

# Diaporama inspirés du cours de l'université Claude Bernard de Lyon

du grec *Thermos*: chaud

du grec *Dunamis*: puissance

*Définition*

La thermodynamique est la description **macroscopique** des **propriétés de la matière** en termes de **grandeurs physiques** spécifiques

---

## *Constat expérimental*

Quelques paramètres (les **grandeurs physiques**) suffisent pour décrire les propriétés macroscopiques d'un **système**.

## *Définition*

**Variables thermodynamiques** : grandeur macroscopique mesurable qui sert à définir **l'état** d'un système.

---

# Thermodynamique

## *Programme*

- Introduction. Définitions. Variables
- Gaz parfait. Modèle microscopique. Gaz réel.
- Transformations thermodynamiques
- Chaleur et Travail. Premier principe de la thermodynamique.
- Systèmes ouverts. Bilans d'énergie.
- Entropie. Deuxième principe de la thermodynamique.
- Transferts thermiques.

# Thermodynamique

## Plan du cours 1.

- Introduction : objet de la thermodynamique
- Exemple : gaz idéal
- Définitions basiques : le vocabulaire.
- Notion d'équilibre thermodynamique.
- Application : pression dans un fluide
- Variables thermodynamiques (types, unités)

# Remarques

## *Définition*

La thermodynamique est la description **macroscopique** des **propriétés de la matière** en termes de **grandeurs physiques** spécifiques

- Les lois macroscopiques de la thermodynamique, découlent de lois microscopique.
- Le passage du microscopique au macroscopique est fait par l'intermédiaire de moyennes statistiques.

**Q :** A partir de quel moment le microscopique devient macroscopique ?

**R :** Quand les moyennes statistiques sont applicables  
(principe des grands nombres)

**Q :** Pourquoi ne pas résoudre le problème de façon exacte ?

**R :** Nous ne savons pas le faire!

# Plus qu'un exemple

***Le Gaz idéal (ou parfait) :***  
*gaz de particules sans interaction*

*Variables thermodynamiques du gaz idéal :*

**P, V, T, n**

*Constat expérimental*

Ces variables ne sont pas indépendantes entre elles

*Définition*

Equation d'état : fonction reliant diverses grandeurs thermodynamiques entre elles

$PV = cte$       Loi de Boyle-Mariotte

$\frac{V}{T} = cte$       Loi de Gay-Lussac

## Equation d'état du gaz parfait

$$PV = nRT$$

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  Constante universelle des gaz parfaits

*Constat expérimental*

Seulement les gaz fortement dilués vérifient cette équation d'état

Gaz réel : ne vérifie pas l'équation d'état du gaz parfait

# Le Vocabulaire

## *Système*

Quantité **macroscopique** de matière

## *Parois*

Liaisons système/milieu  
extérieur

Types de parois

**Adiabatiques** : pas d'échange  
de chaleur.

**Déformable** : permet l'échange  
de volume. (contraire de **rigide**).

**Perméable** : permet l'échange de  
particules

## *Milieu extérieur*

-Ensemble qui peut échanger :  
*de l'énergie, de la chaleur ou du travail,*  
*des particules*  
ave le système étudié

## *Intéraktion*

Echanges macroscopiques

## *Transformation*

Evolution d'un état  
thermodynamique à un autre

## *Système isolé*

Sans interaction avec le milieu  
extérieur

# Système en équilibre thermodynamique

*Deux conditions :*

- 1) Les variables thermodynamiques qui décrivent le système sont indépendantes du temps.

*En particulier :*

- *Equilibre thermique ( $T$ )*
- **Equilibre mécanique ( $P, \rho$ )**
- **Equilibre chimique ( $n$ )**

- 2) Le système est homogène.



# La Pression

## *Définition*

Force par unité de surface avec la force normale à cette surface.

$$P = \frac{F_{\perp}}{S}$$

## *Origine*

La pression est due aux chocs des particules sur la surface

## *Unités de pression S.I.*

**Pascal** : Pa = N/m<sup>2</sup>



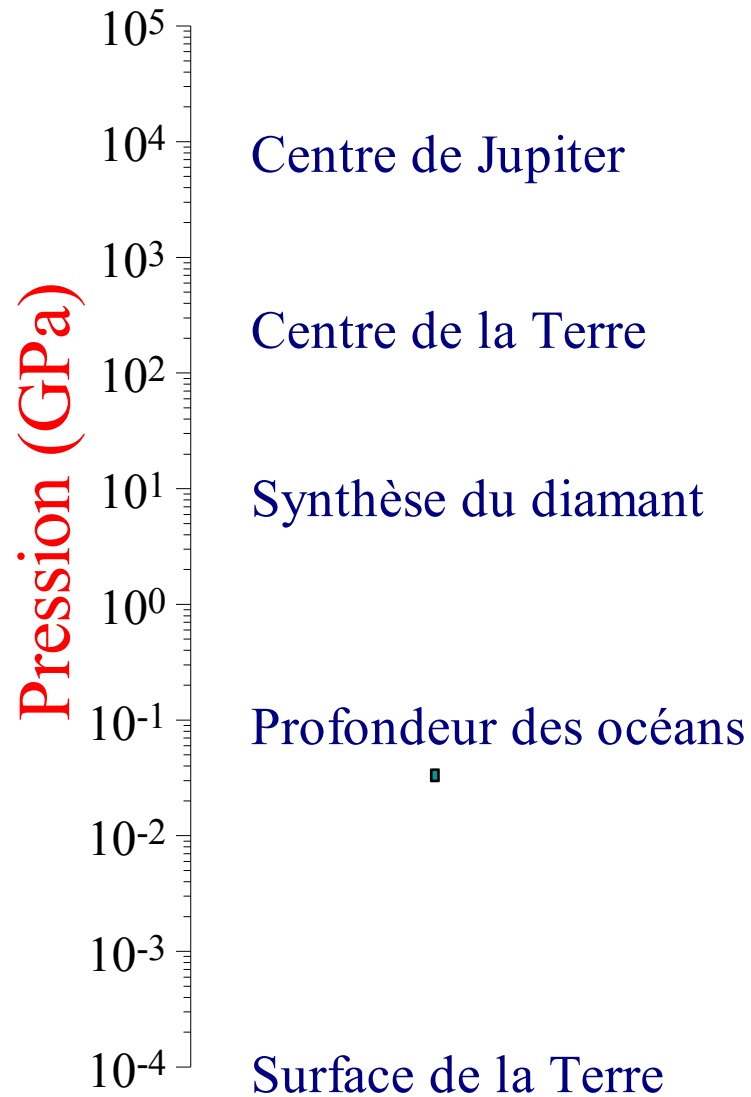
**Pression atmosphérique** (pression moyenne de l'air à la surface de la terre)

**1 bar = 10<sup>5</sup> Pa**

1 atm = 101325 Pa = 760 mm Hg

1 torr = 1 mm Hg

Etoile de neutrons :  $10^{30}$  Pa

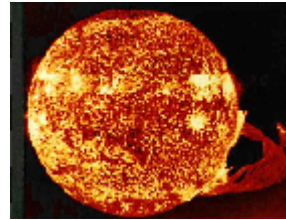


Vide intergalactique :  $10^{-30}$  Pa

## Pressions extrêmes



Cellule à enclumes  
de diamant



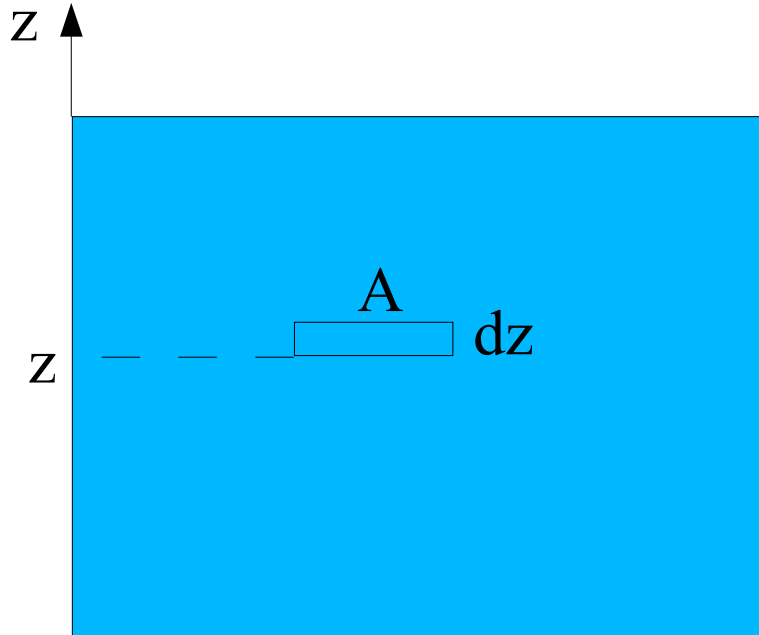
Centre du Soleil :  $10^7$  GPa



Meilleur vide  
au laboratoire :  $10^{-16}$  Pa

# Pression dans un fluide à l'équilibre

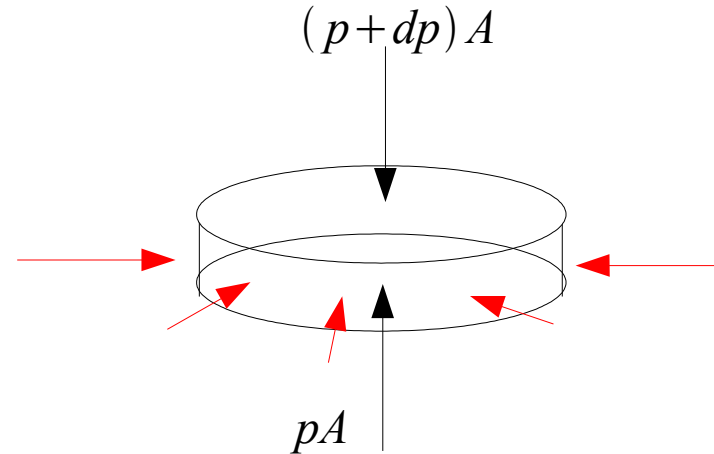
Soit un élément de volume du fluide  $Adz$



*Note :  $dz$  et  $dp$  doivent avoir le même sens d'augmentation positif, car pris du même signe.*

$$F_g = m g = \rho A dz g$$

$$\sum F_{\text{laterales}}^{\rightarrow} = 0 \quad \Rightarrow \quad dp_{\text{lateral}} = 0$$



$$\sum F_{\text{verticales}}^{\rightarrow} = 0$$

$$A(p + dp) + F_g - A p = 0$$

$$A dp + \rho A dz g = 0$$

$$dp = -\rho g dz$$

# Unités des principales variables thermodynamiques

## Pression (P)

S.I :

**Pascal** :  $\text{Pa} = \text{N/m}^2$

Usuel :

**bar** =  $10^5 \text{ Pa}$

**atm** =  $101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg}$

**torr** =  $1 \text{ mm Hg}$

Pression atmosphérique  $\sim 10^5 \text{ Pa}$

## Volume (V)

S.I :

**m<sup>3</sup>**

Usuel :

**litre** =  $10^{-3} \text{ m}^3$

## Température (T)

S.I :

**K**

Usuel :

**t (°C)** =  $T(\text{K}) - 273,15$

## Energie (E, U, W, Q)

S.I :

**J** (Nm)

Usuel :

**cal** =  $4,186 \text{ J}$

# Unités : conseils pressants

- ★ Pas d'unités dans les calculs (sauf lors des conversion d'unités)
- ★ Résultat : signe + valeur numérique + unités
- ★ Pas de fraction : précision réfléchie
- ★ Utilisation des préfixes si approprié :

$10^{-12}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	$10^3$	$10^6$	$10^9$	$10^{12}$
pico	nano	micro	mili	kilo	mega	giga	tera
p	n	$\mu$	m	k	M	G	T

# Types de variables thermodynamiques

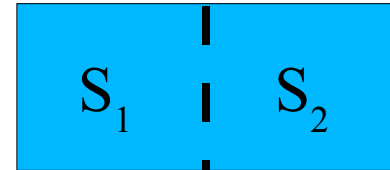
- Soit un système S homogène et en équilibre thermodynamique décrit avec un ensemble de variables.

Exemple :  $n, V, T, P$



- Coupons ce système S en 2 parties S1 et S2 qui restent en équilibre

On peut mesurer :  $n_1, V_1, T_1, P_1$   
 $n_2, V_2, T_2, P_2$



- Si X est l'une de variables :

- X est **extensive** si  $X = X_1 + X_2$

*Exemples ?*  
 $V, n, S(\text{entropie})$

- X est **intensive** si  $X = X_1 = X_2$

*Exemples ?*  
 $P, T, \eta$  (potentiel chimique)

# Thermodynamique

## Plan du cours 2.

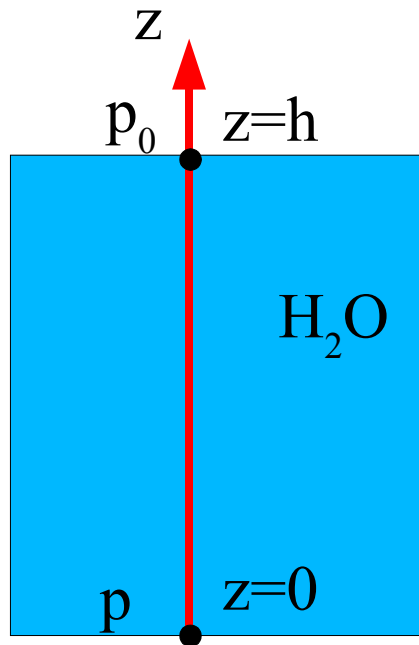
- Pression d'un fluide à l'équilibre : exemples
- Le vide et ses conséquences
- Types de variables thermodynamiques
- Retour sur le gaz parfait
- Le gaz réel

# Pression dans un fluide à l'équilibre

Expresion générale :  $dp = -\rho(z) g(z) dz$

Qu'on écrit souvent :  $\frac{dp}{dz} = -\rho(z) g(z)$

*Exemple : pression au fond des océans*



$$\rho_{H_2O} = 1 \text{ g cm}^{-3} = 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$$

$$g \approx 10 \text{ m s}^{-2}$$

$$p_0 = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\int_p^{p_0} dp = -\rho g \int_0^h dz \quad \rightarrow \quad p_0 - p = -\rho g h$$

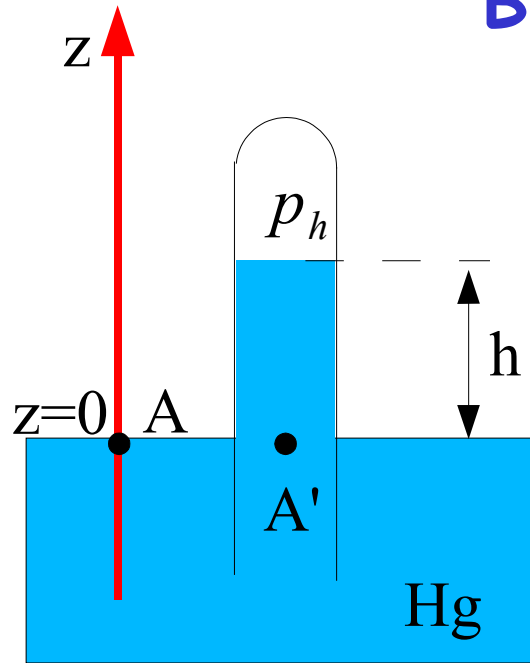
$$\rightarrow p = p_0 + \rho g h$$

Pour une profondeur de 10 m :

$$p = 10^5 + 10^3 \cdot 10 \cdot 10 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$



# Baromètre de Torricelli



$$p_A = p_{A'} = p_{atm}$$

$$p_h = 0.00185 \text{ torr} \approx 0$$

(pression de vapeur du mercure)

$$dp = -\rho g dz \quad \rightarrow \quad \int_{P_{z=0}}^{P_{z=h}} dp = - \int_{z=0}^{z=h} \rho g dz$$

$$\rightarrow \int_{P_{atm}}^0 dp = - \int_{z=0}^{z=h} \rho g dz \quad \rightarrow \quad [P]_{P_{atm}}^0 = -\rho g [z]_0^h$$

$$0 - p_{atm} = -\rho g h \quad \rightarrow \quad p_{atm} = \rho g h$$

$$\rho_{Hg} = 13,59951 \text{ g cm}^{-3} = 13595,1 \text{ Kg m}^{-3}$$

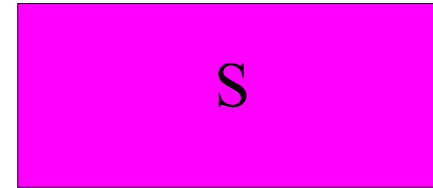
$$\rightarrow p_{atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$g = 9,80665 \text{ m s}^{-2} \quad h = 0,760 \text{ m}$$

# Types de variables thermodynamiques

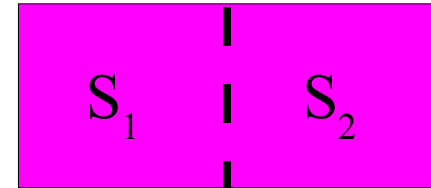
- Soit un système S homogène et en équilibre thermodynamique décrit avec un ensemble de variables.

Exemple :  $n, V, T, p$



- Coupons ce système S en 2 parties S1 et S2 qui restent en équilibre

On peut mesurer :  $n_1, V_1, T_1, p_1$   
 $n_2, V_2, T_2, p_2$



- Si X est l'une de variables :

- X est **extensive** si  $X = X_1 + X_2$  *Exemples ?*  
 $V, n, S(\text{entropie})$

- X est **intensive** si  $X = X_1 = X_2$  *Exemples ?*  
 $p, T, \eta$  (potentiel chimique)

# Relation entre variables thermodynamiques

- Les variables thermodynamiques peuvent être associés par couples  
(Intensive, Extensive)
- Le produit de ces couples est une énergie

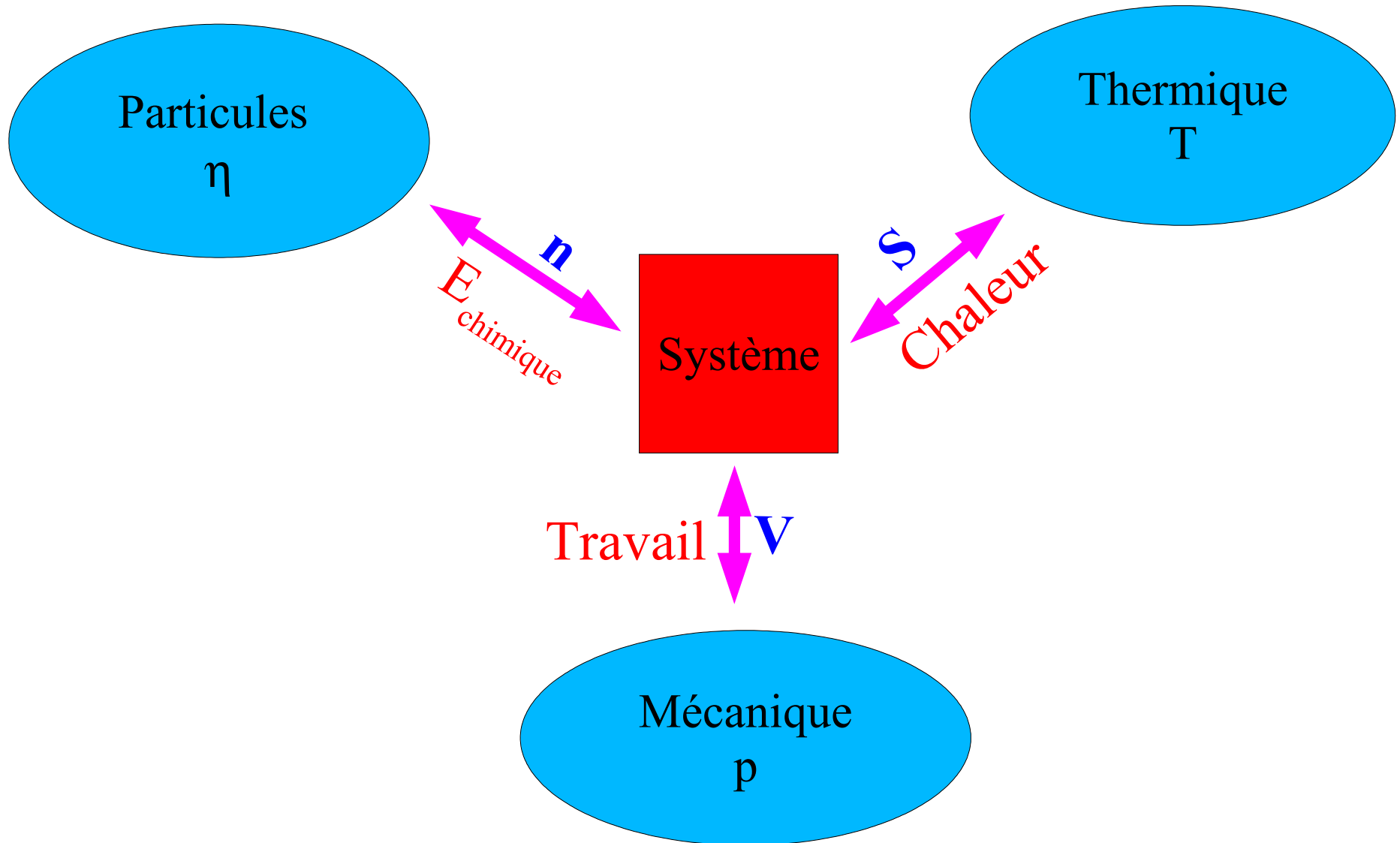
## Exemples :

- $p, V$  : énergie mécanique (travail)
- $T, S$  : énergie thermique (chaleur)
- $\eta, n$  : énergie chimique

# Relation entre variables thermodynamiques

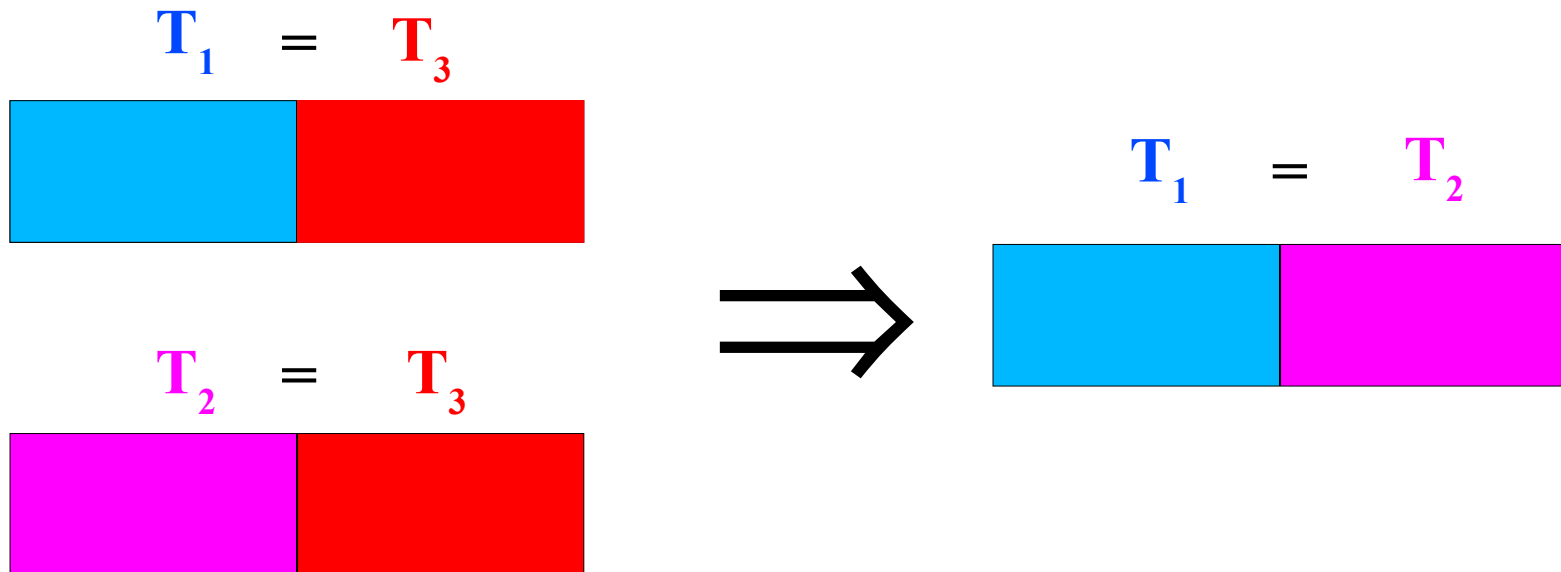
- On peut décomposer le milieu extérieur au système en un ensemble de « **résevoirs** ».
- Un réservoir est caractérisé par :
  - Une grandeur intensive (« la reserve »... infinie)
  - Une grandeur extensive qui peut-être échangée avec le système si ses parois le permettent.
- Le produit des 2 grandeurs constitue l'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur.

