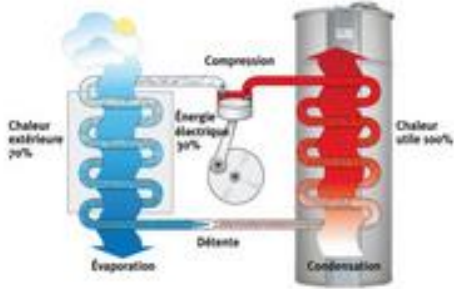
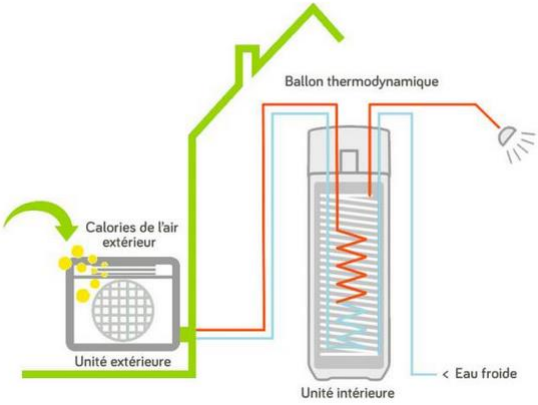
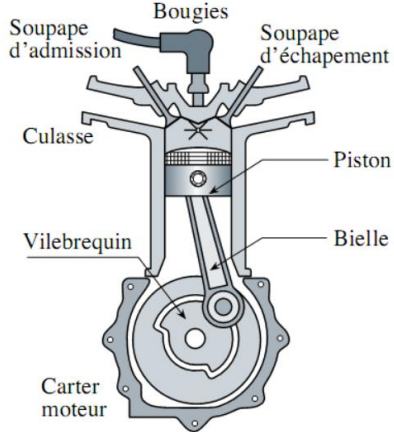
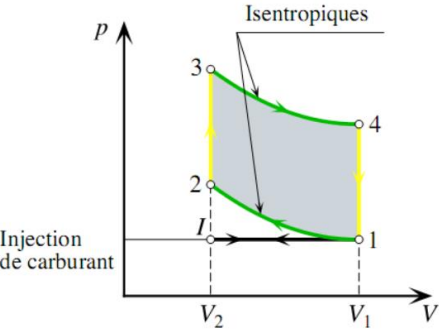


PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE



Cycle de Beau de Rochas ou cycle d'Otto



Plan

I Généralités et principes fondamentaux

II L'énergie, sa conversion et sa transmission

III Le second principe de la thermodynamique

IV L'entropie

V Les machines thermiques

I Généralités et principes fondamentaux

1. Thermodynamique et énergie

Invention au XVII^{ème} siècle de la machine à vapeur

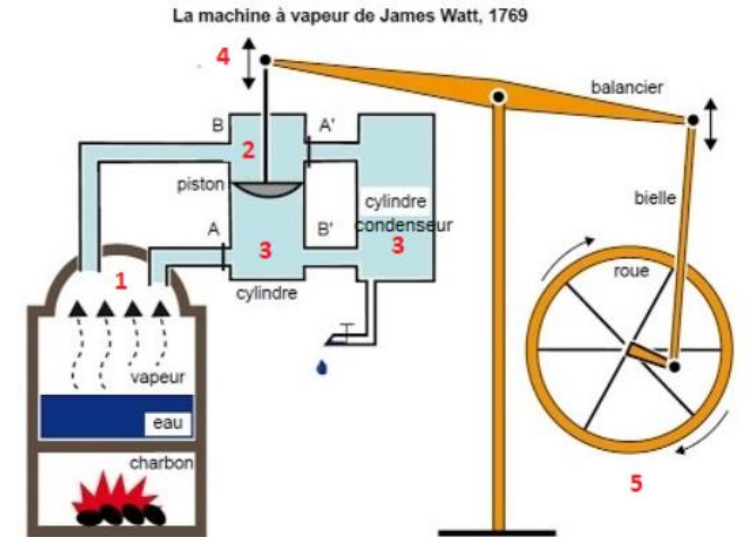
par Denis Papin et Thomas Savery :

transformation de la chaleur en travail

→ Science de la thermodynamique :

