

COURS THERMODYNAMIQUE
FILIÈRE : SMIA & SMP
SEMESTRE 1
FACULTÉ POLYDISCIPLINAIRE
LARACHE
ANNÉE UNIVERSITAIRE
2013/2014

PhD. A. OUADOUD

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	Définitions générales	4
2	Pression dans un fluide. Thermodynamique microscopique et facteur de Boltzmann	7
2.1	Pression dans un fluide. Statique des fluides	7
2.1.1	Définition de la pression et unités	7
2.1.2	Équation fondamentale de la statique des fluides	8
2.1.3	Équations de l'hydrostatique et du nivellement barométrique	9
2.1.4	Théorèmes de pascal et d'Archimède	9
2.2	Gaz parfaits. Théorie cinétique	10
2.2.1	Équation d'état des gaz parfaits	10
2.2.2	Théorie cinétique	10
2.3	Système thermodynamique à l'équilibre : Statistique de Boltzmann	11
2.3.1	Équation du nivellement barométrique	11
2.3.2	Loi de distribution de Boltzmann, à l'équilibre thermodynamique	12
3	Température. Équation d'état. Coefficients thermoélastiques. Gaz réels et parfaits.	13
3.1	Échelles thermométriques	13
3.1.1	Échelle centésimale (à deux points)	13
3.1.2	Échelle absolue (à un point fixe)	14
3.2	Équation d'état. Coefficients thermoélastiques	15
3.2.1	Équation d'état	15
3.2.2	Relation aux dérivées partielles	16
3.2.3	Coéfficients thermoélastiques	17
3.3	Gaz parfait	17
3.3.1	Équation d'état	17
3.3.2	Coefficients thermoélastiques	18

4	Le premier principe. Travail, chaleur, énergie interne U, enthalpie H	19
4.1	premier principe, Énergie interne	19
4.2	Expression des travaux échangés	21
4.3	Expression des chaleurs échangées	22
4.4	Expression des variations d'énergie interne et d'enthalpie . . .	23
4.5	Cas des gaz parfaits	23

Chapitre 1

Introduction

Alors qu'est ce que la thermodynamique ?

On peut dater les premiers développements de la thermodynamique des travaux de Carnot (1824) sur les machines thermiques, qui ont conduit par la suite aux énoncés des deux principes fondamentaux. La thermodynamique est donc dès le début l'expression de la confluence entre deux disciplines jusque là disjointes, à savoir la thermique et la mécanique.

Depuis, les applications de la thermodynamique se sont multipliées, de la mécanique à la chimie et à la biologie, en passant par l'électromagnétisme. Il ne s'agit pas à proprement parler d'une nouvelle science, mais bien plus d'un formalisme unificateur qui traite des transformations de l'énergie, sous toutes ses formes. L'histoire atteste d'ailleurs de cette position transversale : c'est ainsi que le premier principe de la thermodynamique fut énoncé presque simultanément par trois scientifiques, vers 1840 :

- Von Mayer, un médecin qui se fondait sur des observations physiologiques pour justifier de l'équivalence entre travail, chaleur et énergie chimique ;
- Joule, qui montra les équivalences entre énergie électrique et travail mécanique ;
- Carnot, qui avait exploré la transformation de chaleur en travail.

Le second principe de la thermodynamique, que Carnot énonça paradoxalement avant le premier (à une époque où la nature exacte de la chaleur n'était pas encore comprise) traite de l'évolution des systèmes, en introduit la notion essentielle d'entropie. Sa lecture dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles en fait l'un des outils essentiels de la

compréhension de l'évolution de l'univers et de la nature du temps : il est devenu l'une des bases de la réflexion philosophique moderne.

La conjonction des deux principes permet de définir de façon très rigoureuse des conditions d'équilibre d'un système, c'est à dire l'état vers lequel il évoluera en fonction des conditions extérieures qui lui sont imposées. La thermodynamique de l'équilibre est une discipline essentielle pour l'ingénieur, et a des applications dans tous les domaines industriels : toute installation industrielle produit ou consomme de l'énergie, et est le siège de phénomènes physico-chimiques qui évoluent vers un état d'équilibre qui peut être prédit par la thermodynamique.