# Echanges Système-Réservoirs



# Principe zéro de la thermodynamique

Si 2 systèmes sont en *équilibre thermique* avec un troisième système, ils sont aussi en équilibre entre eux.



## Le gaz parfait

$$p V = nRT$$

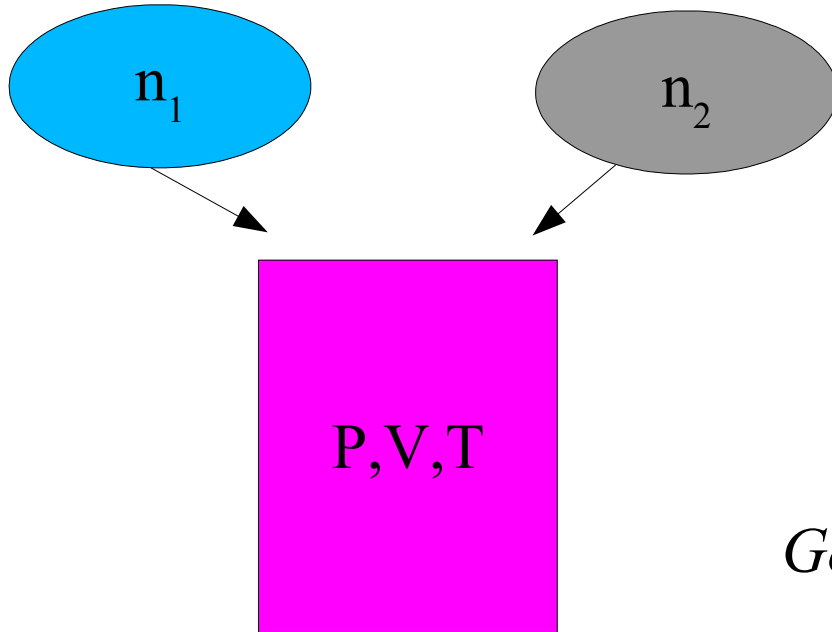
$$\begin{array}{lcl} \text{Si } n=\text{cte} \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } T=\text{cte} \Rightarrow pV=\text{cte} \quad \text{Loi de Boyle - Mariotte} \\ \text{Si } p=\text{cte} \Rightarrow \frac{V}{T}=\text{cte} \quad \text{Loi de Gay-Lussac} \\ \text{Si } V=\text{cte} \Rightarrow \frac{p}{T}=\text{cte} \quad \text{Loi de Charles} \end{array} \right. \\ \\ \text{Si } \left\{ \begin{array}{l} p=\text{cte} \\ T=\text{cte} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V}{n}=\text{cte} \quad \text{Loi d'Avogadro} \end{array}$$

Dans des conditions normales  $\left\{ \begin{array}{l} p=101325 \text{ Pa} \\ T=273,15 \text{ K} \end{array} \right\}$  et pour  $n=1$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \times 8,314 \times 273,15}{101325} = 0,0224 \text{ m}^3 = 22,4 \text{ l}$$

# Pressions partielles

Mélange de 2 gaz parfaits



La pression partielle,  $p_i$ , du gaz  $i$  est définie par :

$$p_i V = n_i RT$$

C'est la pression du gaz  $i$  s'il occupait seul le volume total  $V$  à température  $T$ .

*Généralisation à un mélange de  $m$  gaz parfaits*

$$p = \sum_{i=0}^{i=m} p_i \quad \text{Loi de Dalton}$$

On a donc :

$$p_1 V = n_1 RT$$

+

$$p_2 V = n_2 RT$$

$$\left. \begin{array}{l} (p_1 + p_2) V = (n_1 + n_2) RT \\ \text{mais } n = n_1 + n_2 \end{array} \right\}$$

Et pour le volume total

$$\left. \begin{array}{l} p V = n RT \\ (p_1 + p_2) V = n RT \end{array} \right\}$$

$$p = p_1 + p_2$$



# Le gaz réel



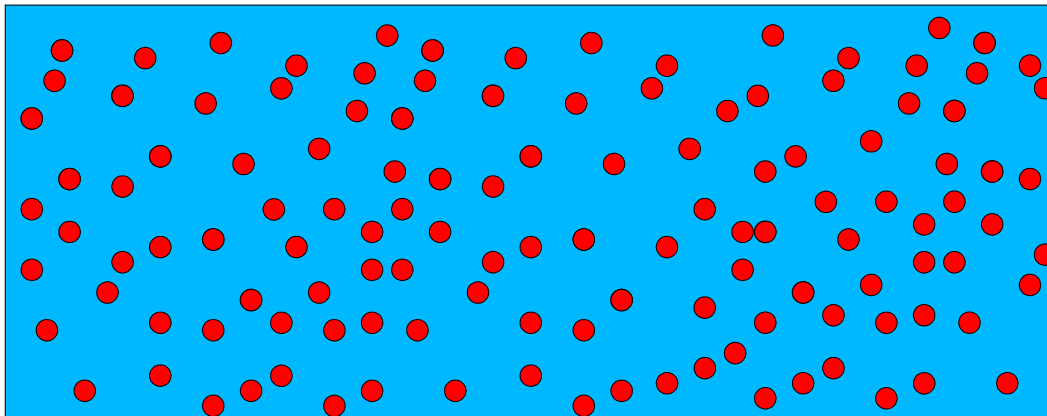
Equation d'état de **van der Waals** (prix Nobel 1910)

Deux hypothèses supplémentaires :

- ♦ **H1** : Seul le volume librement accessible est considéré.  
Le volume des particules est soustrait du volume total :

$$V_{\text{réel}} = V_{\text{conteneur}} - Nb' \quad b: \text{constante de covolume}$$

$$V_{\text{réel}} = V_{\text{conteneur}} - nb \quad Nb' \text{ ou } nb: \text{volume incompressible de } N \text{ particules.}$$



$$Nb = \sum \bullet$$

# Le gaz réel : équation de van der Waals

- ♦ **H2** L'interaction attractive prédominante entre les particules assure la cohésion du gaz.

La pression d'un gaz réel est donc inférieure à celle du gaz parfait.

L'interaction entre particules est par paires. Dans un gaz de N particules :

Pour 1 particule : N-1 paires

Pour N particules :  $N(N-1)/2$  paires

Si N est très grand :  $\propto N^2$

On préfère parler de concentration de particules N/V ou encore mieux  $n/V$

Donc, l'interaction entre particules donne lieu à une « *pression de cohésion* » proportionnelle à  $n^2/V^2$

$$p_{vdW} = p_{parfait} - a \frac{n^2}{V^2} \quad \rightarrow \quad p_{parfait} = p_{vdW} + a \frac{n^2}{V^2}$$

# Le gaz réel : équation de van der Waals

L'équation d'état du gaz idéal :  $p_{\text{parfait}} V = n R T$

Idée de van der Waals :

a ) Remplacer  $V$  (conteneur) par le volume réel :  $V_{\text{réel}} = V - nb'$   
du gaz

b) Remplacer  $p_{\text{parfait}}$  :

$$p_{\text{parfait}} = p_{\text{vdW}} + a \frac{n^2}{V^2} = p + a \frac{n^2}{V^2}$$

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

Équation d'état de van der Waals

a : constante de pression interne  
b : constante de covolume

Ne dependent que de la nature du gaz

# Thermodynamique

- **Théorie cinétique des gaz :**

- *Calcul de la pression*

- *Température et Energie*

- *Dégrés de liberté d'une molécule*

- *Equation d'état du gaz parfait*



**Ludwig Boltzmann** (1844-1906),

# Théorie cinétique des gaz : présentation

**Probleme** : trouver la valeur des variables macroscopiques d'un système de  $N$  particules.

- Chaque particule (atome, molécule) de masse  $m$  est décrite par :

$$v_i = \frac{dl_i}{dt} \quad \text{avec} \quad i \equiv x, y, z \quad \gamma_i = \frac{d^2 l_i}{dt^2}$$

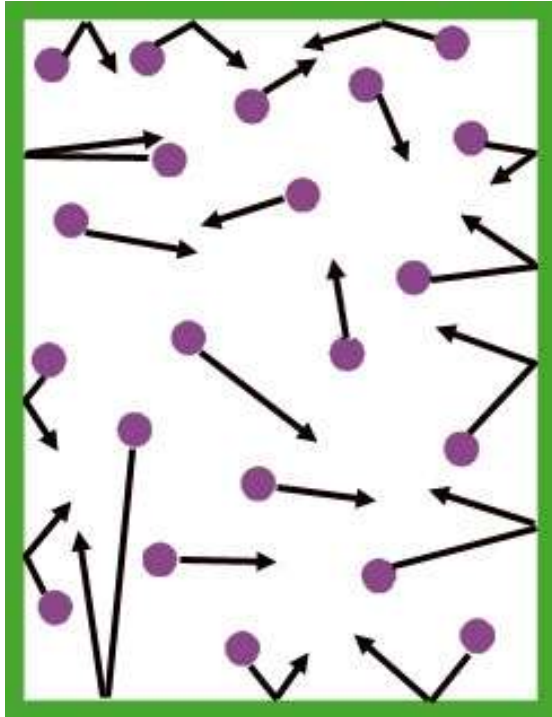
$$\text{Avec} \quad E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

$$\text{et vérifie la 2ème loi de Newton} \quad \vec{F} = \frac{d(m \vec{v})}{dt}$$

- Conservation de la quantité de mouvement totale :

$$\sum_{j=0}^N m \vec{v}_j \quad \text{doit être conservée lors de la transformation d'un système isolé.}$$

# Théorie cinétique des gaz : hypothèses



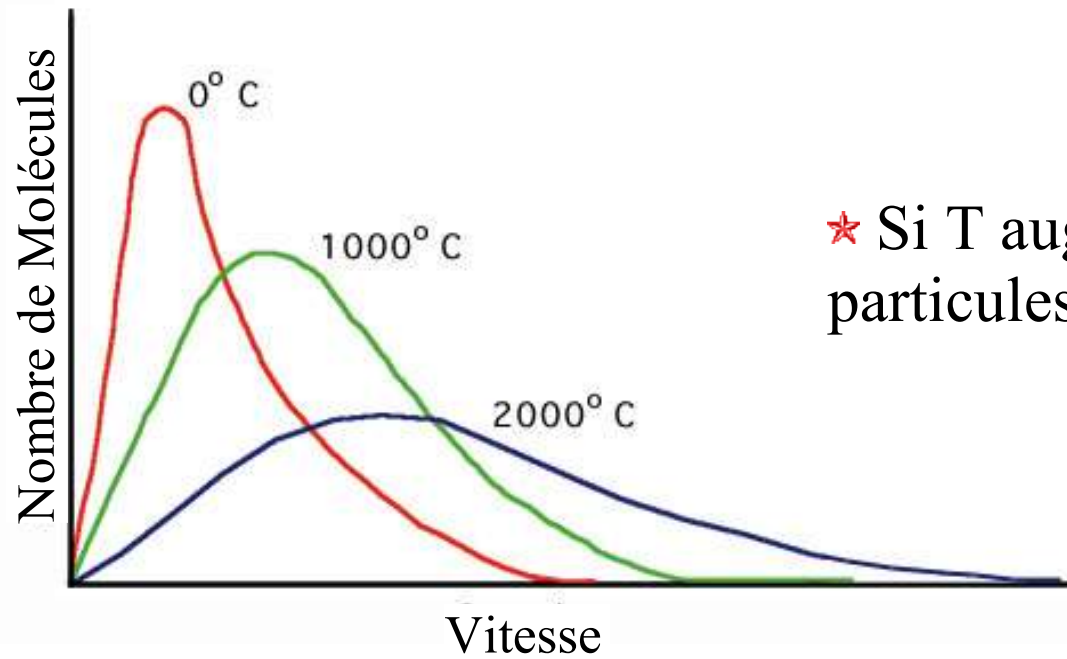
- **Hypothèse physiques du gaz parfait :**

On considère les atomes ou molécules comme des **points matériels, sans interaction**, sauf durant les chocs purement élastiques  
*(conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement à chaque collision)*

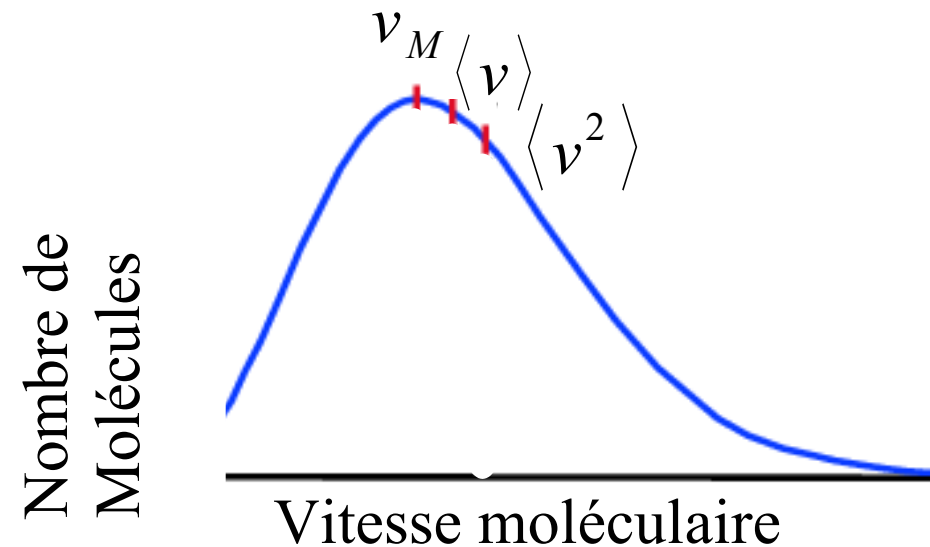
**Très bon modèle pour les gaz dilués**

- **Système isolé** : Paroi rigide, adiabatique, imperméable :  $N$ ,  $V$  fixes.
- **Système homogène.**
- Toutes les particules ont la **même vitesse**. **Directions aléatoires**

# Fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann



★ Si  $T$  augmente le nombre de particules rapides augmente aussi



# Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

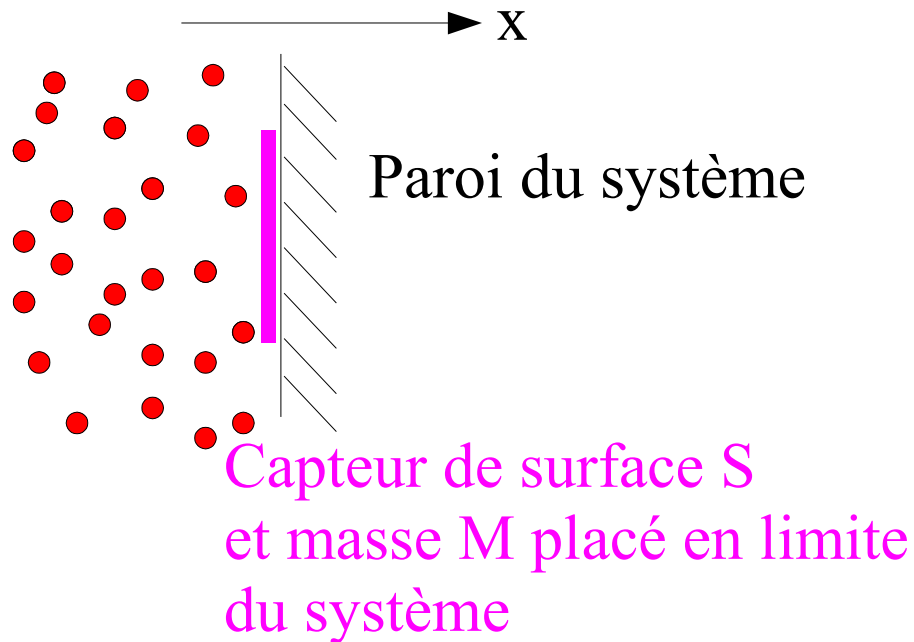
- **Origine physique** : résultat des très nombreux chocs des molécules sur les parois

$$p = \frac{F_{\perp}}{S} \quad \text{avec} \quad F_{\perp} = \frac{\Delta(M V_x)}{\Delta t}$$

F : celle exercée sur la surface  
S : surface de la paroi du système

donc 
$$P = \frac{\Delta(M V_x)}{S \Delta t}$$

Les chocs sur le capteur lui transmettent une vitesse  $\vec{V}$

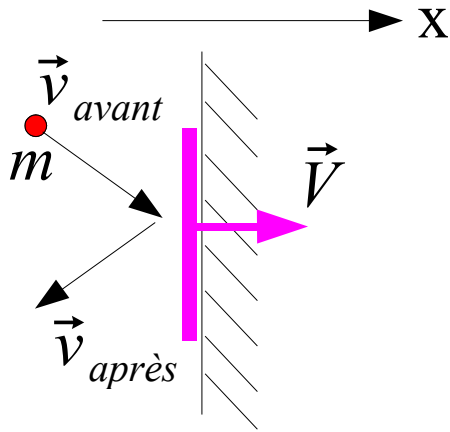


Pendant un temps  $\Delta t$  les chocs sur la paroi induisent une variation de sa quantité de mouvement suivant x:  $\Delta(M V_x)$



# Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

Considérons le résultat du choc d'**une seule particule**



Conservation de la quantité de mouvement :

$$(m \vec{v}_{avant}) + (M \vec{V}_{avant}) = (m \vec{v}_{après}) + (M \vec{V}_{après})$$

Chocs élastiques  $\Rightarrow \begin{cases} \|\vec{v}\| = \text{cte} \\ \text{Reflexion spéculaire} \end{cases}$

Projection sur l'axe  $x$  :

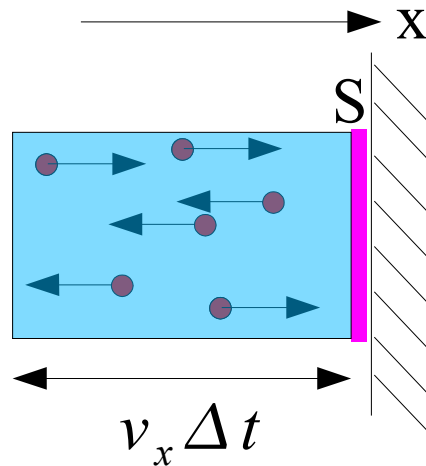
$$(m v_x) + (M V_x)_{avant} = (-m v_x) + (M V_x)_{après}$$

$$\rightarrow \Delta(M V_x) = (M V_x)_{après} - (M V_x)_{avant} = 2 m v_x$$

# Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

Nombre de particules responsables d'un choc avec le capteur en un temps  $\Delta t$

Si on considère seulement la composante x de la vitesse :



Les particules sont contenues dans un volume

$$S v_x \Delta t$$

Mais seulement 1 sur 2 va dans le bon sens et collisionne avec le capteur

Donc, le nombre de particules par unité de volume qui se déplacent dans le bon sens pour produire une collision :

$$\delta n = \frac{1}{2} \frac{N}{V}$$

Nombre de particules responsables d'un choc avec le capteur en un temps  $\Delta t$  :

$$\delta n S v_x \Delta t = \frac{1}{2} \frac{N}{V} S v_x \Delta t$$

# Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

## Quantité de mouvement

Donc, quantité de mouvement transmise au capteur par le gaz en  $\Delta t$  :

$$\Delta(MV_x) = \underbrace{2 m v_x}_{\text{Quantité de mouvement}} \underbrace{\frac{1}{2} \frac{N}{V} S v_x \Delta t}_{\text{Nombre de particules}} = \frac{N}{V} m S \Delta t v_x^2$$

*Quantité de mouvement  
communiqué au capteur  
par une particule*

*Nombre de particules  
donnant lieu à un choc  
en  $\Delta t$  :*

Généralisation à une distribution de vitesses :

$$\Delta(MV_x) = \frac{N}{V} m S \Delta t \langle v_x^2 \rangle \quad \text{avec } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$
$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Gaz isotrope : 3 direction de l'espace équivalentes  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

$$\text{et donc } \langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \quad \rightarrow \quad \Delta(MV_x) = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m S \Delta t \langle v^2 \rangle$$

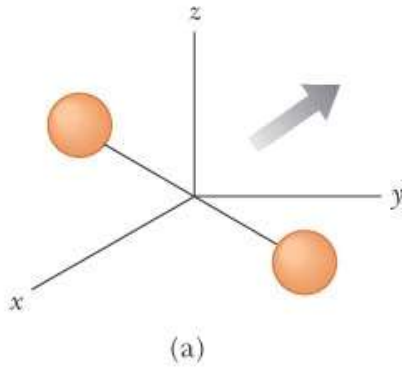
# Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{\Delta(M V_x)}{S \Delta t} \\ \Delta(M V) &= \frac{1}{3} \frac{N}{V} m S \Delta t \langle v^2 \rangle \end{aligned} \right\} P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle$$

- P est une variable macroscopique

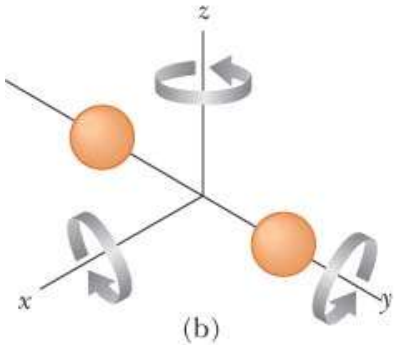
$\langle v^2 \rangle$  est une variable microscopique

# Degrés de liberté d'une molécule



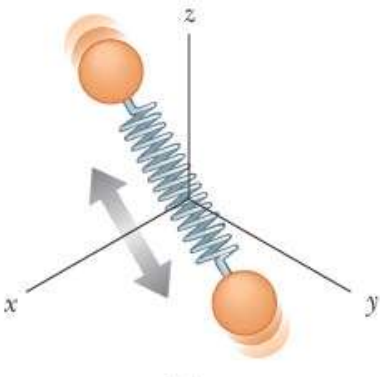
**Translation** :  $E_{translation} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$

3 degrés de liberté possibles



**Rotation** :  $E_{rotation} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 + \frac{1}{2} I \omega_z^2$

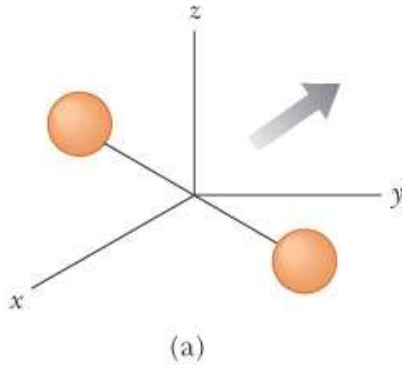
3 degrés de liberté possibles



**Vibration** :  $E_{vibration} = E_{cinétique} + E_{potentielle}$

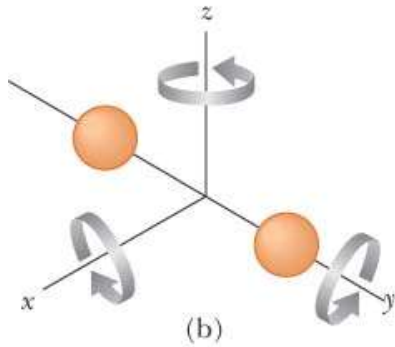
2 degrés de liberté possibles

# Degrés de liberté d'une molécule



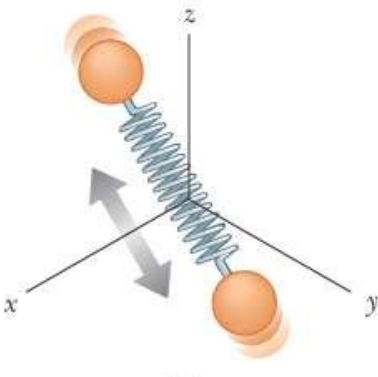
- **Gaz parfait monoatomique :**

- 3 degrés de liberté de translation
- 0 degrés de liberté de rotation
- 0 degrés de liberté de vibration

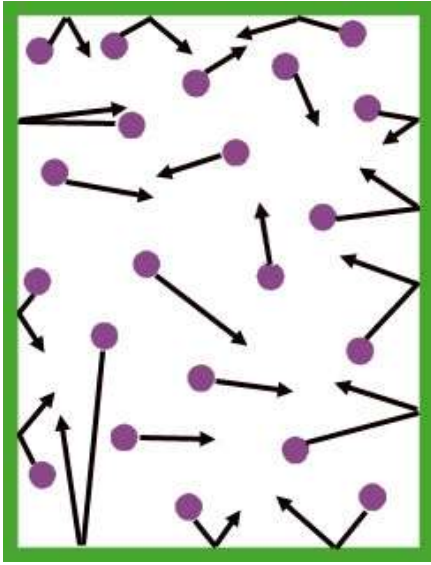


- **Gaz parfait diatomique :**

- 3 degrés de liberté de translation
- 2 degrés de liberté de rotation
- 2 degrés de liberté de vibration



# Température et Energie



- Soit un gaz idéal contenu dans un cylindre à parois adiabatiques.