« *chaleur* » « *mouvement* » :

Compréhension et prédiction du comportement de la chaleur
avec les autres formes d'énergie



Les deux approches de la thermodynamique :

- **thermodynamique classique** : lois empiriques établies à partir d'observations expérimentales – étude des systèmes à l'échelle macroscopique
- **Thermodynamique statistique** : étude statistique du comportement des systèmes à l'échelle microscopique

Les lois de la thermodynamique

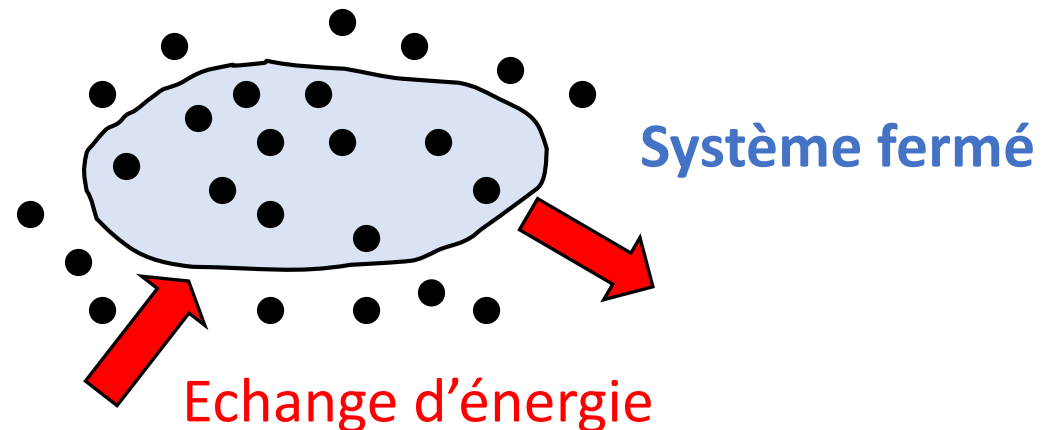
- Premier principe ou loi de conservation de l'énergie : au cours d'une évolution, l'énergie ne peut être ni produite ni détruite.
- Deuxième principe ou loi d'évolution : permet de déterminer si un système va évoluer spontanément si l'opération de transfert d'énergie est optimale ou pas .

2. Définition du système thermodynamique

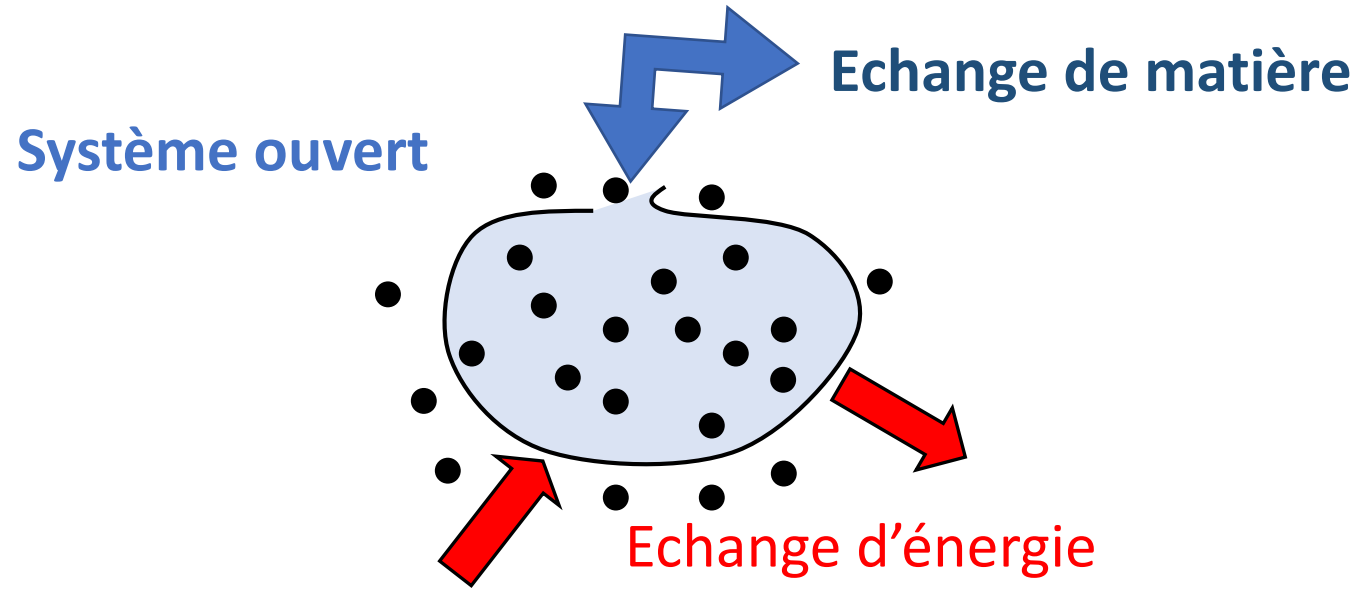
→ Quantité de matière ou région de l'espace faisant l'objet d'une étude.