Dans ce cours, nous ne traiterons que de la "thermodynamique de l'équilibre", que nous appliquerons plus particulièrement aux systèmes mécaniques et chimiques au sens large.

1.1 Définitions générales

1. Système

Tous les concepts de la thermodynamique s'appliquent à des systèmes matériels. Un système est un ensemble d'objets, défini par une enveloppe géométrique macroscopique (déformable ou non).

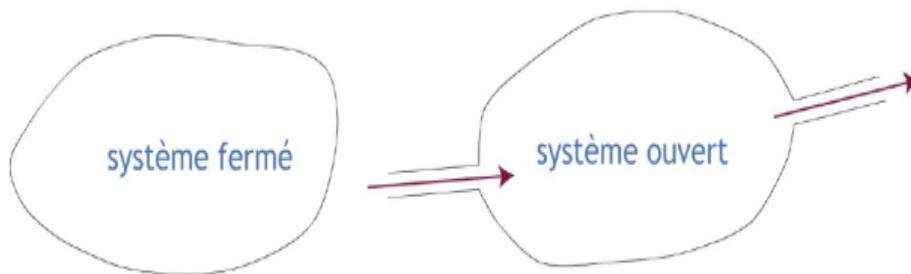


FIGURE 1.1 – Système fermé - système ouvert.

- Un système est dit **fermé** s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur ;
- Un système est **ouvert** s'il échange de la matière avec l'extérieur.

2. Variables d'état

Pour décrire un système, on réalise un certain nombre de mesures, qui se traduisent par des valeurs numériques caractéristiques : on parle de variables d'état.

Une variable d'état peut être locale (définie en chaque point du système) ou globale (définie pour l'ensemble du système).

- Variables **extensives** : elles ne peuvent être mesurées que globalement sur le système, et leur valeur est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système (masse, nombres de moles, volume) ;
- Variables **intensives** : elles peuvent être mesurées localement (en chaque point du système) et elles sont indépendantes de la taille du système (température, pression, composition chimique, masse volumique...).

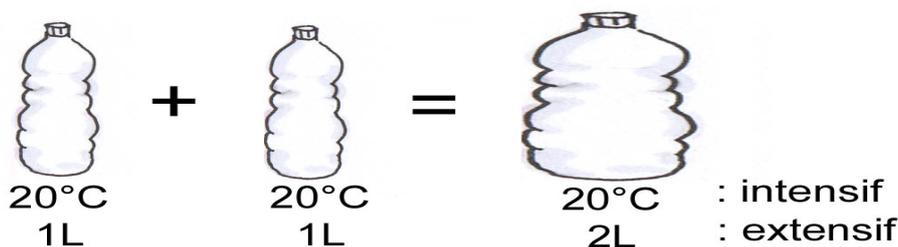


FIGURE 1.2 – Variables d'état.

3. Transformation

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état à un autre. Une transformation peut être décrite par une trajectoire dans l'espace des variables d'état, et par la vitesse à laquelle elle est décrite.

Une transformation élémentaire est une transformation infinitésimale (l'état final est infiniment proche de l'état initial).

On parle de transformation virtuelle lorsqu'on ne considère que la succession des états, sans prendre en compte la vitesse à laquelle la trajectoire est parcourue : une transformation virtuelle est décrite pas la seule trajectoire dans l'espace des variables d'état.