- Le mouvement des particules donne lieu à une pression :

$$P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle$$

- Si on laisse une paroi mobile, elle se déplacera par l'action de  $P \Rightarrow$  on produit un travail,  $W$

- $W$  est une forme d'énergie  $\Rightarrow$  le gaz possède une **énergie interne**.

- Si on repète l'expérience à une  $T \nearrow$ , on observe  $W \nearrow \Rightarrow$  Énergie interne  $\nearrow$

**Conclusion:**  $\langle v^2 \rangle$ , et donc l'énergie cinétique moyenne des particules ( $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ ) est proportionnelle à  $T$ .

# Théoreme de l'équipartition de l'énergie

L'énergie cinétique moyenne des particules ( $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ ) est proportionnelle à T.

Le théoreme d'équipartition précise cette conclusion :

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule pour un degré de liberté est :

$$\frac{1}{2} k T$$

T : température en Kelvin

k : constante de Boltzmann

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



# Equation d'état du gaz parfait

$$P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle \quad \text{avec} \quad \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

Nous devons considerer 3 degrés de liberté, quelque soit la géometrie de la molécule :

$$\frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} m v_y^2 = \frac{1}{2} m v_z^2 = \frac{1}{2} kT$$

$$\begin{aligned} \text{donc} \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle &= 3 \frac{1}{2} kT & \rightarrow \quad \langle v^2 \rangle &= \frac{3 kT}{m} \\ & & P &= \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{donc} \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle &= 3 \frac{1}{2} kT \\ & \rightarrow \quad \langle v^2 \rangle &= \frac{3 kT}{m} \\ & P &= \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle \end{aligned}} \right\} \begin{aligned} P &= \frac{N}{V} kT \\ & \end{aligned}$$

On préfère travailler avec des moles :  $n = \frac{N}{N_A}$

$$\begin{aligned} \rightarrow \quad P &= \frac{N_A k n T}{V} \\ R &\equiv N_A k = 8,314 \frac{J}{K} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \rightarrow \quad P &= \frac{N_A k n T}{V} \\ R &\equiv N_A k = 8,314 \frac{J}{K} \end{aligned}} \right\} PV = n R T$$

# Thermodynamique

- **I. Introduction**

- **II. Le gaz parfait**

- *Rappels*
- *Gaz parfait et gaz réel*
- *Théorie cinétique des gaz*

- **III. Transformations thermodynamiques (cours 4)**

- *Energie interne*
- *Chaleur et Travail*
- *Premier principe de la thermodynamique*
- *Chaleurs molaires. Chaleurs latentes*

# Energie interne d'un système

- L'énergie interne d'un système est la somme de l'énergie cinétique et potentielle de toutes les parties du système
- Comment est accumulée l'énergie de la matière à un niveau atomique ou moléculaire ?  
Liaisons chimiques, vibrations et rotations moléculaires, mouvement électronique, mouvement nucléaire
- Il est très difficile (voir impossible) de mesurer l'énergie interne d'un système d'intérêt pratique
- Il est possible de mesurer des variations de l'énergie interne d'un système

# Rappel : Théoreme de l'équipartition de l'énergie

L'énergie cinétique moyenne des particules ( $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ ) est proportionnelle à T.

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule pour un degré de liberté est :

$$\frac{1}{2} k T$$

T : température en Kelvin

k : constante de Boltzmann

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

# Energie interne du gaz

- Gaz parfait monoatomique :

Pour une seule molécule (atome), l'énergie cinétique moyenne est :

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = 3 \frac{1}{2} kT$$

Pour N particules :  $U_{\text{monoatomique}} = \frac{3}{2} N kT = \frac{3}{2} n R T$


- Gaz parfait diatomique :

- 3 degrés de liberté de translation
- 2 degrés de liberté de rotation

$$\rightarrow U_{\text{dia}} = \frac{5}{2} N kT = \frac{5}{2} n R T$$

- 2 degrés de liberté de vibration  
(seulement important à très haute température)

$$\rightarrow U_{\text{dia}}^{T\uparrow} = \frac{7}{2} N kT = \frac{7}{2} n R T$$



$U_{\text{dia}} = \frac{3}{2} n R T \quad U_{\text{dia}} = \frac{5}{2} n R T \quad U_{\text{dia}} = \frac{7}{2} n R T$  **T**

# Fonctions d'état d'un système

$$PV = n R T \quad (1) \quad \text{Equation d'état du gaz parfait}$$

- L'état d'équilibre du système est déterminé par la valeur des variables thermodynamiques :  $P$ ,  $V$ ,  $n$ ,  $T$

(1)  $\Rightarrow$  Trois variables suffisent pour déterminer l'état du système  
*(la variable restante est obtenue à travers l'équation d'état)*

- Une fonction qui **ne dépend que de l'état du système** est appelée une **fonction d'état**.

$$U = U(T) \left\{ \begin{array}{l} U_{mono} = \frac{3}{2} n R T \\ U_{dia} = \frac{5}{2} n R T \end{array} \right.$$

- $U$  est une fonction d'état  
*(affirmation valable pour tout système)*
- Pour le gaz parfait,  $U$  ne dépend que de la température

# Transformations thermodynamiques

Soient 2 états d'**équilibre** d'un système :



La transformation  $I \rightarrow II$  se fait par une suite d'états intermédiaires que, **en général** ne sont pas à l'équilibre thermodynamique.

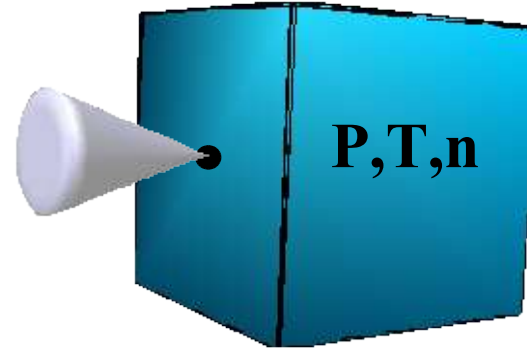
(exemples : variations rapides et compliquées avec turbulences, instabilités, etc.

En général, la thermodynamique ne peut pas les traiter

# Transformations thermodynamiques

## Transformations quasi-statiques

- Si les états intermédiaires sont à l'équilibre

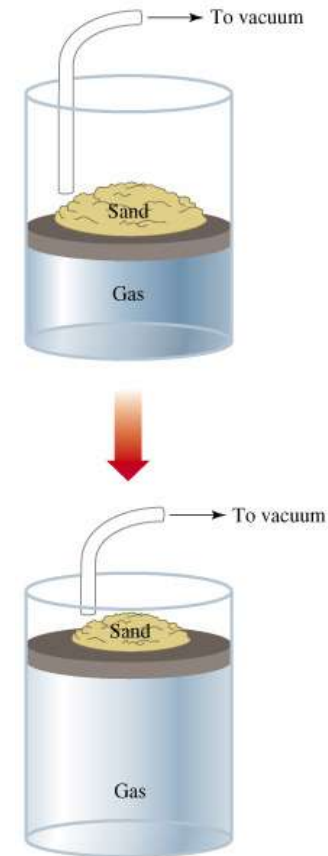


Exemple : effusion d'un gaz à travers d'un trou minuscule

## Transformations reversibles

- A tout moment le système est en équilibre avec
- l'extérieur

⇒ Une modification infiniment petite des conditions extérieures permet que la transformation puisse changer de sens.





# Chaleur

Forme d'énergie liée au mouvement **desordonné** des particules.

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = 3 \frac{1}{2} kT$$

Si  $\langle v^2 \rangle$  augmente, T augmente : le système a reçu de la chaleur

Donc, la chaleur reçue ou donnée par un système est proportionnelle à sa variation de température :

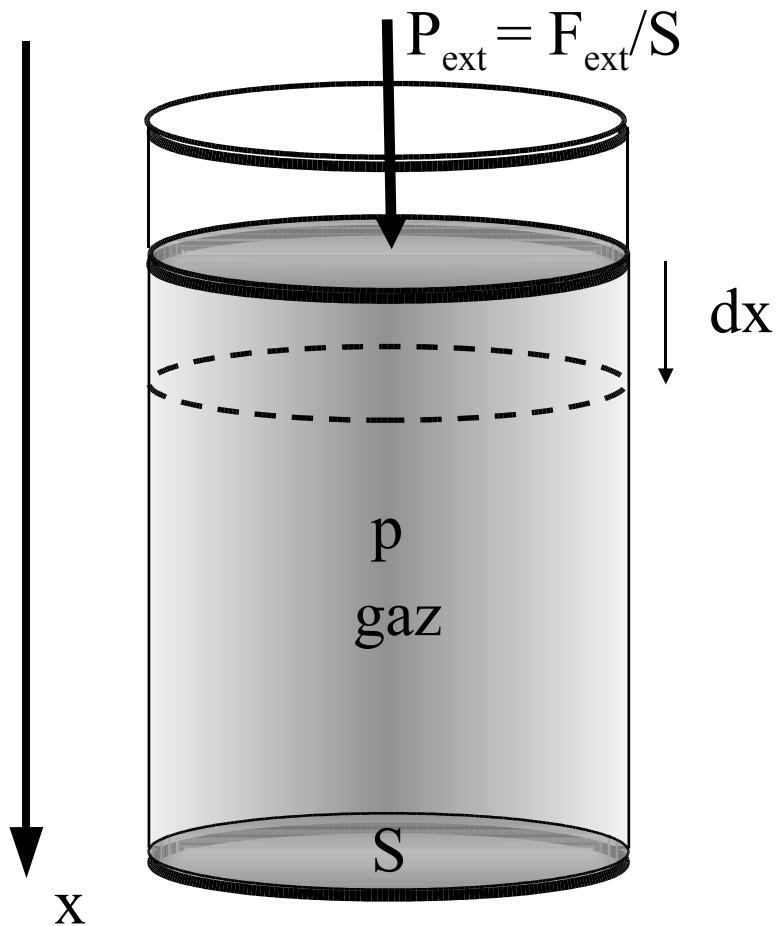
$$\Delta Q = C \Delta T$$

$$\delta Q = C \delta T$$

C: capacité calorifique (J/K)

# Travail

Forme d'énergie liée au mouvement **ordonné** des particules.



$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} d\vec{x}$$

$$\vec{F}_{\text{ext}} \parallel d\vec{x} \Rightarrow \vec{F}_{\text{ext}} d\vec{x} = F_{\text{ext}} dx$$

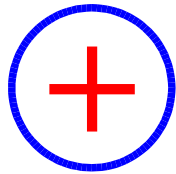
$$dV = -S dx \quad (\text{si } dx \uparrow \Rightarrow dV \downarrow)$$

$$\delta W = F_{\text{ext}} \left( \frac{-dV}{S} \right) = -P_{\text{ext}} dV$$

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

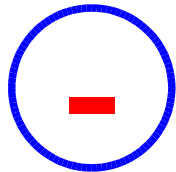
Si la transformation est **reversible**  $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P \Rightarrow \delta W = -P dV$

# Signes du Travail et de la Chaleur



W reçu par le système  
Q reçue par le système

$$\Rightarrow E_{\text{système}} \uparrow$$



W produit par le système  
Q donnée par le système

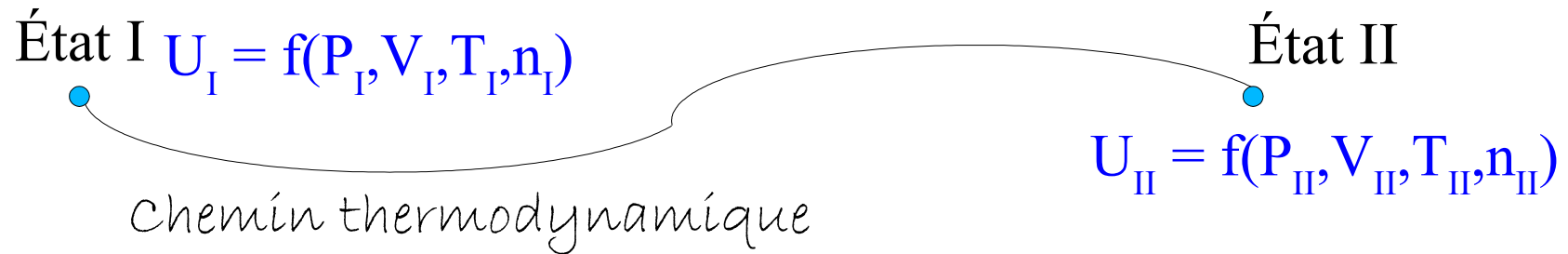
$$\Rightarrow E_{\text{système}} \downarrow$$

# Premier principe de la thermodynamique

La variation totale d'énergie dans un système procède par échange de travail et de chaleur

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

Rappel : U fonction d'état

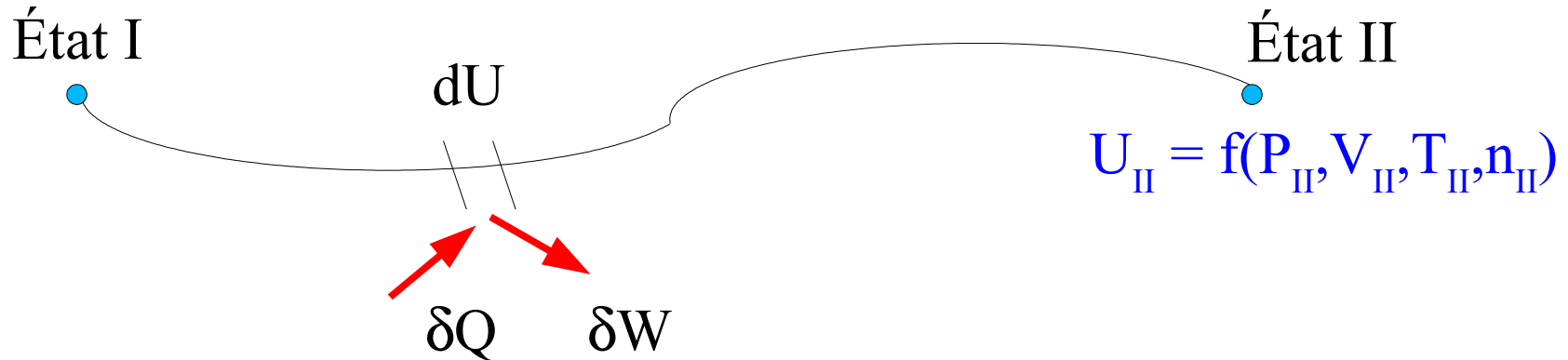


**Chemin thermodynamique** : ensemble d'états intermédiaires entre deux états

# Premier principe de la thermodynamique

$$U_I = f(P_I, V_I, T_I, n_I)$$

État I

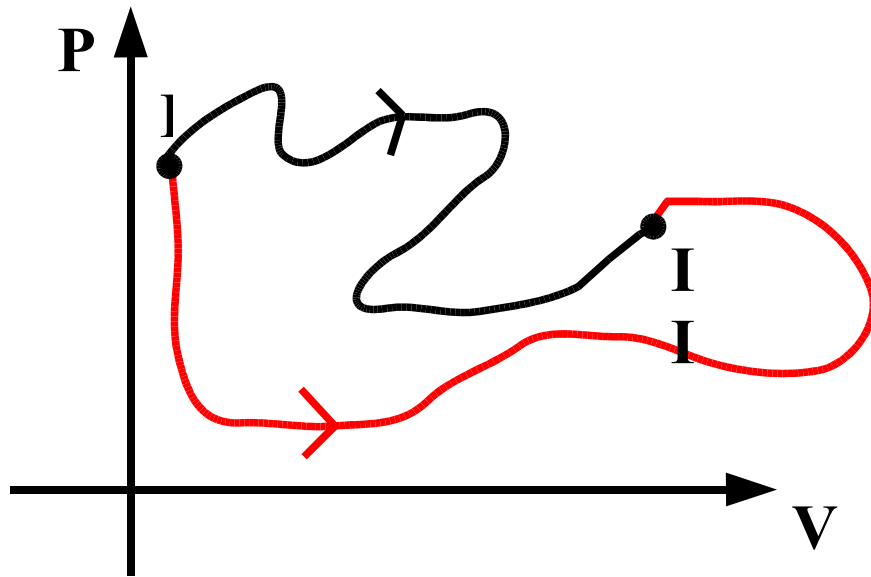


$$\int_I^II dU = \int_I^II \delta W + \int_I^II \delta Q \quad \rightarrow \quad U_{II} - U_I = W_{I \rightarrow II} + Q_{I \rightarrow II}$$

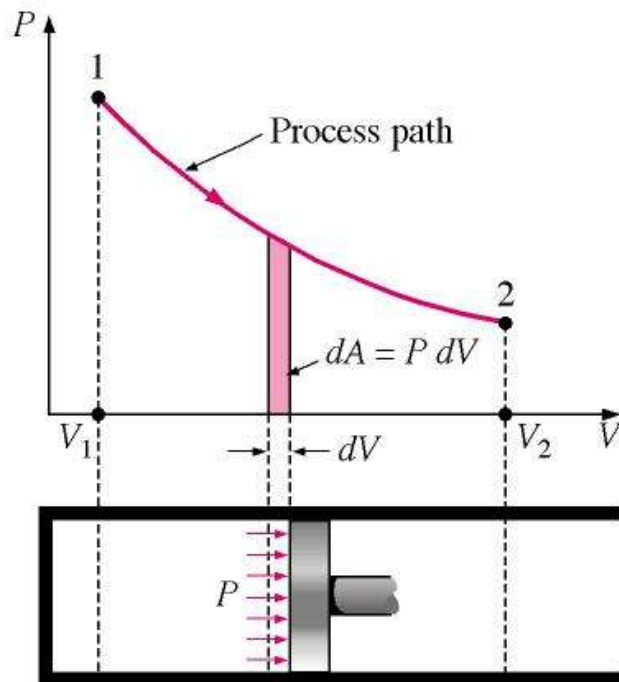
ou  $\Delta U = W_{I \rightarrow II} + Q_{I \rightarrow II}$

- $U$  est une fonction d'état  $\Rightarrow \Delta U$  ne dépend pas du chemin thermodynamique  
*On utilise  $dU$  pour les infinitésimaux des fonctions d'état*
- $W_{I \rightarrow II}$  et  $Q_{I \rightarrow II}$  dépendent du chemin suivi : ce ne sont pas des fonctions d'état.  
*On utilise  $\delta W$  ( $\delta Q$ ) pour les infinitésimaux dépendant du chemin*

# Representation de Clapeyron



- Diagramme P-V pour la représentation de transformations thermodynamiques
- Seulement les chemins réversibles peuvent être représentés (car on peut parcourir si l'on veut le chemin dans les 2 sens)  
 $\Leftrightarrow$  c'est une représentation d'états à l'équilibre

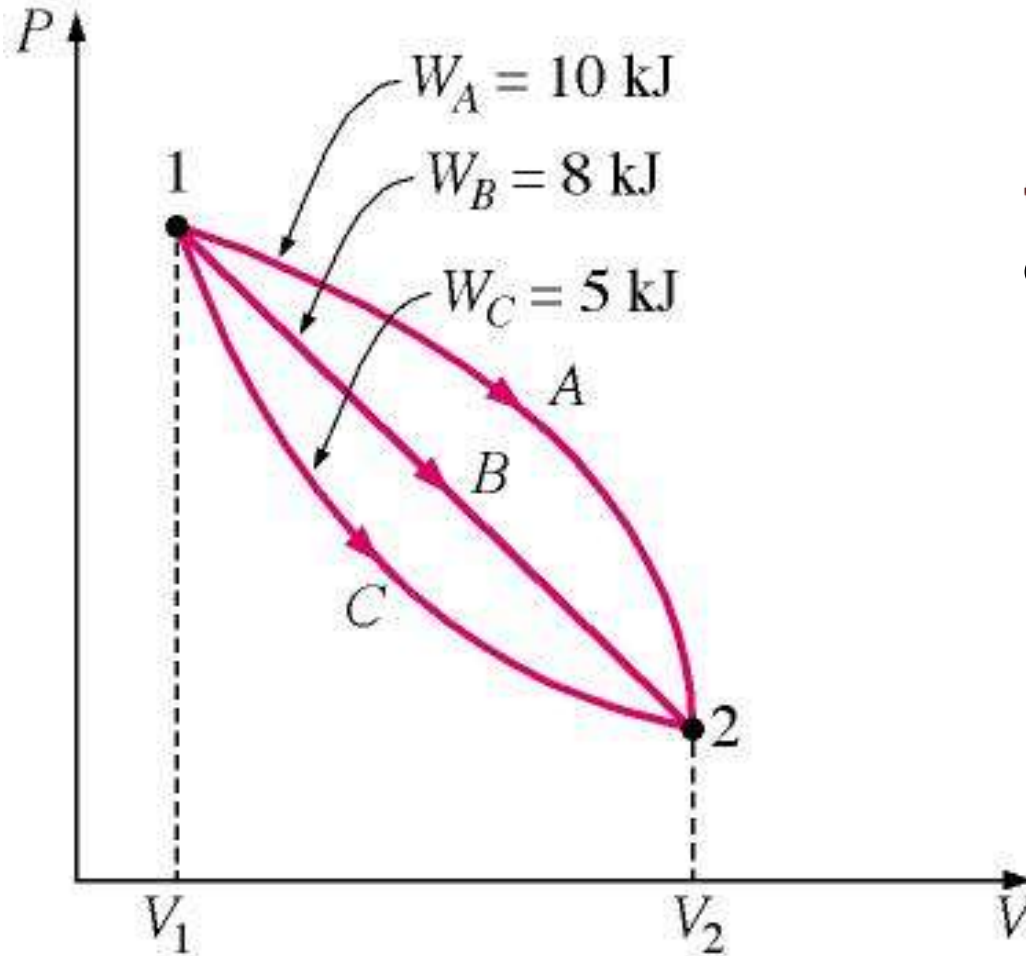


- Intérêt : l'aire sur la courbe représente le travail réalisé.

$$W_{I \rightarrow II} = \int_I^{II} \delta W = - \int_I^{II} P dV$$

- Transformation **isobare** :  $P = \text{cte}$
- Transformation **isotherme** :  $T = \text{cte}$
- Transformation **isochore** :  $V = \text{cte}$
- Transformation **adiabatique** :  $Q_{I \rightarrow II} = 0$