La nature des parois séparant le système du milieu extérieur définit les conditions aux limites imposées au système (étanches, indéformables, immobiles, adiabatiques.....)

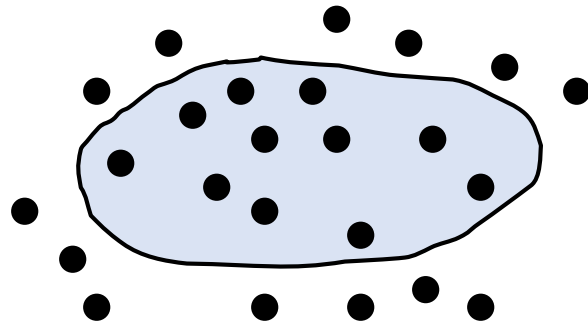
* **Système fermé** : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur mais échange d'énergie



* **Systeme ouvert** : le systeme echange de matiere **et** d'energie avec le milieu exterieur.



* **Systeme isole** : le systeme n'echange **ni** matiere **ni** energie avec le milieu exterieur



3. Les variables thermodynamiques d'un système

L'état d'un système est décrit par ses **variables thermodynamiques macroscopiques** ou **variables d'état** :

Pression P (Pa)	Température T (K)	Volume (m^3)	Masse (kg)
-------------------	---------------------	------------------	------------

Deux catégories de paramètres

Paramètres extensifs	Paramètres intensifs
Dépendant de la taille du système	Indépendant de la taille du système
Volume Masse Énergie interne Charge électrique	Pression Température Masse volumique

4. Etat d'équilibre d'un système

L'état du système est décrit par les variables macroscopiques observables (température, pression, masse volumique...).

Un système thermodynamique est à l'équilibre lorsque toutes ses variables d'état sont constantes au cours du temps.

L'état d'équilibre est l'état macroscopique vers lequel évolue au bout d'un laps de temps suffisamment long, tout système soumis à des conditions extérieures constantes et uniformes.

- Les variables thermodynamiques ne sont définies et mesurables qu'à l'équilibre.
- Un système thermodynamique en équilibre n'évolue plus spontanément.
- Un système évoluant suffisamment lentement, peut être considéré comme à l'équilibre.
- Un système est dans un état stationnaire lorsque ses variables sont constantes au cours du temps alors qu'il échange néanmoins de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Evolution d'un système thermodynamique : passage d'un état d'équilibre caractérisé par des variables d'état à un autre état d'équilibre caractérisé par d'autres variables d'état.

5. La température

Autrefois : température confondue avec sensation chaleur.

Mais perception subjective !

