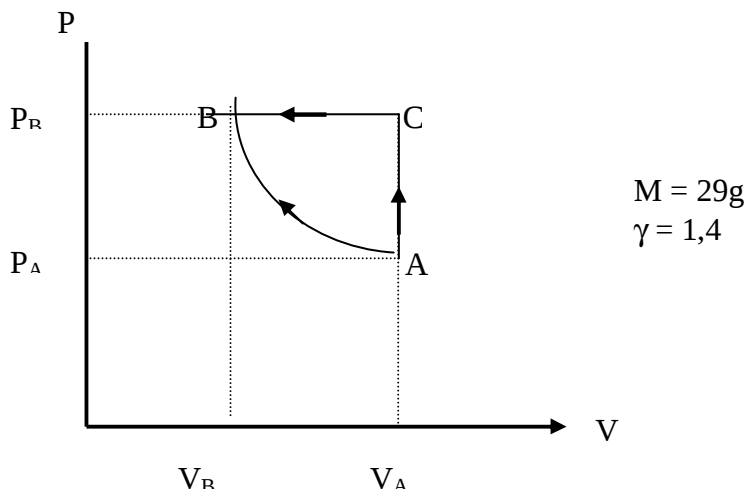
-2ème chemin : une transformation isochore AC suivie d'une transformation isobare CB

On donne :

Etat A : $T_A = 273 \text{ K}$, V_A , $P_A = 10 \text{ Pa}$

Etat C : $T_C = 320 \text{ K}$, $V_C = V_A$, P_B

Etat B : T_B , V_B , P_B



Montrons que ΔU ne dépend pas du chemin suivi, alors que W et Q en dépendent.

. Chemin AB : Transformation isotherme

$$\Delta U_{AB} = 0 \quad \text{et } W_{AB} = -Q_{AB}$$

$$W_{AB} = \int_A^B -P dV \Rightarrow W_{AB} = -K \ln \frac{V_B}{V_A}$$

. Chemin AC : transformation isochore :

$$W_{AC} = 0$$

$$Q_{AC} = \Delta U_{AC} = m c_v (T_C - T_A)$$

. Chemin CB : transformation isobare :

$$W_{CB} = P_B (V_C - V_B)$$

$$Q_{CB} = \Delta H_P = m c_p (T_B - T_C)$$

$$\Delta U_{CB} = P_B (V_C - V_B) + m c_p (T_B - T_C)$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} &= m c_v (T_C - T_A) + P_B (V_C - V_B) + m c_p (T_B - T_C) & ; T_B = T_A \text{ et } P_B = P_A \\ &= m (c_p - c_v) (T_A - T_C) + nR (T_C - T_A) & ; m(c_p - c_v) = nR \\ &= 0 \end{aligned}$$