# Representation de Clapeyron



● Le travail dépend bien du chemin thermodynamique

# Chaleurs molaires

Considérons un système avec 1 composant et n moles à l'équilibre :

3 paramètres (P,T,V)

+

=

2 variables indépendants

1 équation d'état

⇒ Les grandeurs thermodynamiques f (2 variables) : (T,P), (T,V), (P,V)

⇒ Evolution du système f (2 variables)

$$(P, T) \rightarrow \delta Q = A dT + B dP = n c_p dT + n h dP$$

$$(T, V) \rightarrow \delta Q = C dT + D dV = n c_v dT + l dV$$

$$(P, V) \rightarrow \delta Q = E dP + F dV = n \lambda dP + \mu dV$$

$c_p, c_v$  : chaleurs molaires

$$[c_p] = [c_v] = \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$h, \lambda, l, \mu$  : coefficients calorimétriques molaires  $[h] = [\lambda] = \text{J mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

$$[l] = [\mu] = \text{J m}^{-3} = \text{Pa}$$



# Thermodynamique

- **III. Transformations thermodynamiques (cours 4 et 5)**

- *Energie interne*
- *Chaleur et Travail*
- *Premier principe de la thermodynamique :  $dU = \delta Q + \delta W$*
- *Chaleurs molaires.*
- *Chaleurs molaires du gaz parfait*
- *Relation de Robert et Mayer*
- *Transformations iso (-therme, -bare, -chore), adiabatique*
- *Chaleurs latentes*

# Chaleurs molaires

Considérons un système avec 1 composant et  $n$  moles à l'équilibre :

3 paramètres ( $p, T, V$ )

+

=

2 variables indépendantes

1 équation d'état

⇒ Les grandeurs thermodynamiques  $f$  (2 variables) : ( $T, p$ ), ( $T, V$ ), ( $p, V$ )

⇒ Evolution du système  $f$  (2 variables)

$$(p, T) \rightarrow \delta Q = A dT + B dp = n c_p dT + n h dp$$

$$(T, V) \rightarrow \delta Q = C dT + D dV = n c_v dT + l dV$$

$$(p, V) \rightarrow \delta Q = E dp + F dV = n \lambda dp + \mu dV$$

$c_p, c_v$  : chaleurs molaires

$$[c_p] = [c_v] = \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$h, \lambda, l, \mu$  : coefficients calorimétriques molaires  $[h] = [\lambda] = \text{J mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

$$[l] = [\mu] = \text{J m}^{-2} = \text{Pa}$$

# Les chaleurs molaires $c_p$ et $c_v$

## Evolution isochore

$V = \text{cte}$   
(enceinte rigide)

$$\delta Q > 0$$



$$\Rightarrow T \uparrow, p \uparrow, dV = 0$$

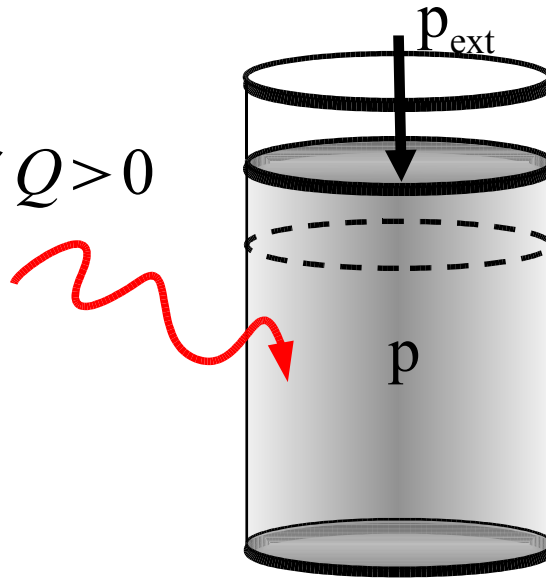
$$\delta Q(T, V) = n c_v dT + l dV$$

$$\delta Q_{\text{isochore}} = n c_v dT$$

## Evolution isobare

$p = p_{\text{ext}} = \text{cte}$

$$\delta Q > 0$$



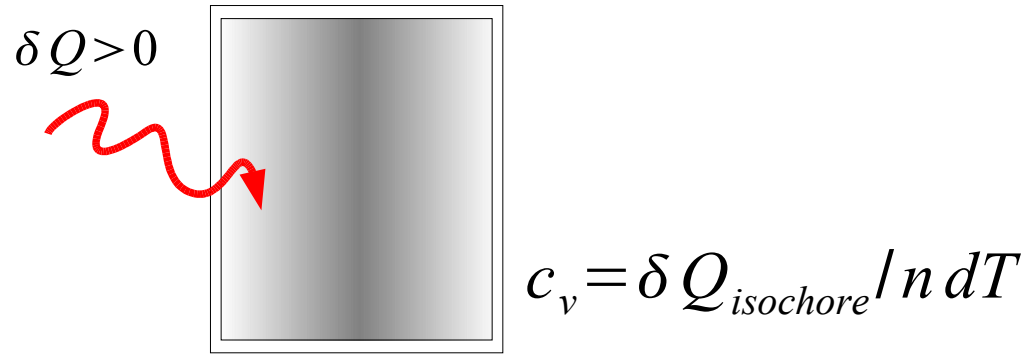
$$\Rightarrow V \uparrow, T \uparrow, dp = 0$$

$$\delta Q(T, p) = n c_p dT + n h dp$$

$$\delta Q_{\text{isobare}} = n c_p dT$$

$$c_p > c_v$$

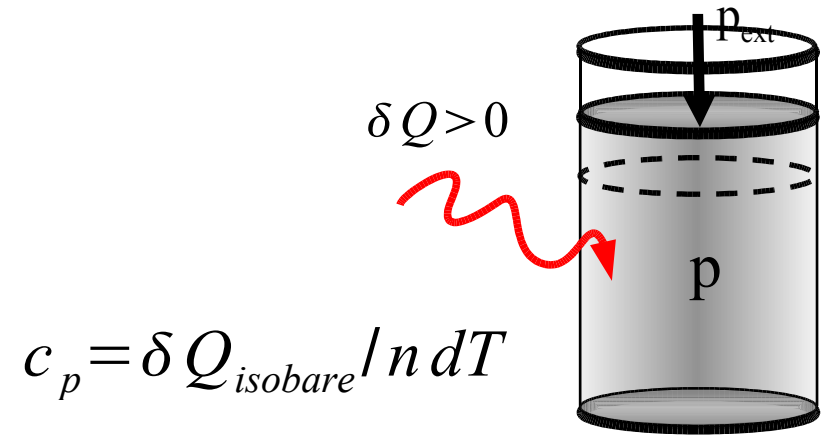
### a) Evolution isochore



La chaleur est utilisée pour :

- élever T

### b) Evolution isobare



La chaleur est utilisée pour :

- élever T et
- faire du W

Pour l'obtention d'une même augmentation de T dans b) il faut plus de chaleur :

$$\text{Si } dT_{isobare} = dT_{isochore} \Rightarrow \delta Q_{isobare} > \delta Q_{isochore}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\delta Q_{isobare}}{\delta Q_{isochore}} > 1 \Rightarrow c_p > c_v$$

# Les chaleurs molaires du gaz parfait

Equation d'état :  $pV = nRT$  (1)    Energie interne :  $U = \frac{3}{2} nRT$  (2)

Premier principe :  $dU = \delta W + \delta Q = -pdV + \delta Q$  (3)

On prend :  $\delta Q(V, T) \Rightarrow dQ = nc_v dT + l dV$  (4)

(3) et (4)  $\Rightarrow dU = -pdV + nc_v dT + l dV$  (5)

(2)  $\Rightarrow$  Dans un gaz parfait  $U=f(T)$  (6)

(5) et (6)  $\Rightarrow -pdV + l dV = 0 \Rightarrow l = p$   
 $dU = nc_v dT$

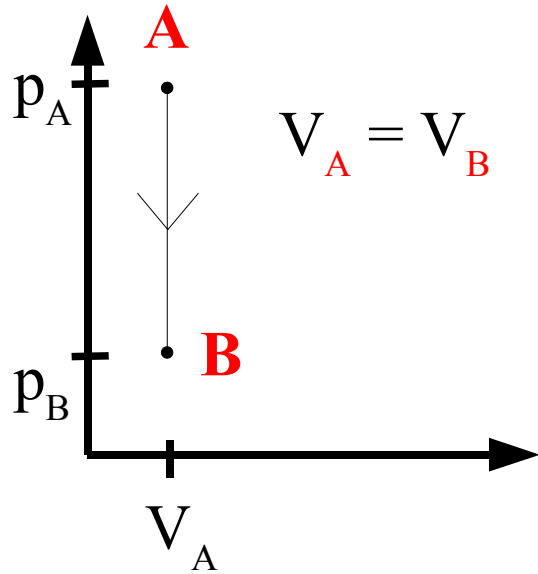
$dU = nc_v dT$  (7)

(2) et (7)  $\Rightarrow nc_v dT = \frac{3}{2} nR dT \Rightarrow$

$c_v^{monoatomique} = \frac{3}{2} R$

$c_v^{diatomique} = \frac{5}{2} R$

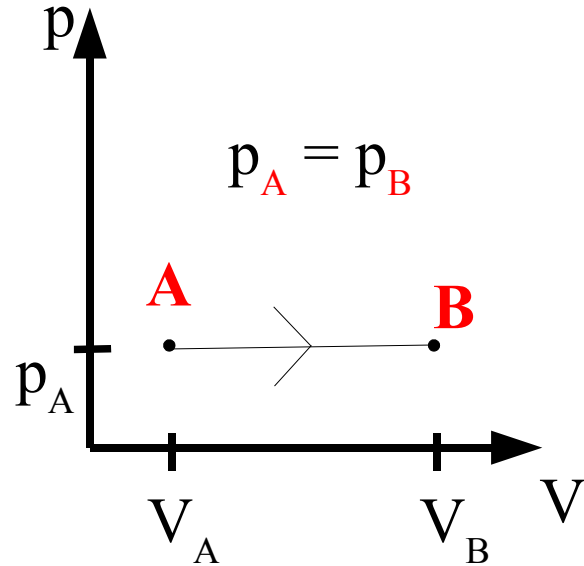
# Transformation isochore d'un gaz parfait



$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B p dV = 0$$

$$\Delta U = Q_{A \rightarrow B} = n c_v \int_A^B dT = n c_v (T_B - T_A)$$

# Transformation isobare d'un gaz parfait



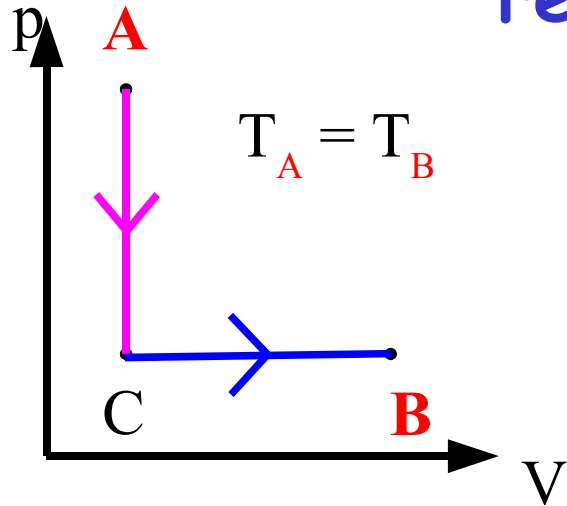
$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B p dV = - p_A \int_A^B dV = - p_A (V_B - V_A)$$

$$\delta Q = n c_p dT \Rightarrow Q_{A \rightarrow B} = n c_p \int_A^B dT = n c_p (T_B - T_A)$$

$$dU = n c_v dT \Rightarrow \Delta U = n c_v \int_A^B dT = n c_v (T_B - T_A)$$

Vous pourrez vérifier plus tard que  $\Delta U = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$  donne le même résultat (il faudra utiliser la relation de Robert-Mayer)

# Relation entre $c_v$ et $c_p$ pour un gaz parfait : relation de Robert-Mayer



- A et B états d'équilibre à la même température.

$$T_A = T_B \Rightarrow$$

$$U_B - U_A = 0 \Rightarrow$$

$$(U_B - U_C) + (U_C - U_A) = 0 \quad (1)$$

**Isobare :**  $W_{C \rightarrow B} = -p_B(V_B - V_C)$

$$Q_{C \rightarrow B} = n c_p (T_B - T_C)$$

$$U_B - U_C = W_{C \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow B}$$

**Isochore :**  $W_{A \rightarrow C} = 0$

$$Q_{A \rightarrow C} = n c_v (T_C - T_A)$$

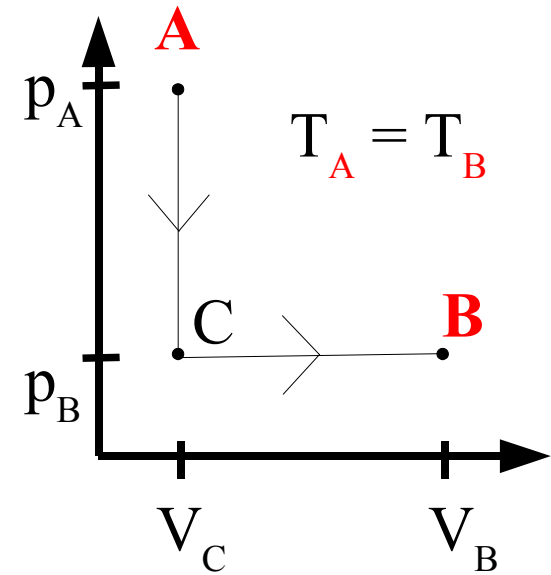
$$U_C - U_A = W_{A \rightarrow C} + Q_{A \rightarrow C}$$

$$(1) \Rightarrow W_{C \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow B} + W_{A \rightarrow C} + Q_{A \rightarrow C} = 0 \Rightarrow$$

$$-p_B(V_B - V_C) + n c_p (T_B - T_C) + n c_v (T_C - T_A) = 0$$



# Relation entre $c_v$ et $c_p$ pour un gaz parfait : relation de Robert-Mayer



$$-p_B(V_B - V_C) + n c_p (T_B - T_C) + n c_v (T_C - T_A) = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} p_B V_B = n R T_B \\ p_B V_C = p_C V_C = n R T_C \end{array} \right\} -p_B(V_B - V_C) = -n R (T_B - T_C)$$

$$\left. \begin{array}{l} -n R (T_B - T_C) + n c_p (T_B - T_C) + n c_v (T_C - T_A) = 0 \\ T_A = T_B \end{array} \right\}$$

$$-n R (T_B - T_C) + n c_p (T_B - T_C) - n c_v (T_B - T_C) = 0$$

$$\Rightarrow -R + c_p - c_v = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{c_p - c_v = R} \quad \text{Relation de Robert-Mayer}$$

Et en effet :  $c_p > c_v$

# Les chaleurs molaires du gaz parfait

$$c_v^{\text{monoatomique}} = \frac{3}{2} R$$

$$c_v^{\text{diatomique}} = \frac{5}{2} R$$

$$c_p - c_v = R$$

On définit

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Gaz monoatomique :

$$c_v = \frac{3}{2} R$$

$$c_p = \frac{5}{2} R$$

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

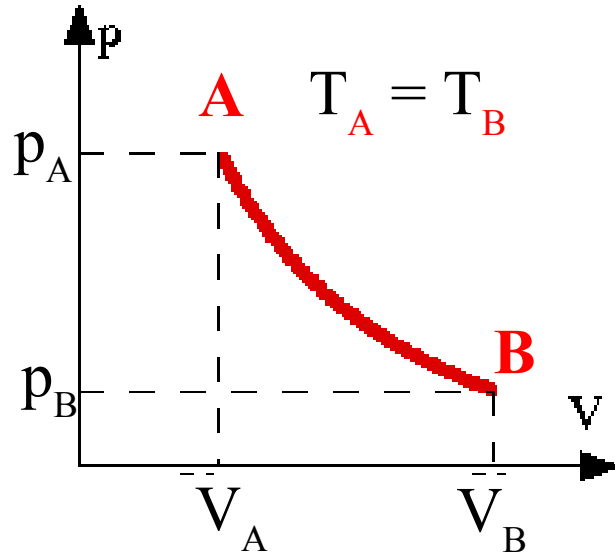
Gaz diatomique :

$$c_v = \frac{5}{2} R$$

$$c_p = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{7}{5}$$

# Transformation isotherme d'un gaz parfait



$$T = cte \Rightarrow (pV = nRT) \Rightarrow pV = cte$$

Isothermes =  
Hyperboles équilatérales  
dans le diagramme de Clapeyron

$$T = cte \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow (1^{er} pp) \Rightarrow W_{A \rightarrow B} = -Q_{A \rightarrow B}$$

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B p dV = -Q_{A \rightarrow B} \quad \text{que l'on peut intégrer si on connaît } p(V)$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{A \rightarrow B} = -nRT \int_A^B \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = -Q_{A \rightarrow B}$$

$$W_{A \rightarrow B}^{isotherme} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

# Transformation adiabatique d'un gaz parfait

$$\text{Adiabatique} \Leftrightarrow \delta Q=0 \Rightarrow (1^{er} pp) \Rightarrow dU - \delta W = 0$$

Méthodologie : trouver  $p(V)$  et intégrer comme dans le cas précédent

$$\left. \begin{array}{l} \delta W = -p dV \\ dU = n c_v dT \end{array} \right\} n c_v dT + p dV = 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} pV &= nRT \rightarrow (\text{différentions}) \rightarrow \\ d(pV) &= d(nRT) \rightarrow p dV + V dp = nR dT \quad (2) \end{aligned}$$

Pour obtenir  $p(V)$  on élimine  $dT$  entre (1) et (2) :

$$n c_v (p dV + V dp) = -nR p dV \rightarrow (c_v + R) p dV + c_v V dp = 0$$

$$\rightarrow \boxed{c_p p dV + c_v V dp = 0} \quad \text{Relation } p(V) \text{ différentielle}$$

Son intégration nous donnera  $p(V)$

# Transformation adiabatique d'un gaz parfait

$$c_p p dV + c_v V dp = 0 \rightarrow c_p \frac{dV}{V} + c_v \frac{dp}{p} = 0 \rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

$$\rightarrow \gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dp}{p} = cte \rightarrow \gamma \ln V + \ln p = cte \rightarrow \ln V^\gamma + \ln p = cte$$

$$\rightarrow \ln p V^\gamma = cte \rightarrow p V^\gamma = cte_2$$

$$p V^\gamma = cte$$

$$\text{D'autres relations : } \left. \begin{array}{l} p V^\gamma = cte \\ p V = nRT \end{array} \right\} \begin{array}{l} p^{(1-\gamma)} T^\gamma = cte \\ T V^{(\gamma-1)} = cte \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{Calcul du travail : } W_{A \rightarrow B} &= - \int_A^B p dV \underset{p V^\gamma = K}{=} - \int_A^B K V^{-\gamma} dV = -K \int_A^B V^{-\gamma} dV \\ &= -K \left[ \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_A^B = \frac{K}{\gamma-1} \left( V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma} \right) = \frac{1}{\gamma-1} \left( K V_B V_B^{-\gamma} - K V_A V_A^{-\gamma} \right) \end{aligned}$$

# Travail adiabatique d'un gaz parfait

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} \left( K V_B V_B^{-\gamma} - K V_A V_A^{-\gamma} \right) = \frac{1}{\gamma - 1} \left( p_B V_B - p_A V_A \right)$$

$$p V^\gamma = K \rightarrow p = K V^{-\gamma}$$

$$\text{mais } p V = n R T \quad \text{donc} \quad W = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_A) \quad \left. \vphantom{\frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_A)} \right\} c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

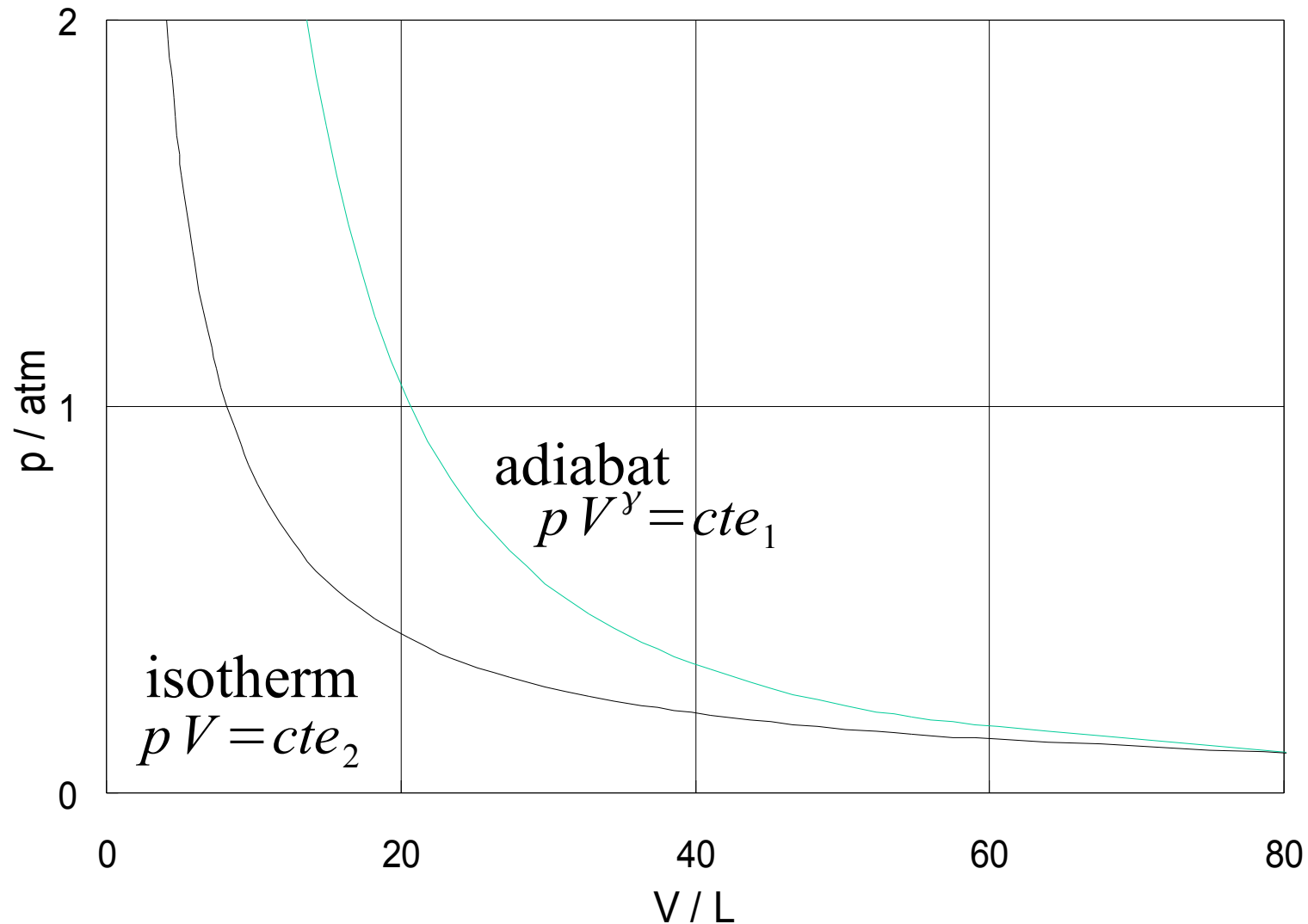
$$\text{Pour un gaz parfait } U = n c_v T \Rightarrow \Delta U = n c_v (T_B - T_A)$$

$$\left( \text{On savait déjà : } c_p - c_v = R \Rightarrow \frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{R}{c_v} \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{R}{c_v} \right)$$

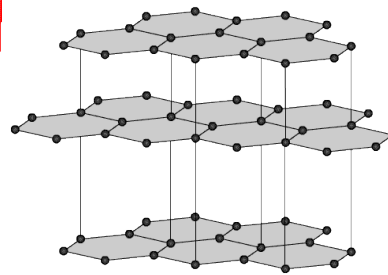
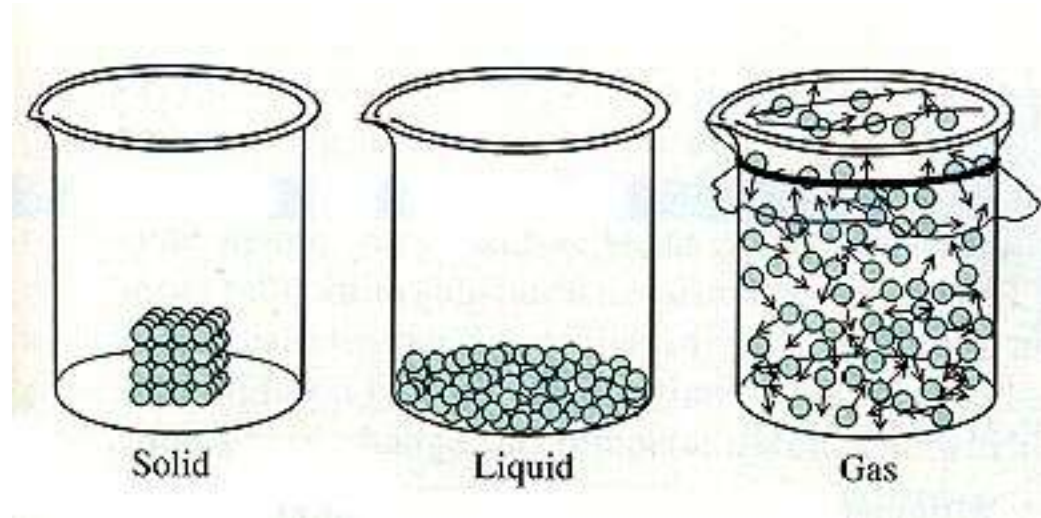
$$W_{A \rightarrow B}^{\text{adiabatique}} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_B V_B - p_A V_A)$$

$$W_{A \rightarrow B}^{\text{adiabatique}} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$$

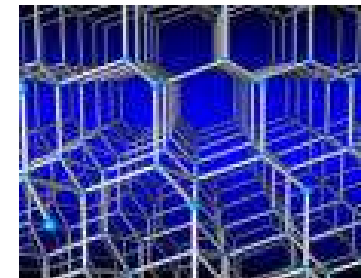
# Adiabatiques et Isothermes



# Les chaleurs latentes



Haute  $p$   
+  
Haute  $T$



**Lors des transformations de phase,  
l'énergie cédée au système  
est investie en réaliser la  
transformation**



# Les chaleurs latentes

- Si la transformation est obtenue par apport de chaleur (fusion, vaporisation, sublimation)

**$\Rightarrow T = \text{cte pendant la transformation}$**

- La chaleur nécessaire à la transformation est proportionnelle à la quantité de matière transformée :

$$\delta Q = l \, dn \quad l : \text{Chaleur latente molaire} \quad [l] = \text{J mol}^{-1}$$

$$\delta Q = l_m \, dm \quad l_m : \text{Chaleur latente massique} \quad [l_m] = \text{J Kg}^{-1}$$

# Thermodynamique

- **III. Transformations thermodynamiques**

...