Premiers thermomètres à partir du XVIème siècle

Principe : dilatation du mercure dans une colonne cylindrique entre les points de congélation et d'ébullition de l'eau.

	Echelle Celsius	Echelle Fahrenheit
Point de fusion	0°C	32°F
Point d'ébullition	100°C	212°F

$$T(^{\circ}C) = \frac{T(^{\circ}F) - 32}{1,8}$$



Thermomètre de Fahrenheit fin XVIII^e

Echelle de température Thermodynamique ou température absolue

- Echelle Kelvin : indépendante des substances utilisées pour mesurer la température .
- La notion de température est reliée à l'énergie cinétique microscopique

Définition jusqu'en 2018 : Le Kelvin est égal à $1/273,16$ de la température du point triple de l'eau (coexistence des 3 phases liquide solide gazeux).

Nouvelle définition : le kelvin est défini en fixant la valeur numérique de la constante de Boltzmann k à exactement $1,380\ 649\ 10^{-23}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\text{K}^{-1}\text{s}^{-2}$ (J. K⁻¹)



Cellule point triple de l'eau

La température la plus basse est 0 K

Relation entre les échelles Kelvin et Celsius : **$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,16$**

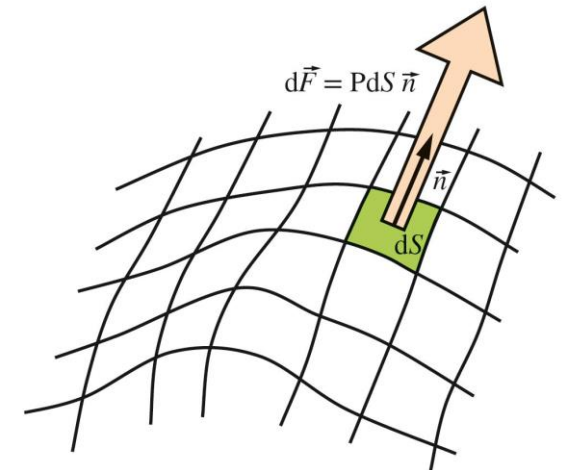
6. La pression

Principe d'Archimède : tout corps plongé dans un fluide subit une poussée égale en amplitude au poids du volume de fluide déplacé .

Définition : le paramètre de proportionnalité entre la force appliquée à un élément de surface dS et l'aire de cet élément est appelée la **pression** (notée P - **grandeur scalaire**).

$$d\vec{F} = P dS\vec{n}$$

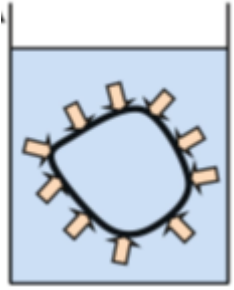
Où \vec{n} est le vecteur unitaire orthogonal à l'élément de surface, dirigé vers l'extérieur du volume délimité par la surface globale.



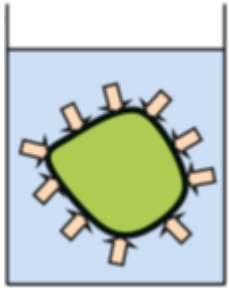
Unité SI : **Pascal (Pa)** ; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2} = 1 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$

Equilibre d'un fluide et poussée d'Archimède :

Condition d'équilibre (mécanique) : la somme des forces et la somme des moments des forces s'exerçant sur le système sont nulles



fluide à l'équilibre : le poids est compensé par la poussée d'Archimède



fluide remplacé par un solide de même volume : forces de pression identiques

Poussée d'Archimède : $\vec{F} = -\rho V \vec{g}$

ρ : masse volumique du fluide (kg.m^{-3})

V : volume de l'objet (m^3)

\vec{g} : accélération de la pesanteur (m.s^{-2})

Travail des forces de pression

Lors d'une **petite variation** de volume dV à **pression constante** P , le système reçoit un **travail infinitésimal** δW :

$$\delta W = -P dV$$

Pour une transformation entre un volume initial V_i et un volume final V_f , le travail total est égal à

$$W = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = -P (V_f - V_i)$$

- $W > 0$: le système reçoit de l'énergie sous forme mécanique
- $W < 0$: le système fournit de l'énergie au milieu extérieur

Mesure de la pression

- *Le baromètre* (météorologie) : mesure de façon précise des fluctuations de pression autour de la pression atmosphérique.
- *Le manomètre* : mesure la différence de pression par rapport à la pression de référence, par exemple la pression atmosphérique (1 bar) .

Pour déterminer alors la pression absolue, il faut ajouter 1 bar à la valeur lue sur l'appareil.

Bar	1 bar	10^5 Pa
atmosphère	1 atm	$1,013 \cdot 10^5$ Pa
Kilogramme par cm^2	$1 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$0,981 \cdot 10^5$ Pa
PSI (Pound per Square Inch)	1 PSI	6 985 Pa
Torr	1 mm Hg	133,33 Pa



II L'énergie, sa conversion et sa transmission

1. Les formes de l'énergie

Les différentes formes de l'énergie : thermique, mécanique, cinétique, potentielle, électrique, magnétique, chimique, nucléaire.

La somme de toutes ces formes constitue **l'énergie totale E**

En thermodynamique, c'est la **variation d'énergie totale** qui compte.

On distingue :

- L'énergie macroscopique E_m : cinétique + potentielle
- L'énergie microscopique ou **énergie interne U**: activité moléculaire du système

$$E = E_m + U$$

2. Le transfert d'énergie par la chaleur

La quantité de chaleur échangée Q est l'énergie échangée via des interactions désordonnées à l'échelle microscopique. Lorsqu'un système reçoit une quantité de chaleur, son état et son énergie interne varient (changement de température, dilatation ou contraction thermique...). Cet échange de chaleur est associée à une transformation et dépend du type de transformation.

Une transformation est dite **adiabatique** lorsqu'elle se réalise sans échange de chaleur **$Q = 0$**

Ça ne signifie pas que la température ne varie pas

Capacité thermique

Lors d'une transformation infinitésimale, la quantité de chaleur δQ échangée nécessaire pour faire varier la température du système de dT est :

$$\delta Q = C dT$$

C : capacité thermique du système ($J.K^{-1}$)

- Capacité thermique massique $c = \frac{1}{m} C$ ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)

m : masse du système (kg)

- Capacité thermique molaire : $C_m = \frac{1}{n} C$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

n : nombre de mole du système

Cas particuliers :

- Transformation à pression constante :

$$\delta Q_P = C_P dT$$

C_P : capacité calorifique à pression constante

- Transformation à volume constant

$$\delta Q_V = C_V dT$$

C_V : capacité calorifique à volume constant

Remarque :

Pour les gaz : $C_P \neq C_V$

Pour les solides et les liquides : $C_P = C_V$

Coefficients thermodynamiques

Soit δQ la quantité de chaleur échangée lors d'une transformation infinitésimale quelconque.

δQ dépend des variables d'état P , V et T :

Relations possibles :

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

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

C_V , C_P , h et ℓ sont les coefficients thermodynamiques ou calorimétriques

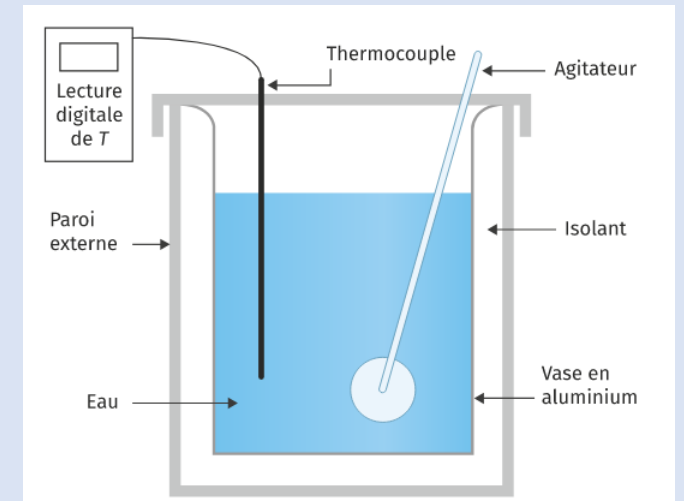
Exemple d'application :

Un calorimètre supposé parfaitement isolé contient une masse $m_1 = 200\text{g}$ d'eau, la température à l'équilibre est $\theta_1 = 24,9^\circ\text{C}$. On ajoute une masse $m_2 = 157\text{g}$ d'eau à la température $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$.