- *Loi de Gay-Lussac*
- *Enthalpie*

- **IV. Systèmes ouverts**

- *Définitions.*
- *Notion de bilan*
- *Régime stationnaire*
- *Bilan en régime stationnaire*
- *Propriétés spécifiques*

# Loi de Gay-Lussac

1802 : volume d'un gaz idéal en fonction de T à

$$p=\text{cte} \quad V(t) = V_0 (1 + \alpha t) \quad \text{avec} \quad \alpha = 1 / 273,15 \text{ K}^{-1}$$

t : température en °C

$V_0$  : le volume du gaz à 0 °C

$\alpha$  : coefficient de dilatation  
isobare

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si } T = 273,15 \text{ K (t = 0 °C)} \quad V_0 = \frac{nR}{P} T_0 \\ \text{Si } T \text{ arbitraire} \quad V(T) = \frac{nR}{P} T \end{array} \right\} V(T) - V_0 = \frac{nR}{P} (T - T_0)$$

$$\Rightarrow \frac{V(T) - V_0}{V_0} = \frac{1}{T_0} (T - T_0) \Rightarrow \left( \alpha \equiv \frac{1}{T_0} \right) \Rightarrow V(T) - V_0 = V_0 \alpha (T - T_0)$$

$$\Rightarrow V(T) = V_0 (1 + \alpha (T - T_0)) \quad \text{mais } T - T_0 = t \Rightarrow V(t) = V_0 (1 + \alpha t)$$

# Enthalpie

$$H \equiv U + p V$$

Enthalpie du gaz parfait :

$$dH = dU + d(pV) = n c_v dT + n R dT = n (c_v + R) dT = n c_p dT$$

$$dH = n c_p dT$$

- Pour un gaz parfait H ne dépend que de la température
- $H = f(T) \Rightarrow$  H est une fonction d'état.

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Enthalpie spécifique (massique ou molaire): enthalpie par unité de masse ou de mole

$$\begin{aligned} H &= U + p V = M h_m = M (u_m + p v_m) \\ &= n h_n = n (u_n + p v_n) \end{aligned}$$

# Enthalpie. Transformation de phase à $p=\text{cte}$

Fusion, évaporation, par exemple.

Il y a en général un changement de volume de la matière  $\Rightarrow$

Il y a un travail associé :

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q - p(V_2 - V_1) \quad \Rightarrow U_2 - U_1 = Q - p(V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad \Rightarrow Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

La chaleur échangée lors d'une transformation de phase à  $p=\text{cte}$  est la différence d'enthalpie entre phases.

# Approximation des propriétés des gaz et vapeurs par le modèle du gaz parfait

$$p \frac{V}{n} = R T \quad p v^{\text{mo}} = R T \quad \text{avec} \quad v^{\text{mo}} \equiv \frac{V}{n} \quad v^{\text{mo}}: \text{volume spécifique molaire}$$

$$\text{également } n = \frac{m}{M} \Rightarrow p \frac{V}{m} = \frac{R}{M} T$$

$$\Rightarrow p v^{\text{ma}} = r T \quad \text{avec} \quad v^{\text{ma}} \equiv \frac{V}{m} \quad \text{et} \quad r \equiv \frac{R}{M} \quad v^{\text{ma}}: \text{volume spécifique massique}$$

$$dU = n c_v dT \quad \text{ou} \quad dU = m c_v^m dT$$

$$dH = n c_p dT \quad \text{ou} \quad dH = m c_p^m dT$$

$$c_p - c_v = R \Rightarrow \frac{C_p}{n} - \frac{C_v}{n} = R \quad \Rightarrow \quad \frac{C_p}{m} - \frac{C_v}{m} = \frac{R}{m} \frac{m}{M} \Rightarrow c_p^m - c_v^m = r$$

# Approximation des propriétés des gaz et vapeurs par le modèle du gaz parfait

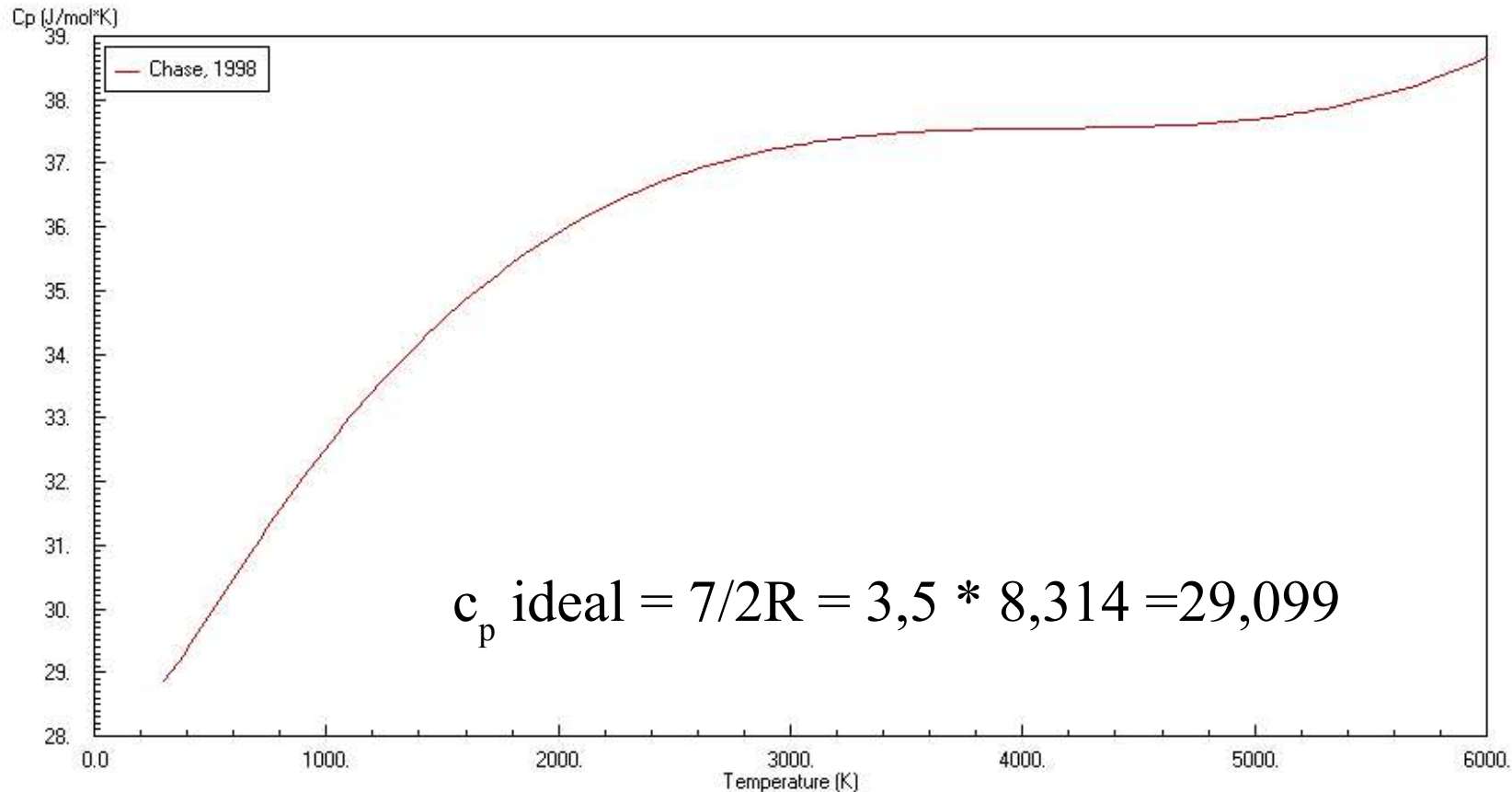
$$\left\{ \begin{array}{l} dU = n c_v dT \quad \text{ou} \quad dU = m c_v^m dT \\ dH = n c_p dT \quad \text{ou} \quad dH = m c_p^m dT \\ c_p - c_v = R \quad \text{ou} \quad c_p^m - c_v^m = r \end{array} \right.$$

Extension vers les gaz réels : on conserve ces relations mais on considère  $c_v$  et  $c_p$  dépendants de  $T$  :

$$\text{exemple : } c_p = A + B T + C T^2 + D T^3 + \frac{E}{T^2}$$

A, B, C, D, E : coefficients obtenus expérimentalement.

## Exemple : N<sub>2</sub>



$$c_p = A + B*t + C*t^2 + D*t^3 + E/t^2$$

$$h - h_{298.15} = A*t + B*t^2/2 + C*t^3/3 + D*t^4/4 - E/t + F$$

Expressions valables de T = 298 K à 6000 K.

**A 26.09200   B 8.218801   C -1.976141   D 0.159274   E 0.044434   F -7.989230   G 221.0200**



# Modèle simple pour les phases condensées: solide et liquide

$v^{\text{mo}} \equiv \frac{V}{n}$  ou  $v^{\text{ma}} \equiv \frac{V}{m}$  peuvent être considérées constantes

On demontre que  $c_p \simeq c_v = f(T)$

et donc  $du \simeq dh = c(T) dT$

## Utilisation des relations de calcul

a) Pour un gaz : (' veut dire soit *ma* soit *mo*)

$$u'(T) = u'(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c'_v(T') dT' \quad h'(T) = h'(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c'_p(T') dT'$$

$$h'(T_{\text{ref}}) = u'(T_{\text{ref}}) + p_{\text{ref}} V_{\text{ref}}$$

b) Pour les solides et liquides :

$$u'(T) = u'(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c'(T') dT' \quad h'(T) = h'(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c'(T') dT'$$

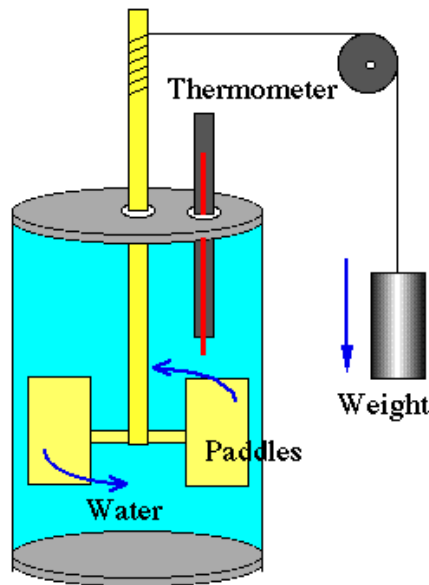
# Thermodynamique

- **V. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique**
  - *Nécessité d'une nouvelle variable et d'un nouveau principe.*
  - *Entropie,  $S$ : définition.*
  - *$S$ : examen microscopique.*
  - *Deuxième principe de la thermodynamique.*
  - *$\Delta S$  dans des transformations réversibles d'un gaz parfait.*
  - *$\Delta S$  lors d'une transformation irréversible : détente de Joules- Gay Lussac.*
  - *Potentiels thermodynamiques.*

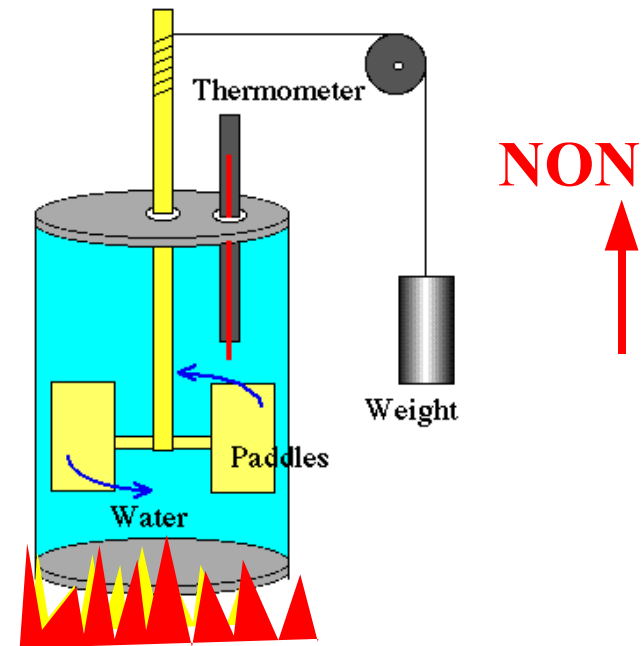
# Constat : asymétrie entre travail et chaleur

**Travail** : forme d'énergie issue d'un mouvement **ordonnée**.

**Chaleur** : forme d'énergie issue d'un mouvement **desordonnée**.



Le travail du poids permet  
générer de la chaleur.



L'apport de chaleur ne permet  
pas de générer du travail.

Conclusion : le premier principe ne suffit pas à expliquer les évolutions naturelles.

- Besoin d'un variable thermodynamique pour exprimer le « désordre » : **l'entropie**
- Besoin d'un principe thermodynamique pour exprimer cette asymétrie : **le deuxième principe**

# Entropie : définition thermodynamique

Un système à température  $T$  reçoit une quantité de chaleur  $\delta Q$  au cours d'une transformation infinitésimale. La variation d'entropie est donnée par :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

*Note 1:  $dS$  peut être vu comme l'apport de désordre au système.*

*Note 2 : en réalité  $\delta S$  (précisions plus tard).*

1<sup>er</sup> principe :  $dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow$   $dU = TdS - PdV$  (1)

Mathématiquement :  $U = U(S, V) :$   $dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$  (2)

Si on compare (1) et (2) :

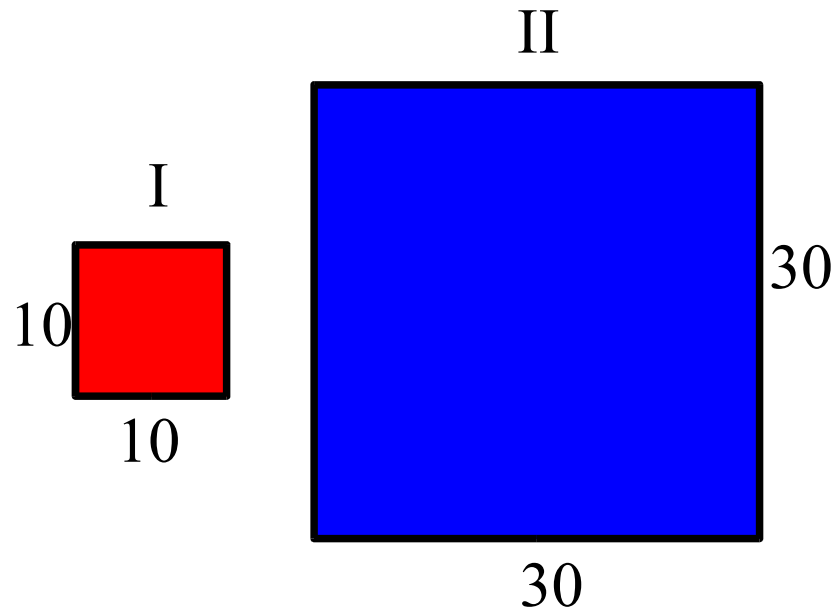
$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \text{ et } P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

# Entropie : examen microscopique

## Transfert de chaleur entre 2 systèmes I et II

Modèle simplifié :

- Particule de vitesse  $v$
- Particule de vitesse  $0$



- I est « chaud » et II est « froid »

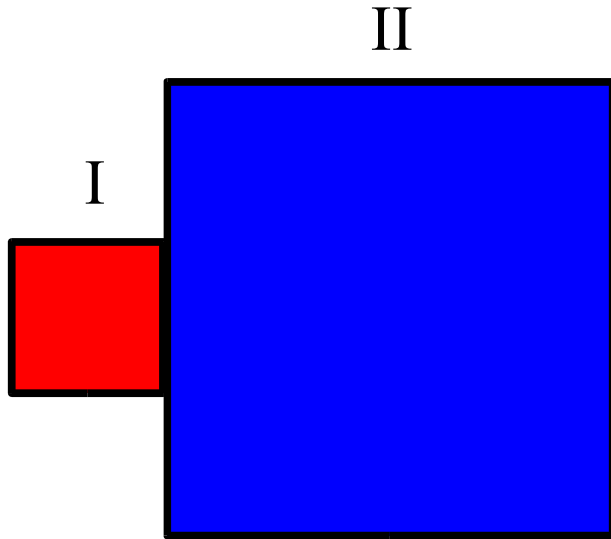
- 100 particules initialement en I sont susceptibles de transférer une énergie

$$e = \frac{1}{2} m v^2$$

- 900 particules initialement en II sont susceptibles de recevoir cette énergie
- Les particules restent dans leur système : seule «  $e$  », l'énergie, est transférée.

# Entropie : examen microscopique

- Mise en contact thermique des 2 systèmes.

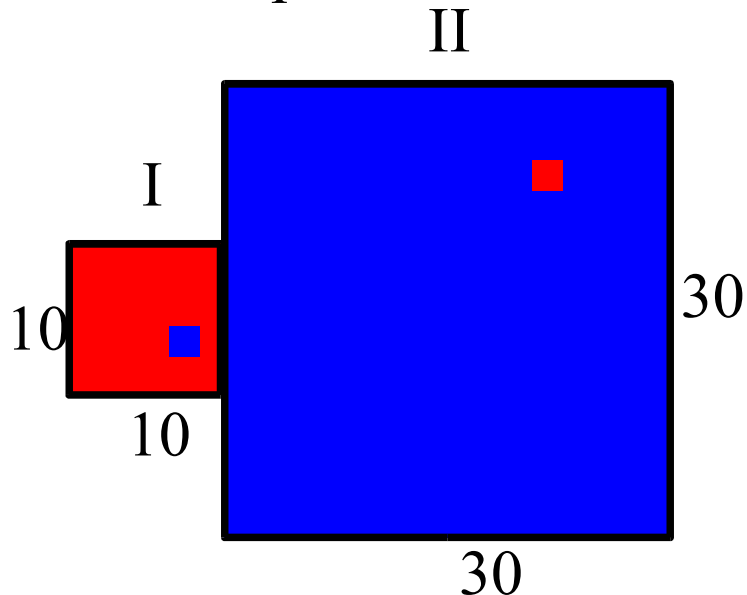


- $\Omega_I, \Omega_{II}$  : Nombre de manières de distribuer les particules en I ou en II en restant dans le même état.

$$\Omega_I = 1 \quad \ln \Omega_I = 0$$

$$\Omega_{II} = 1 \quad \ln \Omega_{II} = 0$$

- Une particule de I donne son énergie à II



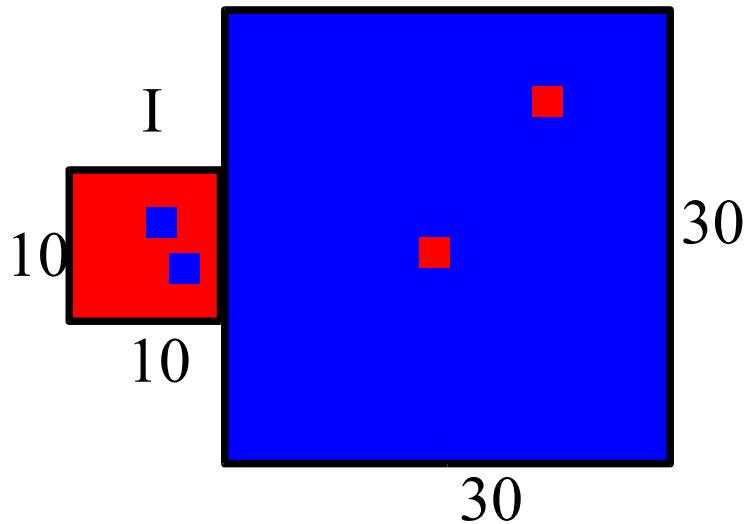
$$\Omega_I = 100 \quad \ln \Omega_I = 4,6$$

$$\Omega_{II} = 900 \quad \ln \Omega_{II} = 6,8$$

# Entropie : examen microscopique

- Une deuxième particule de I donne son énergie à II

II



$$\Omega = C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$\Omega_I = \frac{100!}{2!98!} = \frac{100 * 99}{2} = 4950$$

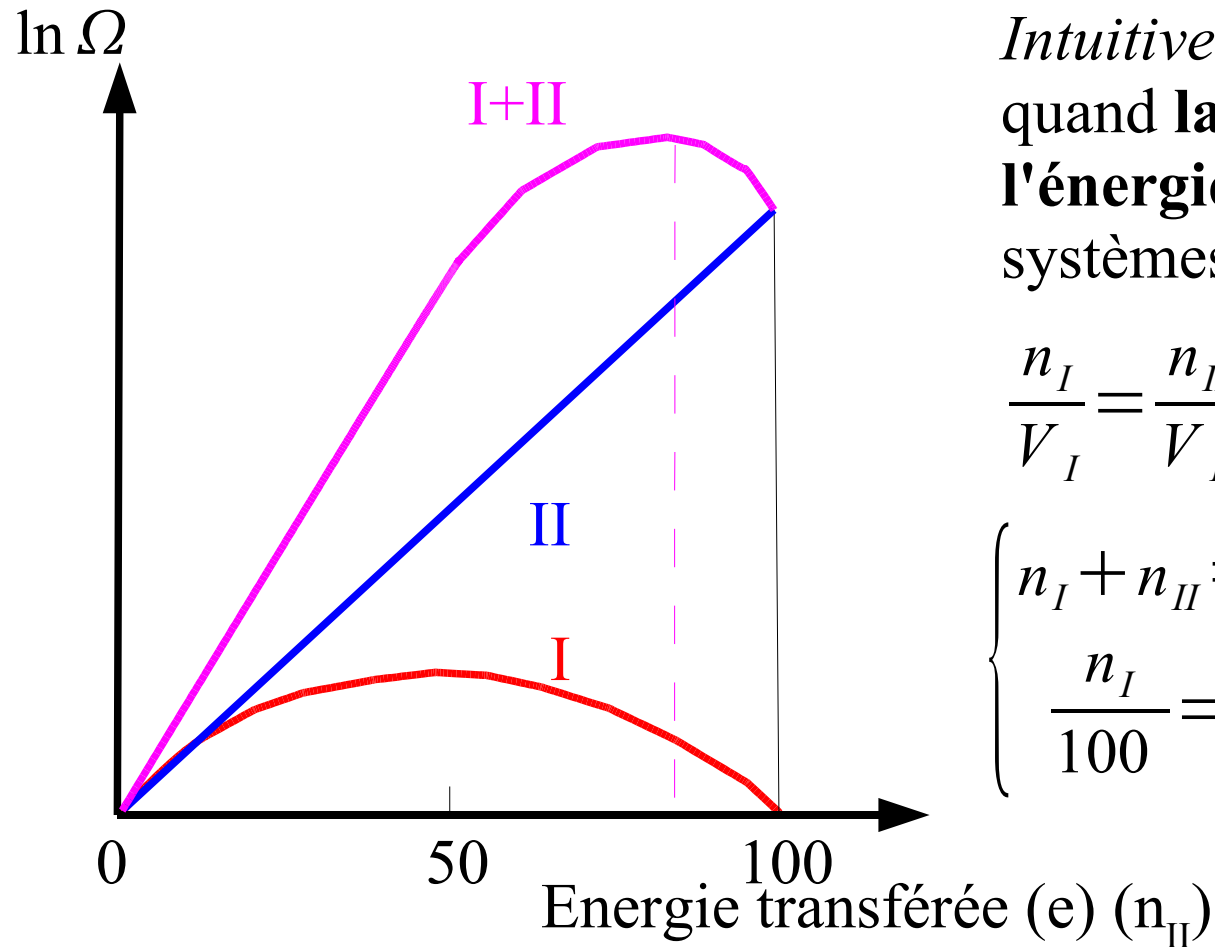
$$\Omega_{II} = \frac{900!}{2!898!} = \frac{900 * 899}{2} = 404550$$

$$\ln \Omega_I = 8,5$$

$$\ln \Omega_{II} = 12,6$$

Et la suite est à imaginer ...