1. Déterminer la température finale d'équilibre θ_F en négligeant la capacité thermique du calorimètre. (capacité thermique massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4,185\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)

2. On mesure en fait une température d'équilibre $\theta'_F = 45,7^\circ\text{C}$.

Déterminer la capacité thermique du calorimètre C_{cal}



3. Premier principe de la thermodynamique : Conservation de l'énergie

A tout système est associé une fonction d'état U appelée énergie interne, caractérisant l'énergie emmagasinée, qui ne dépend que de l'état du système. Au cours d'une transformation quelconque, la variation d'énergie interne ΔU est égale à l'énergie reçue par le système :

$$\Delta U = Q + W$$

Q : quantité de chaleur reçue par le système – **grandeur algébrique**

W : somme des travaux reçus par le système – **grandeur algébrique**

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$$

Fonction d'état : ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Evolution et transformations d'un système

Evolution brutale : états intermédiaires et variables d'état non définis

 **transformation irréversible**

Evolution suffisamment lente : système considéré comme étant à l'équilibre à instant

 **transformation quasi-statique**

Quand il est possible de revenir de l'état final à l'état initial :

 **transformation réversible**

Une transformation réversible est quasi-statique

Mais la réciproque n'est pas vraie

Exemples de transformations irréversibles :

- Frottement
- Transmission de chaleur due à une différence de température
- Mélanges de deux substances
- Mise en contact de deux solides initialement à des températures différentes
- Résistance électrique
- Déformation inélastique de matériaux
- Réactions chimiques

Cas particuliers de transformations

□ Transformation isobare : pression constante

$$Q_P = C_P \Delta T$$

$$W = -P\Delta V$$

□ Transformation isochore : volume constant

$$Q_V = C_V \Delta T$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q_V = C_V \Delta T$$

Quelque soit la transformation infinitésimale : $dU = C_V dT$

□ Transformation isotherme : température constante

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

L'énergie interne ne dépend que de la température (1^{ère} de Joule)

□ Transformation adiabatique : sans échange de chaleur avec le milieu extérieur **Q = 0**

$$\Delta U = W$$

4. Définition d'un gaz parfait

Un gaz parfait est un fluide qui vérifie à l'équilibre l'équation d'état :

$$PV = n RT \quad \text{Loi des gaz parfaits}$$

P : pression (Pa)

V : volume (m^3)

T : température (K)

n : nombre de moles de particules

R : constante des gaz parfait $R = 8,3144598 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Coefficients thermodynamiques des gaz parfaits

	C_p (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Gaz monoatomique	$\frac{5}{2} R$	$\frac{3}{2} R$
Gaz diatomique	$\frac{7}{2} R$	$\frac{5}{2} R$