# Entropie : examen microscopique



*Intuitivement*, l'équilibre sera atteint quand **la densité d'atomes ayant l'énergie  $e$  est la même** dans les 2 systèmes :

$$\frac{n_I}{V_I} = \frac{n_{II}}{V_{II}} \quad \text{avec } n_I + n_{II} = 100 \quad \text{et} \\ V_I = 100 \quad \text{et } V_{II} = 900$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_I + n_{II} = 100 \\ \frac{n_I}{100} = \frac{n_{II}}{900} \end{array} \right\} \Rightarrow n_I = 10 \quad \text{et } n_{II} = 90$$

■ Ces valeurs correspondent au sommet de la courbe **I+II**

$\Rightarrow$  L'équilibre thermique se produit pour le maximum de la somme :

$$\ln \Omega_I + \ln \Omega_{II}$$



# Entropie : examen microscopique

$\Rightarrow \ln \Omega_{\text{total}}$  rend compte du sens des évolutions naturelles des systèmes.

- Les transferts d'énergie se font du système chaud vers le système froid.
- Le transfert s'arrête lors que la densité d'énergie est la même dans les 2 systèmes
- L'équilibre est atteint pour le maximum de  $\ln \Omega_{\text{total}}$

On définit microscopiquement l'ENTROPIE par :  $S = k_B \ln \Omega$

L'entropie a les unités de la constante de Boltzmann ( $\text{J K}^{-1}$ ).

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

compatible du point de vue des unités avec la définition thermodynamique

# Entropie : examen microscopique

ENTROPIE :  $S = k_B \ln \Omega$

**S est une variable d'état** car le nombre de configurations équivalentes ( $\Omega$ ) ne dépend que de l'état du système.

Est-ce une grandeur intensive ou extensive ?  $\Omega_I$  pour le système I  
 $\Omega_{II}$  pour le système II

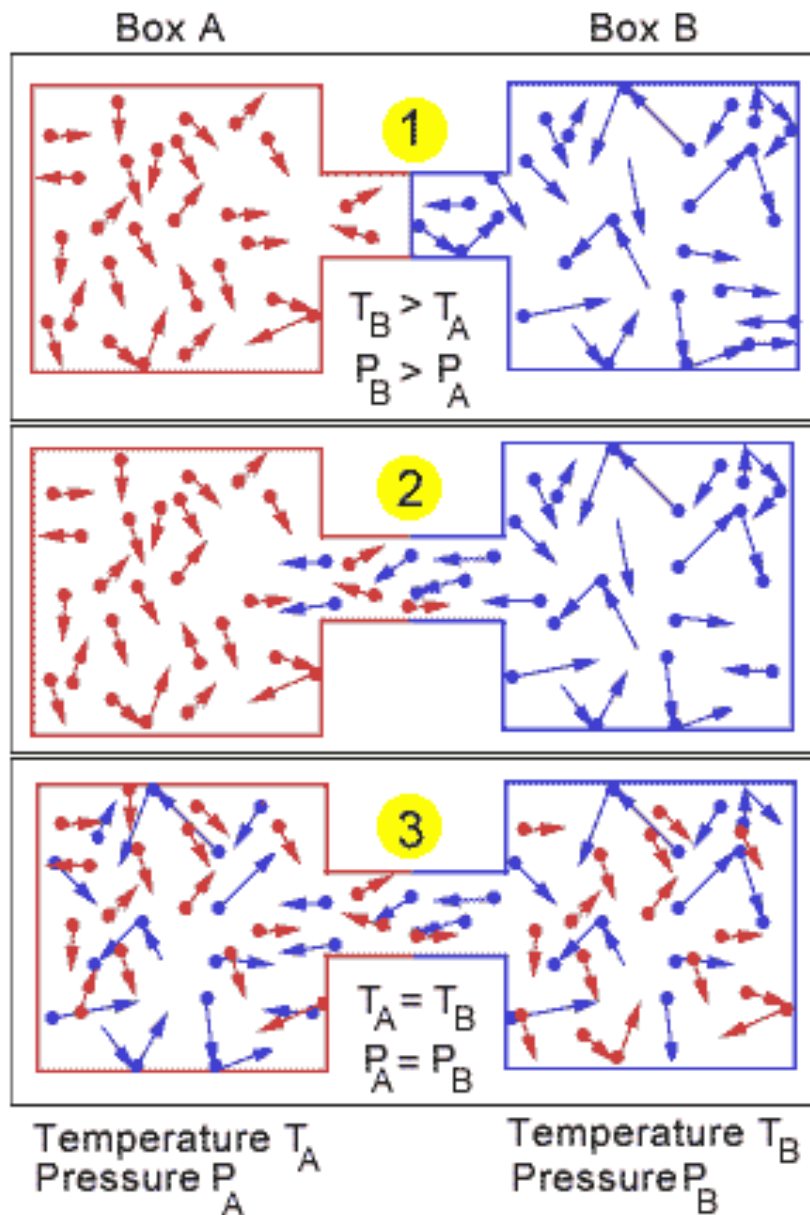
Quel est le nombre de configurations pour le système I+II ?

A chaque configuration de I on peut faire correspondre  $\Omega_{\text{II}}$  de II.

$$\text{donc } \Omega = \Omega_I \Omega_{II} \Rightarrow S = k_B \ln(\Omega_I \Omega_{II}) = k_B \ln(\Omega_I) + k_B \ln(\Omega_{II}) = S_I + S_{II}$$

- **S est une variable extensive (*variable intensive associé : T*)**
- **S est une mesure du « *desordre* »**

# Entropie : examen microscopique



Evolution naturelle :  
**augmentation du désordre.**

# Deuxième principe de la thermodynamique

**Définition 1.** Les transformations spontanées d'un **système isolé** sont accompagnées d'une augmentation de son entropie.

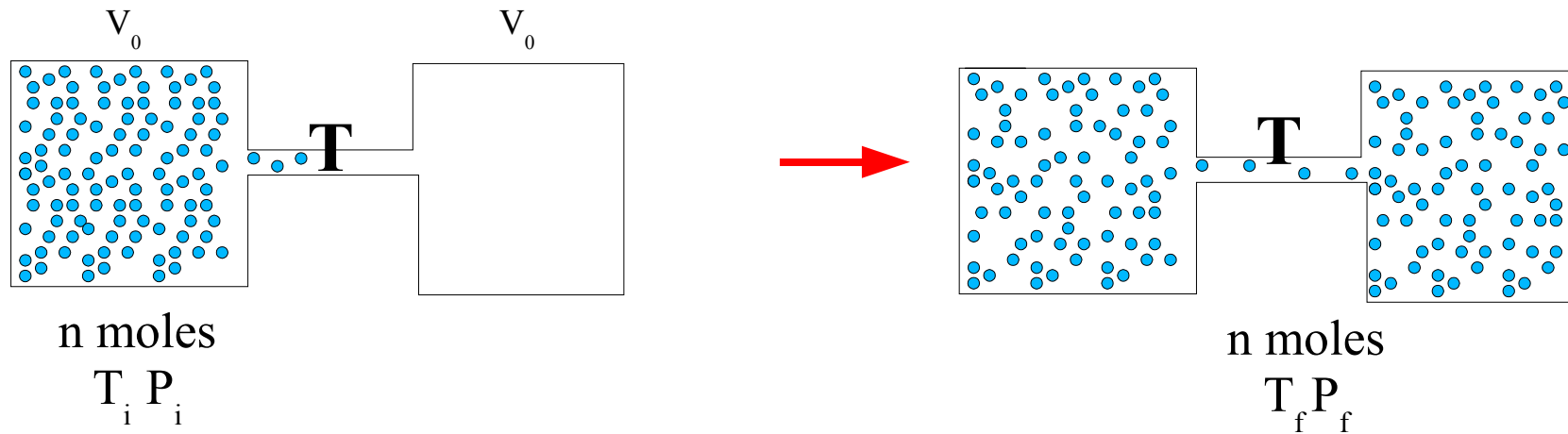
**Définition 2** Un **système isolé** mis hors équilibre évolue spontanément jusqu'à ce que son entropie atteigne une valeur maximale compatible avec les contraintes imposées par l'extérieur.

**Corolaire :** l'entropie de l'Univers augmente.

# Entropie de création :

il est possible d'augmenter l'entropie sans échange de chaleur

*Exemple : effusion d'un gaz dans une enceinte adiabatique*



$\Delta S^c$ , entropie de création : entropie créée à l'intérieur du système

Nous avons vu que dans les évolutions naturelles,  
l'entropie ne peut pas diminuer :  $\Delta S^c \geq 0$

# Entropie d'un système non isolé

L'évolution entre les instants  $t$  et  $t+dt$  donne lieu à un changement d'entropie :

$$dS = \delta S^e + \delta S^c \quad \text{avec}$$

$\delta S^e$  entropie d'échange : entropie échangée avec le milieu

$\delta S^c$  entropie de création : entropie créée à l'intérieur du système

$$\delta S^e = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \delta S^c \geq 0$$

# Entropie d'un système non isolé

Pour une évolution entre 2 états d'équilibre caractérisés par les températures initiales  $T_i$  et finale  $T_f$  :

$$\Delta S = \Delta S^e + \Delta S^c \quad (1) \quad \text{avec}$$

$$\Delta S^e = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S^c \geq 0 \quad (2)$$

Avec (2) dans (1):

$$\Delta S \geq \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q}{T}$$

Si  $\Delta S^c = 0$  alors le processus est **réversible**

Si  $\Delta S^c > 0$  alors le processus est **irréversible**

# Gaz parfait subissant une transformation réversible.

## Calcul de l'entropie

Soit une transformation élémentaire réversible entre 2 états d'équilibre :

$$(p, V, T) \rightarrow (p+dp, V+dV, T+dT).$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

a) Transformation adiabatique :

$$\delta Q = 0 \quad \rightarrow \quad dS = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta S = 0$$

b) Transformation isochore :

$$\delta Q = nc_v dT$$

$$\rightarrow dS = nc_v \frac{dT}{T} = n \frac{R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta S = S_f - S_i = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i}$$



# Gaz parfait subissant une transformation réversible.

## Calcul de l'entropie

c) Transformation isobare :

$$\delta Q = n c_p dT \rightarrow dS = n c_p \frac{dT}{T} = nR \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T}$$

$$\rightarrow \Delta S = S_f - S_i = nR \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

c) Transformation isotherme :

$$\delta Q = -\delta W = p_{ext} dV = p dV = p V \frac{dV}{V} = nRT \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow dS = nR \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

# Thermodynamique

- **V. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique**
  - *Nécessité d'une nouvelle variable et d'un nouveau principe.*
  - *Entropie,  $S$ : définition.*
  - *$S$ : examen microscopique.*
  - *Deuxième principe de la thermodynamique.*
  - *$\Delta S$  dans des transformations réversibles d'un gaz parfait.*
  - *$\Delta S$  lors d'une transformation irréversible : détente de Joules- Gay Lussac.*
  - *Potentiels thermodynamiques.*

(IV. Propriétés spécifiques)

- **VI. Machines thermiques**

# Entropie : Résumé des cours précédents

- L'**entropie** est une grandeur **extensive** qui mesure le **désordre** (moléculaire, mais aussi n'importe quel désordre).
- L'entropie d'un système est donnée par  $S = k \ln \Omega$   
(en général difficile à évaluer)

**Variation d'entropie** (plus facile à évaluer) :

$$\Delta S = \underbrace{S_{\text{créée}}}_{\geq 0} + S_{\text{échangée}}$$

- Le deuxième principe nous dit que *l'entropie d'un système isolé doit toujours augmenter* ou à la limite elle peut rester constante pour une transformation réversible.
- Dans une transformation élémentaire réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

## Transformation réversibles gaz parfait

Adiabatique

Isocore

Isobare

Isotherme

$\Delta S$

0

$$\frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\frac{nR \gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

**Gaz parfait** subissant une transformation **réversible**.

## Calcul général de la variation d'entropie

partant de la relation  $\delta Q = dU - dW$  on peut écrire :

$$\delta Q = nc_v dT + p dV \quad (a)$$

avec  $c_v = c_p - R$  et  $d(pV) = p dV + V dp = nR dT$

$$\delta Q = nc_p dT - V dp \quad (b) \qquad \delta Q = \frac{c_v}{R} d(pV) + p dV \quad (c)$$

Ceci nous permet d'exprimer dS en fonction des variations (T,V), (T,p) ou (p,V) :

$$(a) \rightarrow dS = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nR \left( \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \quad (1)$$

$$(b) \rightarrow dS = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} = nR \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right) \quad (2)$$

$$(c) \rightarrow dS = nR \left( \left( \frac{c_v}{R} + 1 \right) \frac{dV}{V} + \frac{c_v}{R} \frac{dp}{p} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \left( \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} \right) \quad (3)$$

**Gaz parfait** subissant une transformation **réversible**.  
**Calcul général de la variation d'entropie**

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nR \left( \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \quad (1)$$

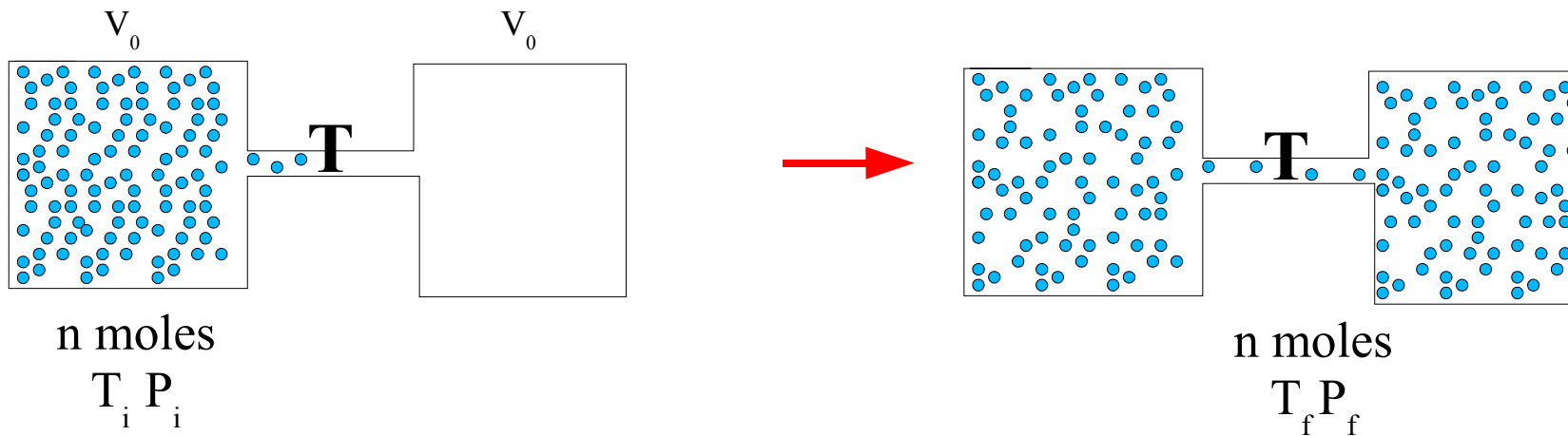
Remarque : 
$$dS = \frac{nR}{\gamma - 1} ( d(\ln T) + d(\ln V^{\gamma-1}) ) = \frac{nR}{\gamma - 1} d(\ln T V^{\gamma-1})$$

Si la transformation est adiabatique  $\rightarrow dS = 0 \rightarrow TV^{\gamma-1} = cte$

Le même raisonnement sur (2) et (3) donne pour une transformation adiabatique:

$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = cte \quad \text{et} \quad PV^{\gamma} = cte$$

# Exemple de transformation **irréversible**: détente de Joule - Gay-Lussac



- Deux compartiments identiques avec des parois adiabatiques
- Gaz supposé parfait

$$\text{Parois adiabatiques} \rightarrow \Delta U = 0 \quad \underbrace{\rightarrow}_{\text{gaz parfait}} T_f = T_i$$

L'entropie est une **variable d'état** : sa valeur ne dépend pas du chemin thermodynamique.

Donc, sa variation ne dépend que de l'état initial et final du système.

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln 2 > 0 \quad \Delta S > 0, \text{ donc, la détente est bien irréversible}$$

# Potentiels thermodynamiques

- Nous pouvons faire un choix de fonctions qui s'expriment en fonction des évolutions de 2 variables thermodynamiques. Ces différentes fonctions sont appelées **potentiels thermodynamiques**.

Energie interne :  $U = f(S, V) \rightarrow dU = TdS - pdV$

Enthalpie :  $H = U + pV \rightarrow dH = dU + d(pV)$

$$\rightarrow dH = dU + p dV + V dp \rightarrow dH = TdS - pdV + pdV + VdP$$

$$\rightarrow dH = TdS + Vdp \rightarrow H = f(S, p)$$

Autres potentiels thermodynamiques :

Energie libre  
ou potentiel d'Helmholtz

$$F \equiv U - TS \rightarrow dF = -SdT - pdV \rightarrow F = f(T, V)$$

Enthalpie  
de Gibbs

$$G \equiv U - TS + PV \rightarrow dG = SdT + Vdp \rightarrow G = f(T, p)$$

# Potentiels thermodynamiques

Energie interne :  $dU = TdS - pdV$

Enthalpie :  $dH = TdS + Vdp$        $H = U + pV$

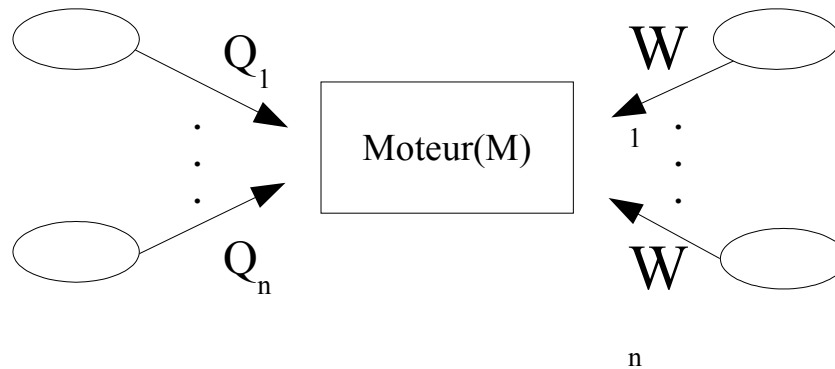
Energie libre :  $dF = -SdT - pdV$        $F = U - TS$   
ou potentiel d'Helmholtz

Enthalpie de Gibbs :  $dG = SdT + Vdp$        $G = U - TS + PV$



# Machines thermiques

Nombreux appareils peuvent être décrits par la thermodynamique : moteurs à essence et diesel, les réfrigérateurs, les pompes à chaleur, les centrales électriques, les usines d'incinération...



Une **machine thermique** est constituée :

- D'un système (**M, moteur**) qui décrit un chemin thermodynamique.
- Des **réservoirs** de travail ou de chaleur (thermostats) en contact avec lui

Une machine thermique, comme tout autre système,  
doit vérifier le premier et le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S_{\text{machine th}} \geq 0 \quad \text{avec} \quad \Delta S_{\text{machine th}} = \underbrace{\Delta S_{\text{moteur}}}_{S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}} + \underbrace{\Delta S_{\text{réservoirs}}}_{-S_{\text{échangée}}}$$

$$\Delta S_{\text{machine th}} = S_{\text{créée}} \geq 0$$

# Obtention de Travail : moteurs cycliques

Deux exemples de moteurs :



Moteur d'une Porsche

Avec une différence fondamentale du point de vue thermodynamique...

Le travail est  
obtenu cycliquement



Moteur d'une navette spatiale

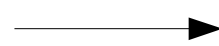
Le travail n'est pas  
obtenu cycliquement

Notre intérêt portera sur les moteurs suivant un **cycle** de transformations.  
**l'état initial et final du cycle sont les mêmes.**

Premier principe (conservation de l'énergie) : **on doit fournir de la chaleur pour obtenir du travail**

Deuxième principe : (Kelvin) **Il faut au moins une deuxième source de chaleur (il y a de pertes)**

Cycle : état initial = état final



$$\Delta U_{\text{moteur}} = 0 \quad \Delta S_{\text{moteur}} = 0$$

$$\text{Si } \Delta S_{\text{machine}} = S_{\text{créée}} = 0$$

**Cycle Réversible** (parfois on écrit:  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ )

$$\text{Si } \Delta S_{\text{machine}} = S_{\text{créée}} > 0$$

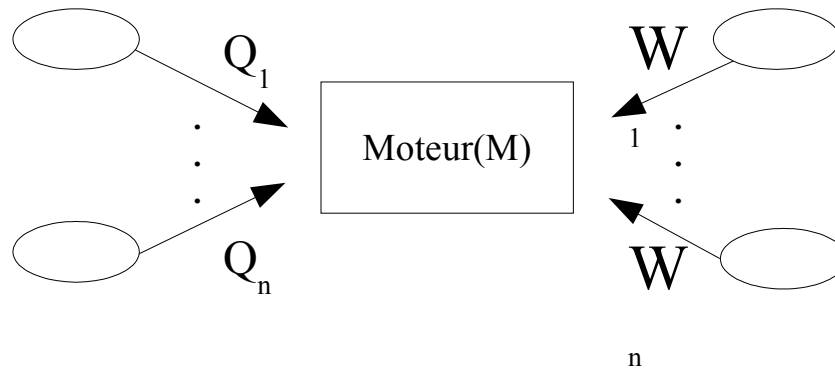
**Cycle Irréversible** (parfois on écrit:  $\Delta S_{\text{cycle}} > 0$ )

# Thermodynamique

- **VI. Machines thermiques**
  - Définitions. Moteurs cycliques.
  - Ennoncés historiques du 2ème principe.
  - Le cycle de Carnot. Rendement d'un moteur.
  - Le refrigerateur.
  - La pompe à chaleur.
  - Exemples

# Machines thermiques

Nombreux appareils peuvent être décrits par la thermodynamique : moteurs à essence et diesel, les réfrigérateurs, les pompes à chaleur, les centrales électriques, les usines d'incinération...



Une **machine thermique** est constituée :

- D'un système (**M, moteur**) qui décrit un chemin thermodynamique.
- Des **réservoirs** de travail ou de chaleur (thermostats) en contact avec lui

Une machine thermique, comme tout autre système,  
doit vérifier le premier et le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S_{\text{machine th}} \geq 0 \quad \text{avec} \quad \Delta S_{\text{machine th}} = \underbrace{\Delta S_{\text{moteur}}}_{S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}} + \underbrace{\Delta S_{\text{réservoirs}}}_{-S_{\text{échangée}}}$$

$$\Delta S_{\text{machine th}} = S_{\text{créée}} \geq 0$$

# Obtention de Travail : moteurs cycliques

Deux exemples de moteurs :



Moteur d'une Porsche

Avec une différence fondamentale du point de vue thermodynamique...

Le travail est  
obtenu cycliquement



Moteur d'une navette spatiale

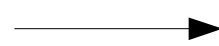
Le travail n'est pas  
obtenu cycliquement

Notre intérêt portera sur les moteurs suivant un **cycle** de transformations.  
**l'état initial et final du cycle sont les mêmes.**

Premier principe (conservation de l'énergie) : **on doit fournir de la chaleur pour obtenir du travail**

Deuxième principe : (Kelvin) **Il faut au moins une deuxième source de chaleur (il y a de pertes)**

Cycle : état initial = état final



$$\Delta U_{\text{moteur}} = 0 \quad \Delta S_{\text{moteur}} = 0$$

$$\text{Si } \Delta S_{\text{machine}} = S_{\text{créée}} = 0$$

**Cycle Réversible** (parfois on écrit:  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ )

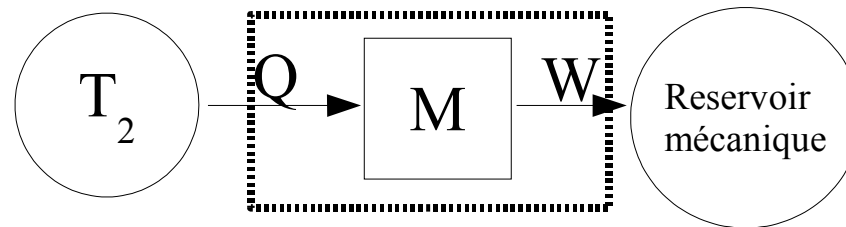
$$\text{Si } \Delta S_{\text{machine}} = S_{\text{créée}} > 0$$

**Cycle Irréversible** (parfois on écrit:  $\Delta S_{\text{cycle}} > 0$ )

# Deuxième principe de la thermodynamique: énoncés historiques

## Énoncé de Kelvin

**Le moteur monotherme n'existe pas** : une machine dont le seul résultat est de transformer en travail de la chaleur prise à une source unique à la température  $T_2 = \text{cte}$  est impossible.



Premier principe :  $\Delta U_M = W + Q$  (1) (avec  $W < 0$  et  $Q > 0$ )

Deuxième principe :  $\Delta S_M = \underbrace{S_{\text{créée}}}_{>0} + \frac{Q}{T_2} \rightarrow S_{\text{créée}} = \Delta S_M - \frac{Q}{T_2} \geq 0 \xrightarrow{(1)} \Delta S_M - \frac{\Delta U_M - W}{T_2} \geq 0$

Donc :  $W \geq \Delta U_M - T \Delta S_M$

Dans un cycle :  $\Delta U_M = 0$  et  $\Delta S_M = 0 \rightarrow W \geq 0$  **Contradiction !**

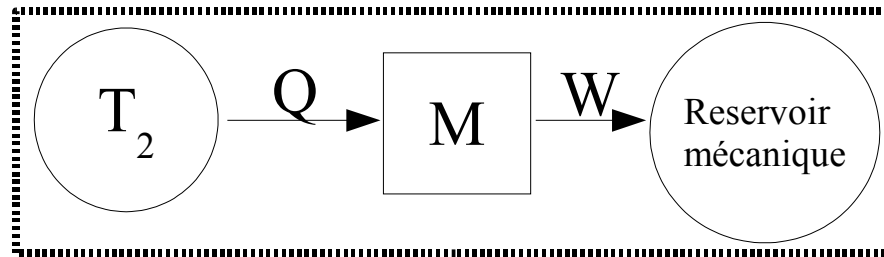
Résultat contraire au 2ème principe, donc, **impossible**.

L'énoncé de Kelvin montre qu'il existe une dissymétrie entre travail et chaleur

## Deuxième principe de la thermodynamique: énoncés historiques

### Énoncé de Kelvin (démonstration plus simple)

**Le moteur monotherme n'existe pas : une machine dont le seul résultat est de transformer en travail de la chaleur prise à une source unique à la température  $T_2 = \text{cte}$  est impossible.**



Le thermostat  $T_2$  donne  $Q$  au moteur  $M$  : son entropie diminue de  $Q/T_2$

$$\Delta S_{Thermo} = \frac{-Q}{T_2} \text{ on prend } Q > 0$$

Pour le moteur:

$$\Delta S_M = \underbrace{S_{crée}}_{>0} + \frac{Q}{T_2} = 0 \quad \text{car cyclique}$$

Pour le réservoir mécanique :

$$\Delta S_{RM} = 0$$

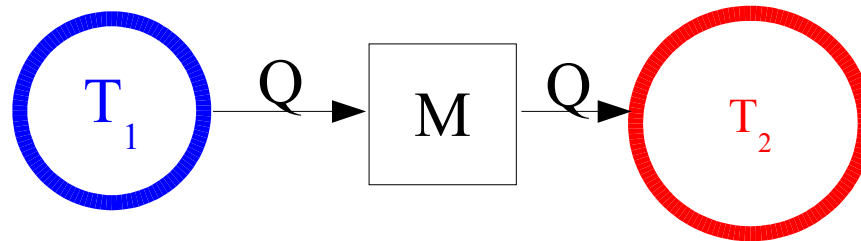
$$\Delta S_{\text{système isolé}} = \Delta S_{thermo} + \underbrace{\Delta S_M}_0 + \underbrace{\Delta S_{RM}}_0 = \frac{-Q}{T_2} < 0$$

Résultat contraire au 2ème principe, donc, **impossible**.

# Deuxième principe de la thermodynamique: énoncés historiques

## Énoncé de Clausius

Une transformation dont le seul résultat est de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud est impossible.



Le thermostat  $T_1$  donne  $Q$  au moteur  $M$  : son entropie diminue de  $Q/T_1$

Le thermostat  $T_2$  reçoit  $Q$  du moteur  $M$  : son entropie augmente de  $Q/T_2$

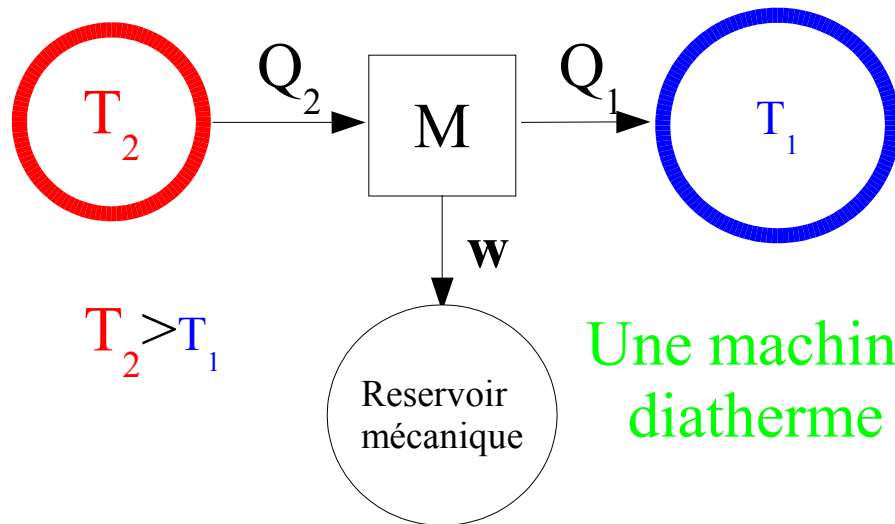
Variation totale d'entropie du système :  $\Delta S = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2}$

Comme  $T_2 > T_1 \Rightarrow \Delta S < 0$

Résultat contraire au 2ème principe, donc, **impossible**.



# Proposition de Carnot (le cycle de Carnot)



Entropie du moteur :

$$\Delta S_M = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} + \underbrace{S_{crée}}_{\geq 0} = 0 \text{ (cycle)} \quad \text{avec} \quad \begin{matrix} Q_2 > 0 \\ Q_1 < 0 \end{matrix}$$

$$\rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0 \text{ (Inégalité de Clausius)}$$

$$\text{Cycle réversible : } \Delta S = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

$$\text{Premier principe : } W + Q_2 + Q_1 = \Delta U = 0 \text{ (cycle)}$$

**Rendement mécanique  
maximum d'un moteur**

$$\eta_m \equiv \left| \frac{\text{ce qui est intéressant}}{\text{ce qui coûte}} \right| = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

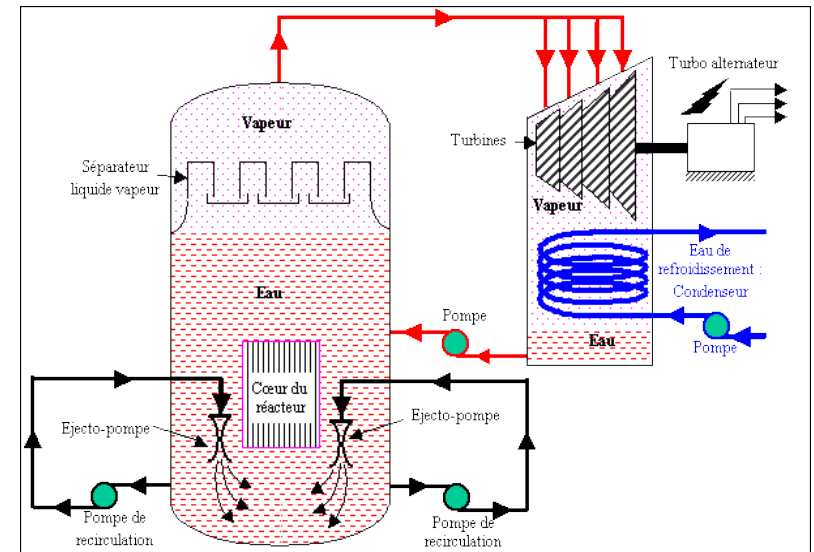
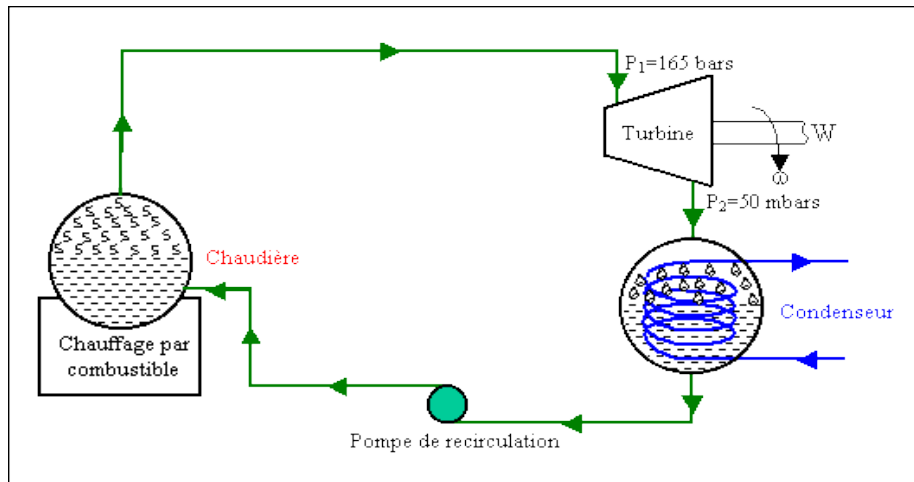
$$\text{Si cycle réversible : } \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \boxed{\eta_m = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \text{ (Rendement de Carnot)}$$

$$\text{Si cycle irréversible : } S_{crée} > 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} < \frac{-Q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} < -\frac{|Q_1|}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} < \frac{|Q_1|}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_1|}{Q_2} > \frac{T_1}{T_2}$$

$$\eta_{ir} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2} < \eta_m \rightarrow \eta_{ir} < \eta_m$$

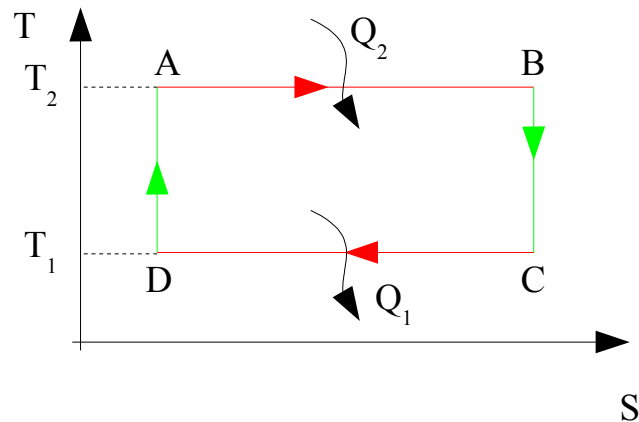
# Rendement de moteurs réels

	$T_2(K)$	$T_1(K)$	$\eta_m$	$\eta_{réel}$
<i>Thermiques</i>	800	373	0.54	0.40
<i>Nucléaires</i>	620	373	0.40	0.32
<i>Automobile</i>	3270	1420	0.56	0.25



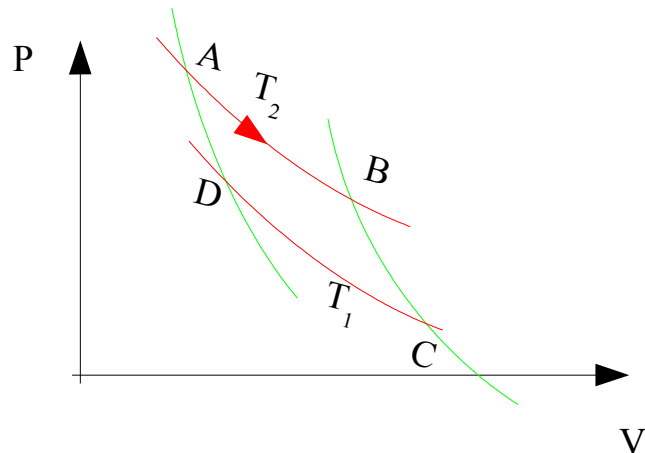
# Réalisation du cycle de Carnot

- ✓ Cycle diatherme (2 thermostats)
- ✓ Agent de transformation : fluide gaz parfait
- ✓ 2 isothermes réversibles
- ✓ 2 adiabathiques réversibles
- ✓ Deux représentations : P-V (Clapeyron) T-S (diagramme entropique)



Cycle réversible:

$$\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad (2^{\text{ème}} \text{ principe})$$



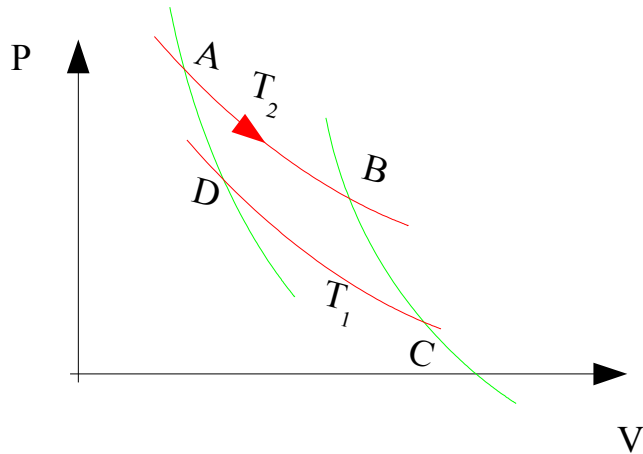
$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$U_A - U_A = 0 = (U_A - U_D) + (U_D - U_C) + (U_C - U_B) + (U_B - U_A)$$

$$U_i - U_j = Q_{j \rightarrow i} + W_{j \rightarrow i}$$

$$Q_{A \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow D} + \underbrace{\sum W_{i \rightarrow j}}_W = 0$$

$$Q_2 + Q_1 + W = 0$$



$$Q_2 = Q_{A \rightarrow B} = -W_{A \rightarrow B} = -\int_A^B P dV$$

$$\text{avec } P = \frac{nRT_2}{V} \rightarrow Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

$$\text{également } Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$$

$$T_2 > T_1 \rightarrow |Q_2| > |Q_1| \rightarrow Q_1 + Q_2 > 0 \rightarrow W < 0 \quad \text{La machine fournit un travail}$$

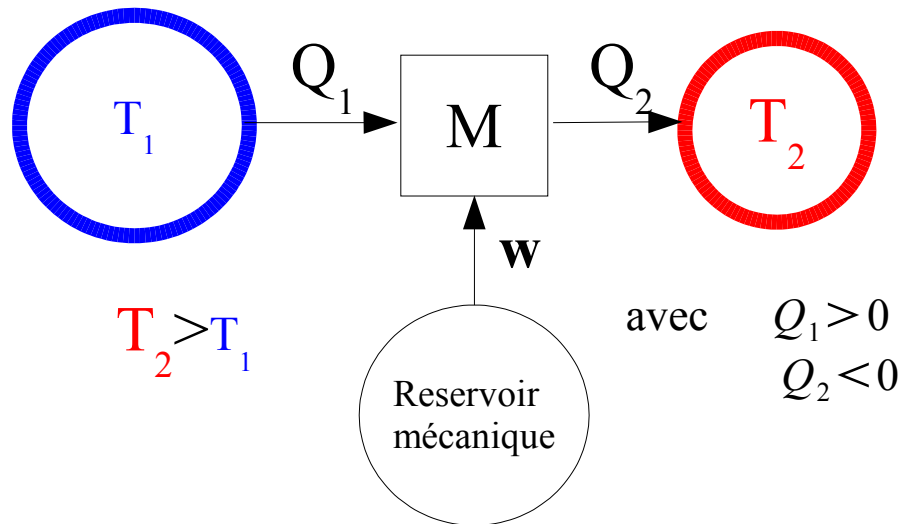
$$\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} \quad W + Q_1 + Q_2 = 0$$

**Le sens de parcours du cycle est important**

- Sens *horaire* :  $W < 0$  : la machine produit un travail
- Sens *antihoraire* :  $W > 0$  : la machine consomme un travail

Si cycle réversible :  $\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \boxed{\eta_m = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \text{ (Rendement de Carnot)}$

# Autres machines thermiques diathermes : le réfrigérateur



Cycle réversible :  $\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$

Premier principe :  $W + Q_2 + Q_1 = \Delta U = 0$  (cycle)

avec  $Q_1 > 0$   
 $Q_2 < 0$

**Efficacité**  
(plutôt que rendement)

$$\eta_m \equiv \left| \frac{\text{ce qui est intéressant}}{\text{ce qui coûte}} \right| = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{-Q_1 - Q_2} = \frac{Q_1}{-Q_1 + Q_1 \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Si cycle réversible :  $\eta_m = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

Exemple :

$$T_1 = (273 + 4) \text{ K}$$

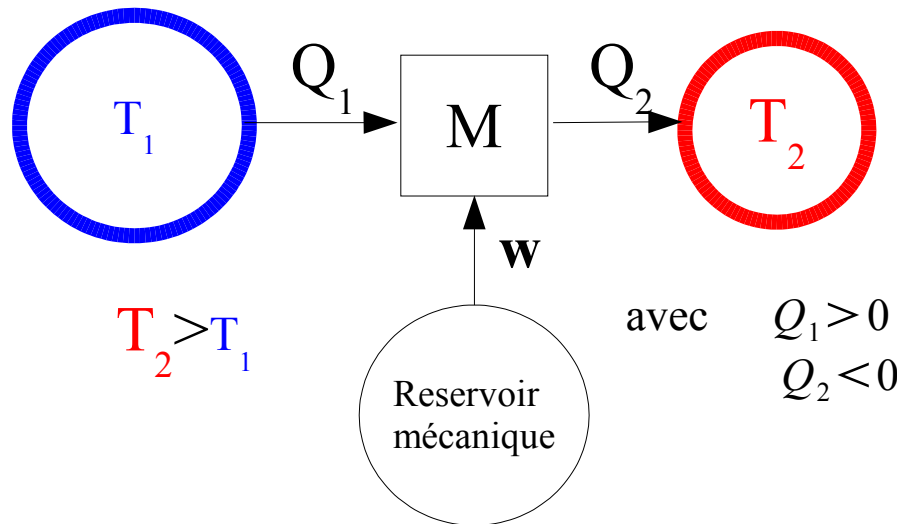
$$T_2 = (273 + 20) \text{ K}$$

$$\eta_m = \frac{277}{16} \sim 17$$

Il suffit de fournir un travail de 10 J  
pour extraire 170 J de chaleur du corps froid

Pour les systèmes réels (irréversibles) :  $\eta \sim \frac{\eta_m}{2}$

# Autres machines thermiques diathermes : la pompe à chaleur



Même principe que le réfrigérateur mais avec un but différent : *prendre de la chaleur d'une source froide et la transmettre à une source chaude*

Cycle réversible :  $\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$

Premier principe :  $W + Q_2 + Q_1 = \Delta U = 0$  (cycle)

**Efficacité**  
(plutôt que rendement)

$$\eta_m \equiv \left| \frac{\text{ce qui est intéressant}}{\text{ce qui coûte}} \right| = \frac{-Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Exemple :