Relation de Mayer : $C_p - C_v = n R$

Soit le coefficient γ : $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$

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

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

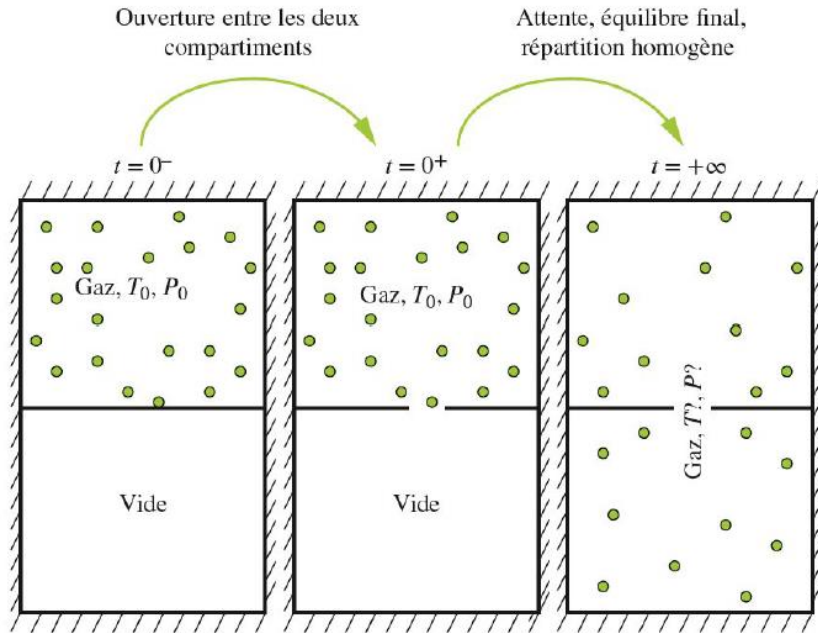
Exemple d'application

1. A la température $T = 293\text{K}$ et à la pression atmosphérique, combien y a-t-il de particules dans 1m^3 d'air (supposé gaz parfait)? En déduire la masse d'air que cela représente.
2. L'air est remplacé par de l'hélium à la même pression. Cela change-t-il la quantité de particules? Que devient la masse de gaz?
3. Un ballon est gonflé avec de l'hélium. Son volume est $V_0 = 10$ litres. Quelle masse ne doit pas dépasser l'enveloppe du ballon pour que la poussée d'Archimède lui permette d'être plus léger que l'air et qu'il puisse s'élever dans l'air?

Données : $1 \text{ litre} = 1\text{dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$; masse molaire de l'air $M_{\text{air}} = 29\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
masse molaire de l'hélium $M_{\text{He}} = 4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

La détente d'un gaz parfait

□ La détente de Joule-Gay-Lussac : détente dans le vide



Répartition du gaz après ouverture de la vanne

- Isolation thermique : $Q = 0$
- Parois indéformables : $W = 0$

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

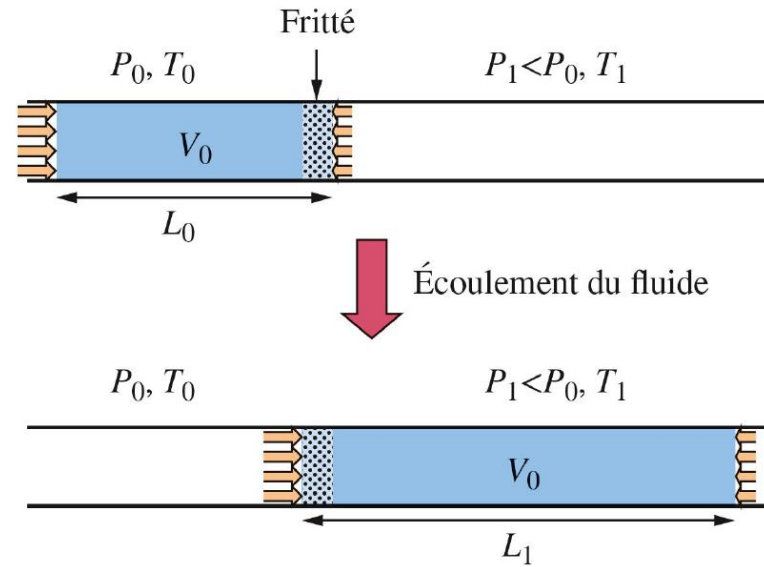
Comme $\Delta U = C_V \Delta T \rightarrow \Delta T = 0$

Pas de variation de température

□ La détente de Joule Thomson

Principe du détendeur : Haute pression à gauche – basse pression à droite

Ensemble isolé thermiquement – pas d'échange de chaleur



Côté haute pression :