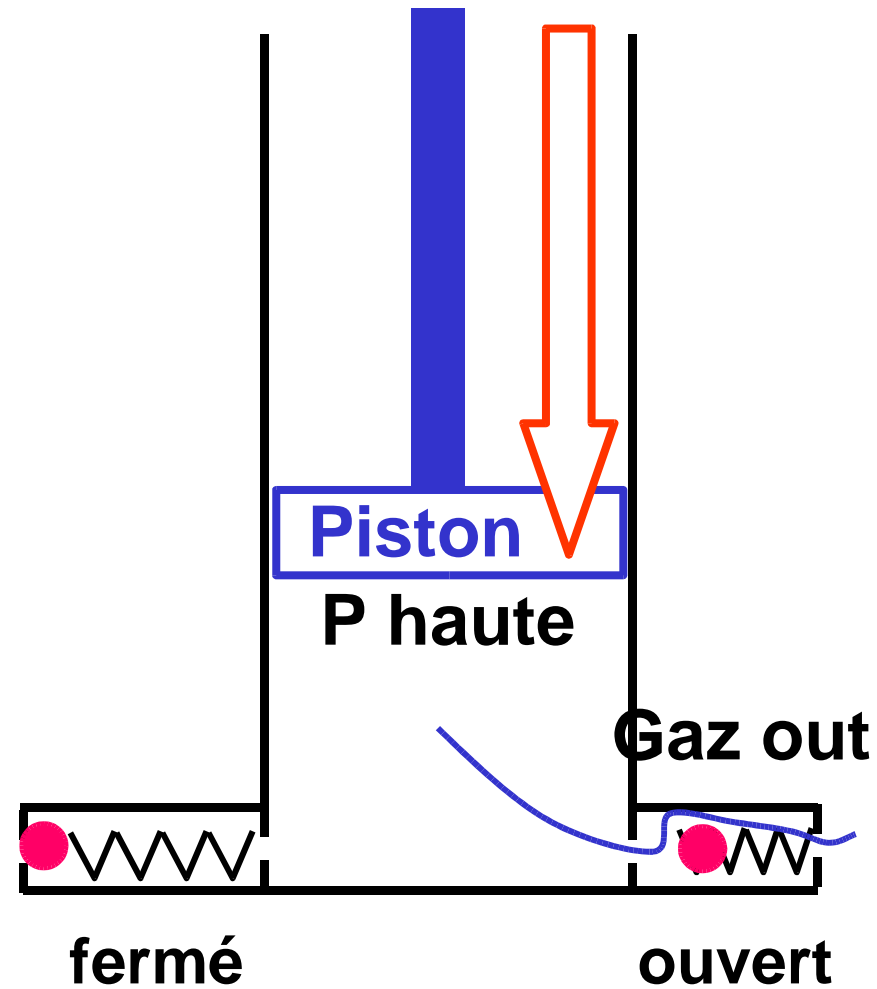
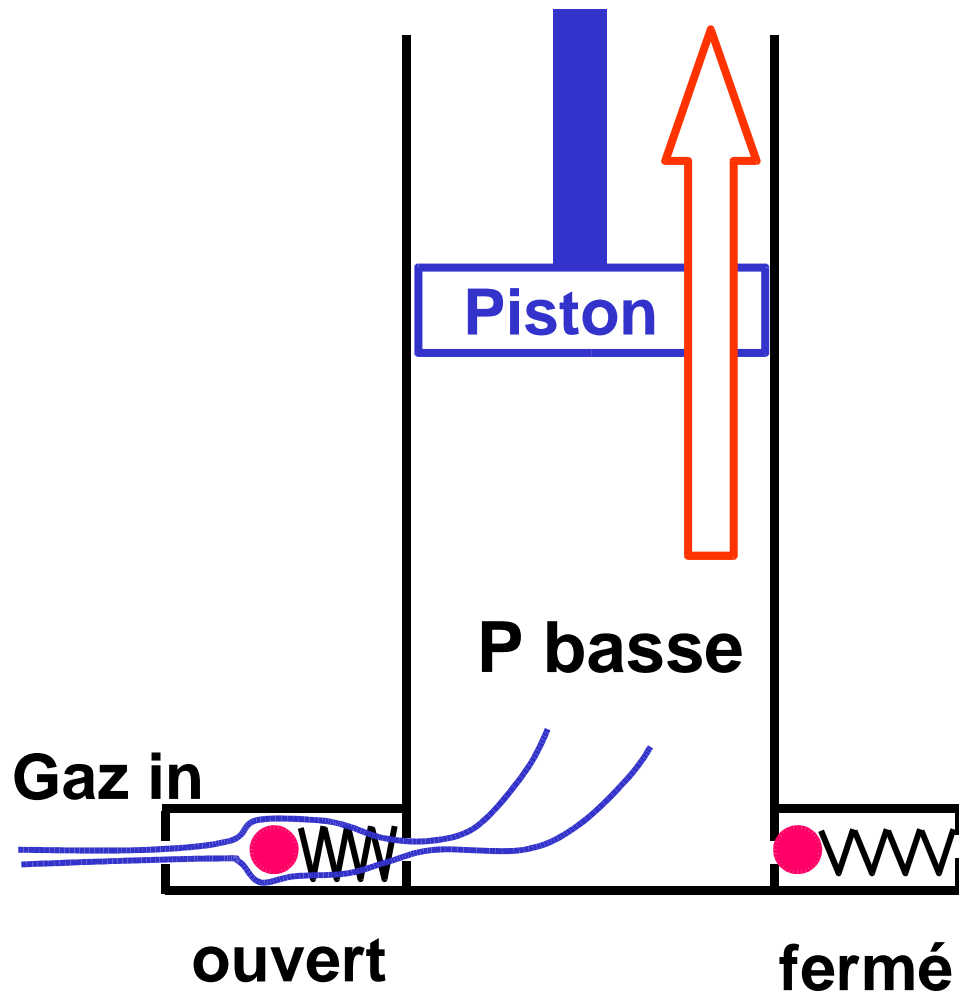
$$T_1 = (273 + 4) \text{ K (température d'un lac)}$$

$$T_2 = (273 + 20) \text{ K (température d'une maison)}$$

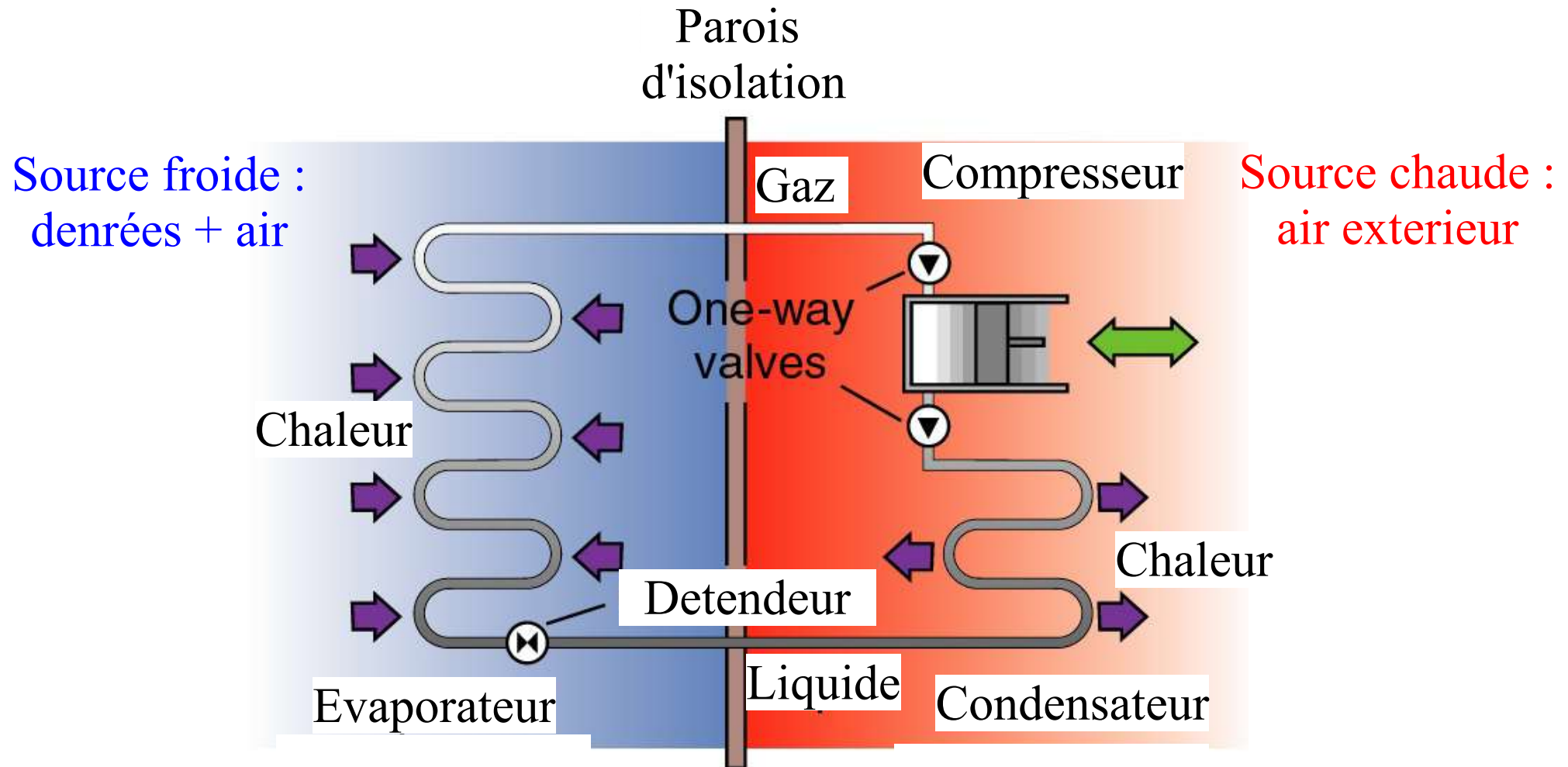
$$\eta_m = \frac{293}{16} \sim 18$$

Très efficace mais les installations ont un coût initial important

# Fonctionnement d'une pompe



# Refrigerateur : comment ça marche ?



*Systeme à condensation avec fluide caloporteur*



# Fluides caloporteurs

Caractéristiques d'un bon fluide réfrigérant :

- Points de fusion et ébullition bas
- Pas de toxicité, non inflammable, pas de réactivité



CFC : chlorofluorocarbones  
(exemple : dichlorodifluoromethane  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )

## Evolution historique :

-Amoniac

-CFC(Migdley, 1928)  
aussi connus comme *fréons*.

-HCFC(decompose plus vite)

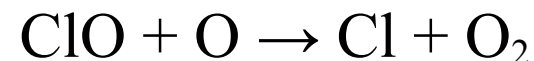
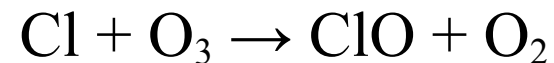
- nouvelles recherches...

## Le problème du CFC :

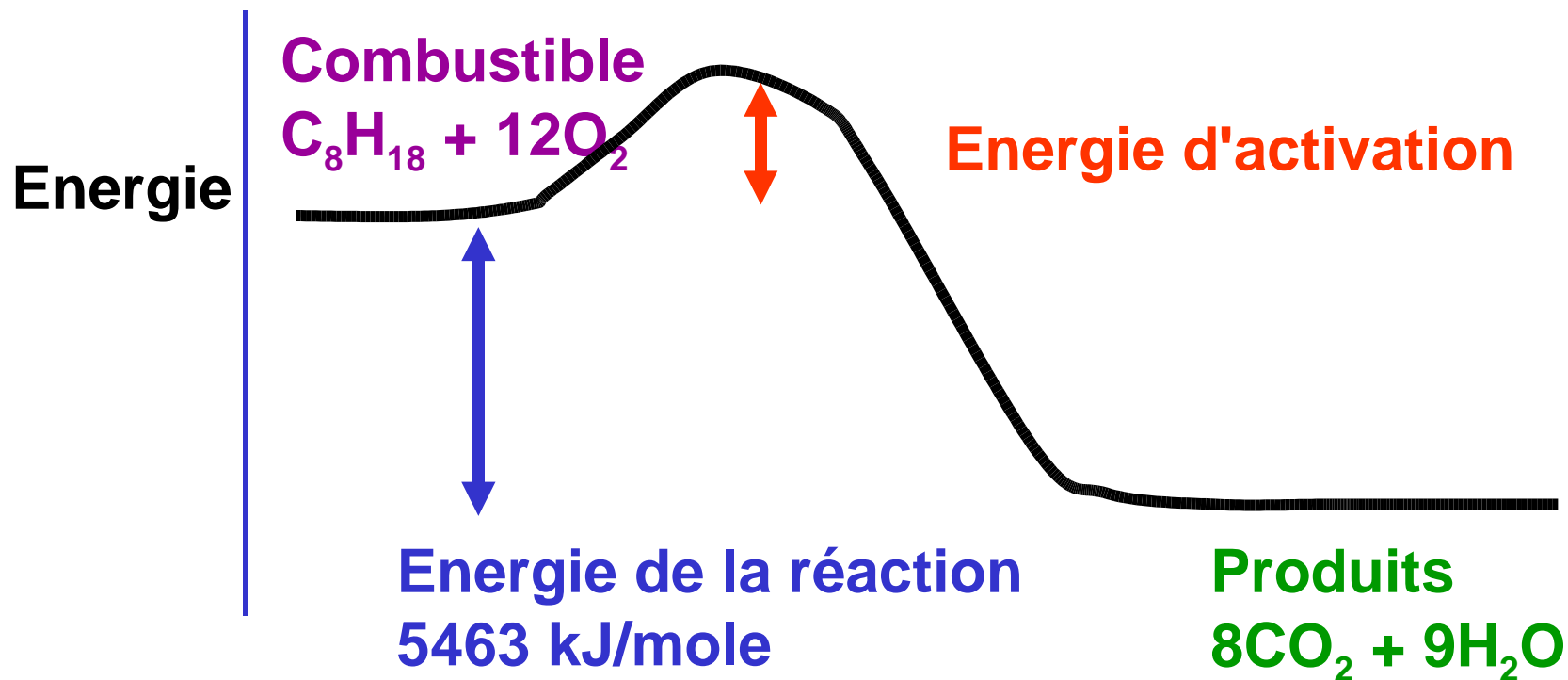
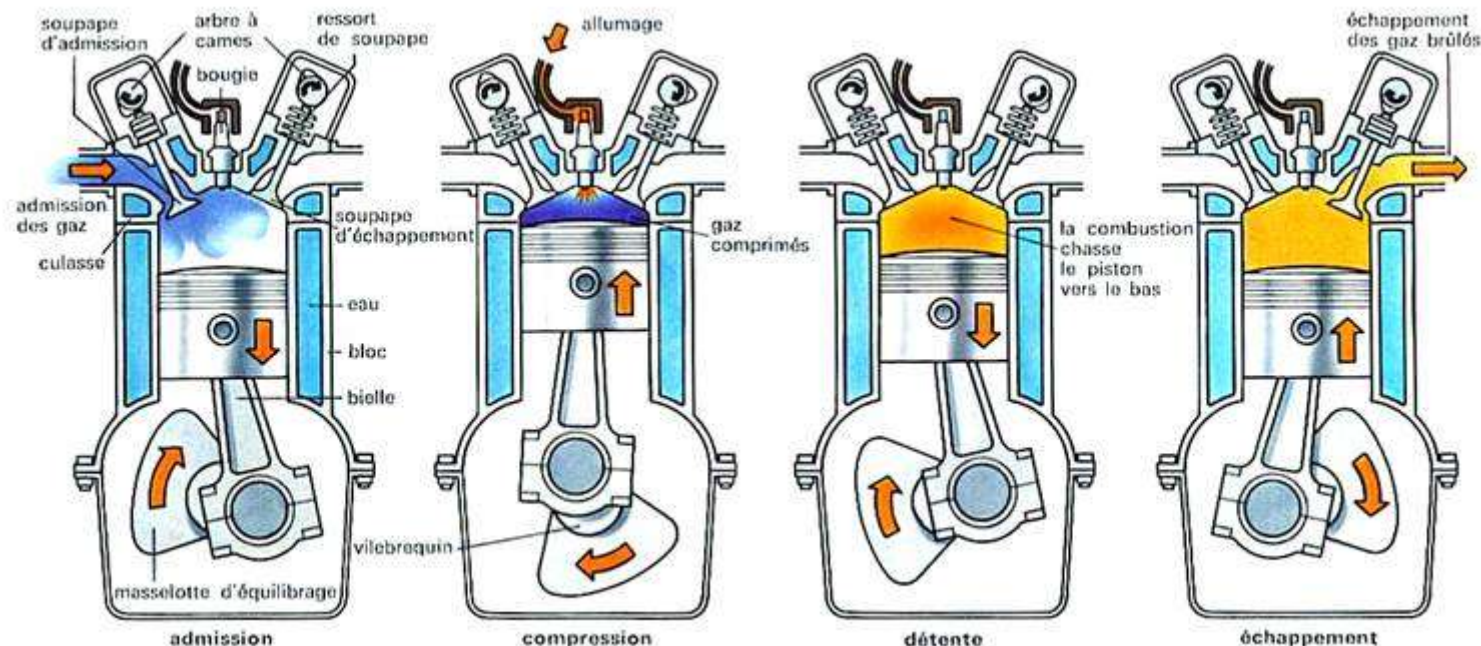
1) Peu réactif : il survit jusqu'à son arrivée à la stratosphère.

2) Décomposé par les UV

3) Réaction de destruction de l'ozone autocatalysée :



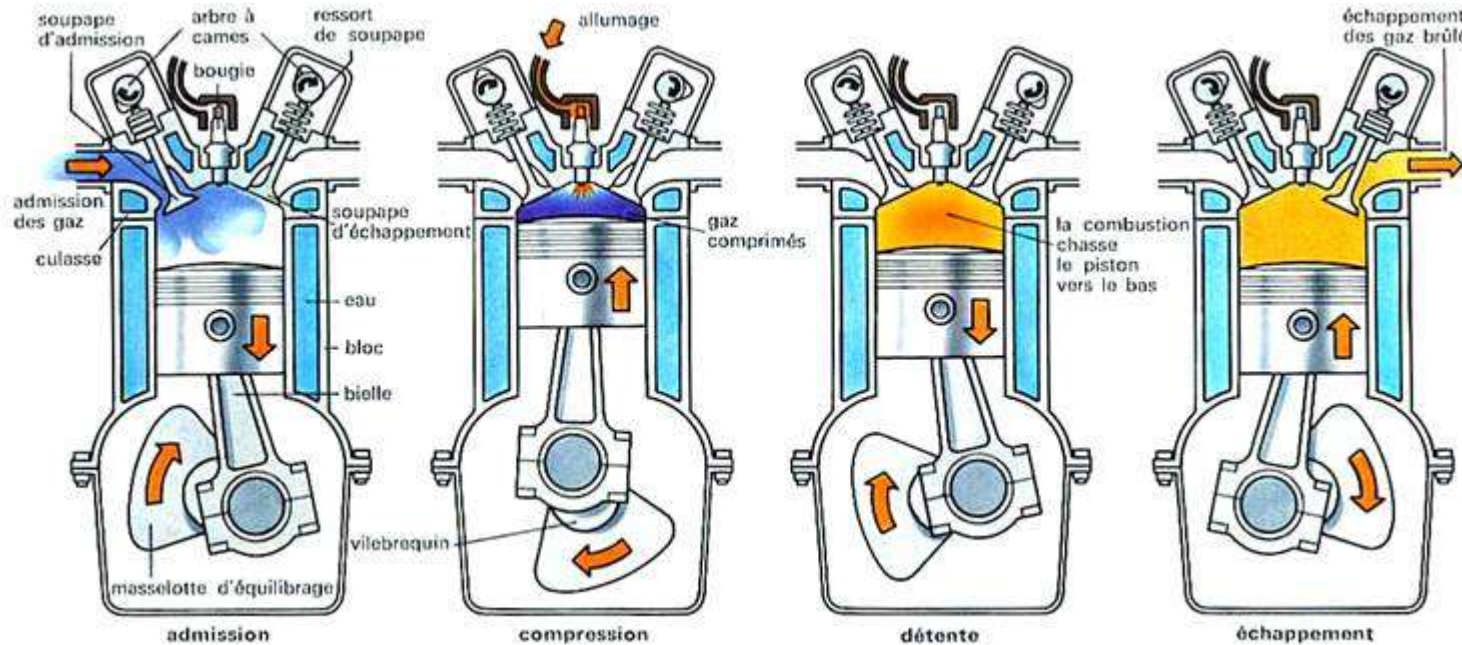
# Moteur 4-temps



# Moteur essence

$$\frac{\text{Orange Triangle}}{\text{Blue Triangle}} = 15$$

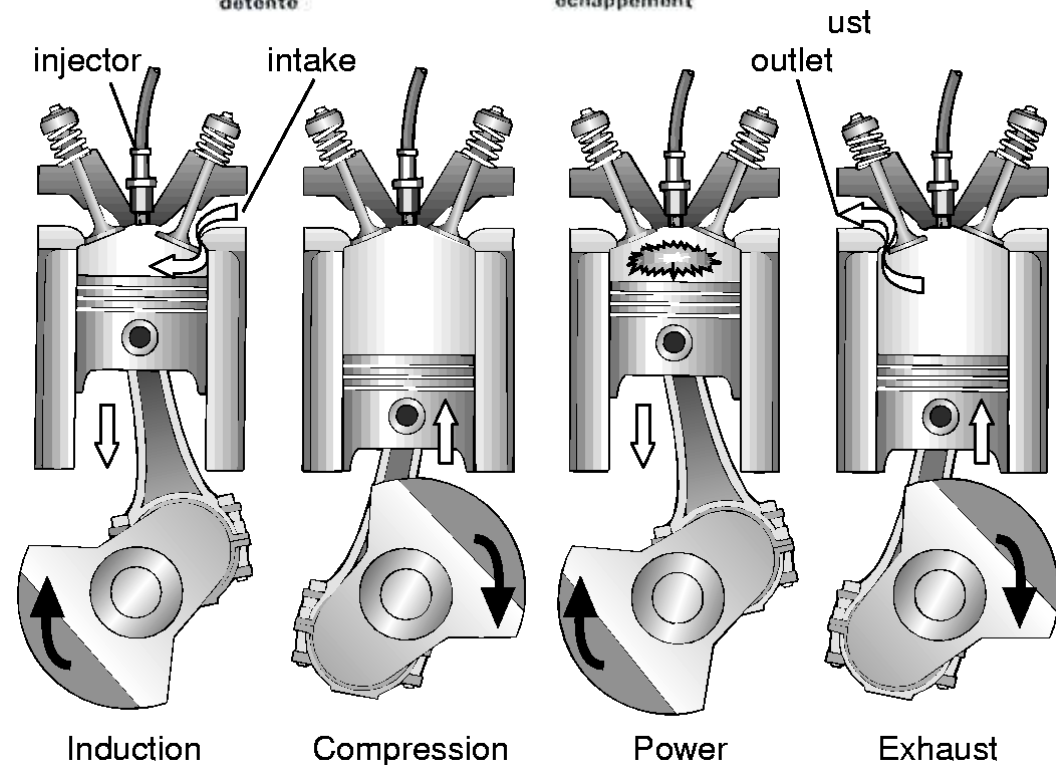
Rapport  
de compression



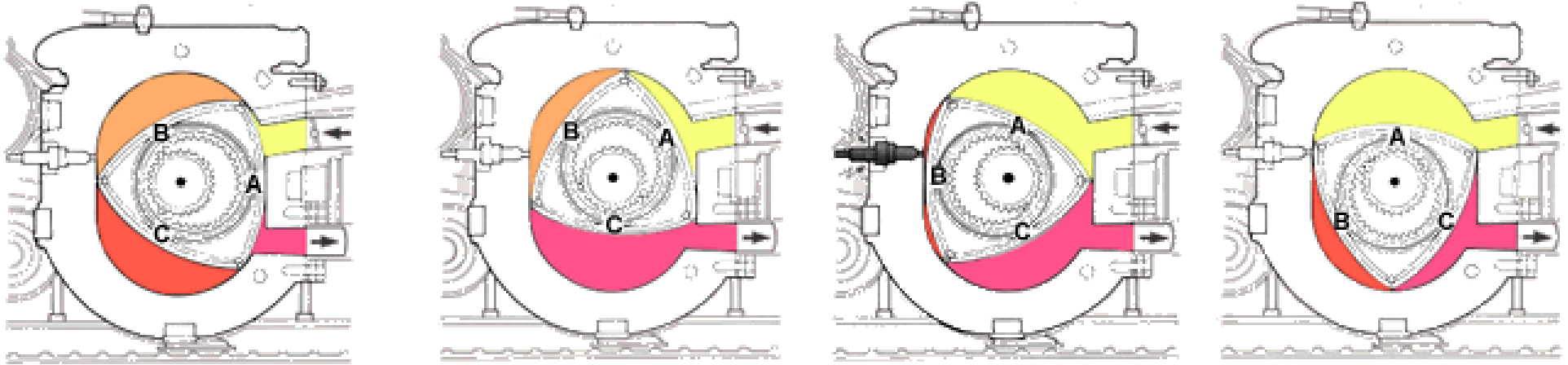
## Moteur Diesel

**Pas de bougie !!**

La combustion du carburant injecté dans l'air à haute pression est spontanée



# Moteur rotatif Wankel



Admission

Compression

Explosion

Echappement

- Transformation directe en mouvement rotatif : moins de pièces, plus léger, montée en régime plus rapide
- Désavantage majeure : plus de consommation.