Volume V_0 , pression P_0

Force de pression résultante : $F_0 = P_0 S$

(S : section du tuyau)

Travail de F_0 : $W_0 = P_0 S L_0 = P_0 V_0$

Côté basse pression :

Volume V_1 , pression P_1

Force de pression résultante: $F_1 = -P_1 S$

Travail de F_1 : $W_1 = -P_1 L_1 S = -P_1 V_1$

Premier principe :

$$\Delta U = U_1 - U_0 = W_1 + W_0 \quad \text{car } Q=0$$

$$U_1 - W_1 = U_0 + W_0$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_0 + P_0 V_0$$

Soit la fonction d'état **enthalpie** $H = U + PV$

La détente se réalise à enthalpie constante $\rightarrow H_0 = H_1$ dite « **isenthalpique** » $\Delta H = 0$

L'enthalpie est telle que $\Delta H = Q_P = C_P \Delta T$ $\Delta H = 0 \rightarrow \Delta T = 0$

L'enthalpie ne dépend que de la température (**2^{ème} de Joule**)

Uniquement pour les gaz parfaits

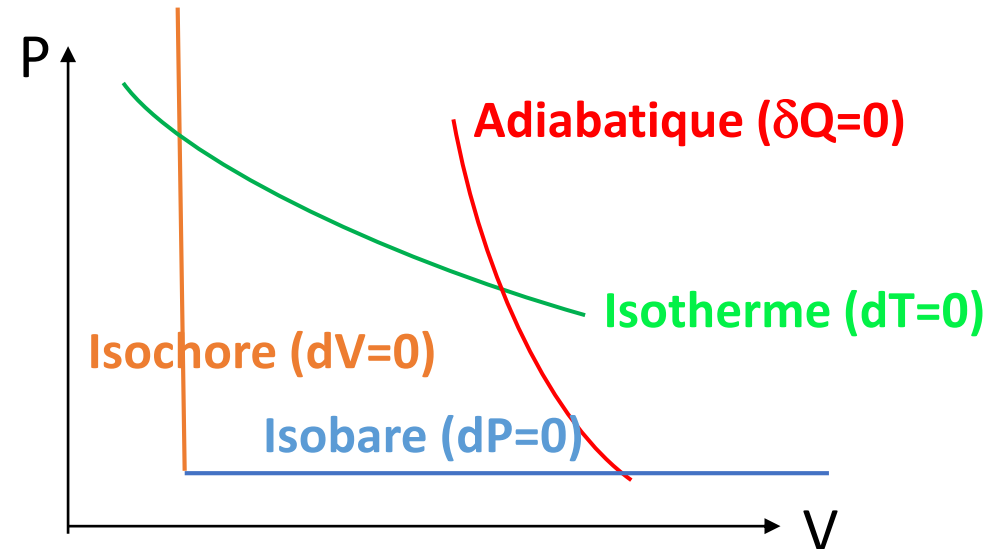
5. Représentation graphique des transformations

Les variables d'état P, V, T ne sont pas indépendantes.

➔ **Equation d'état $f(P, V, T) = 0$**

En fixant une des variables et étudiant l'évolution des deux autres.

Diagramme de Clapeyron $P(V)$



Exemple d'application :

La compression d'un gaz est réalisée à l'aide d'un piston en contact avec un thermostat (source de chaleur) maintenant la température constante à T_0 . Le gaz contenant n moles, occupe initialement un volume V_0 et est sous la pression $P_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa.

La pression finale est $P_f = 6 P_0$. Le but est de déterminer le travail W nécessaire pour réaliser cette compression et la quantité de chaleur Q échangée lors de la transformation.

1. Que vaut la variation d'énergie interne ΔU ? Quelle est relation peut-on en déduire entre W et Q ?
2. Quel doit être le volume final du gaz ? Exprimer le travail qui doit être fourni à l'aide d'une intégrale.
3. Calculer cette intégrale. Quelle quantité de chaleur Q' doit recevoir la source de chaleur ?