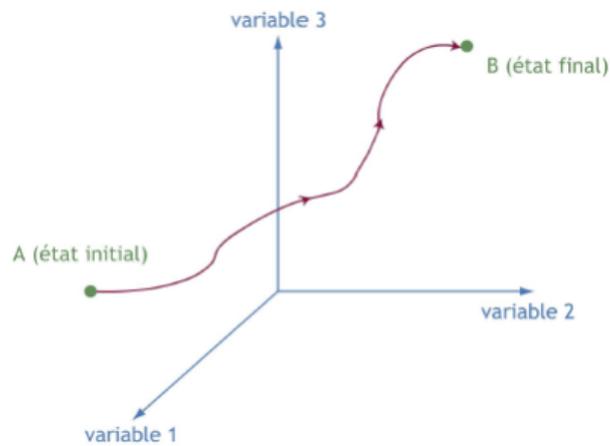


FIGURE 1.3 – Schématisation d'une transformation virtuelle.

4. Échanges d'énergie

Lors d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur :

- Énergie mécanique, par le travail des forces extérieures au système (forces appliquées par des éléments extérieurs au système sur des éléments du système.) Le travail de la pression extérieure (supposée homogène) sur les parois du système s'exprime par $\delta W = -P_{ext}dV$;
- Les échanges de chaleur avec l'extérieur, qui peuvent se faire par conduction, convection ou rayonnement. On compte positivement la chaleur reçue par le système.

Un système qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur est **isolé**.

Chapitre 2

Pression dans un fluide. Thermodynamique microscopique et facteur de Boltzmann

2.1 Pression dans un fluide. Statique des fluides

2.1.1 Définition de la pression et unités

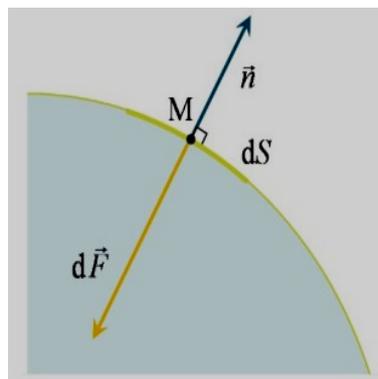


FIGURE 2.1 –

La force pressante $d\vec{f}$ exercée par un fluide en équilibre sur un élément de surface dS quelconque (de centre M) est normal à cet élément de surface et s'écrit sous la forme suivante : $d\vec{f} = p.d\vec{S}$ ($d\vec{S}$ vecteur surface de module dS , dirigé suivant la normale à l'élément de surface, vers l'extérieur); le

scalaire p s'appelle la pression (macroscopique) au point M du fluide :

$$p = \frac{d\vec{f}}{d\vec{S}} \quad (2.1)$$

et s'exprime en N/m^2 (ou pascal) dans le système S.I.

2.1.2 Équation fondamentale de la statique des fluides

Autour du point $M(x, y, z)$ du fluide ; l'élément de volume $dv = dx.dy.dz$ est soumis

– aux forces de pression $d\vec{f} = pd\vec{S}$

– aux forces autres que celles de pression, de la forme $d\vec{f}' = \rho\vec{g}.dv$

$d\vec{f}'$ est par exemple la force de pesanteur, alors ρ est la masse volumique du fluide et \vec{g} le champ de pesanteur ; mais on peut imaginer d'autres forces de champ.

la condition d'équilibre du fluide $d\vec{f} + d\vec{f}' = \vec{0}$ conduit à l'équation fondamentale, valable en tout point à l'intérieur du fluide en équilibre.

$$\overrightarrow{grad}p = \rho\vec{g} \quad (2.2)$$

La pression $p(x, y, z)$ en M obéit donc aux trois équations scalaires

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \rho g_x; \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \rho g_y; \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \rho g_z \quad (2.3)$$

où g_x, g_y, g_z sont les composantes du champ \vec{g} suivant les axes Ox, Oy, Oz .

– **Remarques**

1. Si le fluide est en équilibre relatif, la relation locale 2.2 reste vraie à condition d'ajouter au champ \vec{g} le champ d'accélération d'entraînement

$$\overrightarrow{grad}p = \rho(\vec{g} - \gamma_e)$$

2. Dans un fluide en équilibre, les surfaces isobares ($p = cte$) se confondent avec les surfaces équipotentiels (énergie potentielle = cte), d'après (2.2).

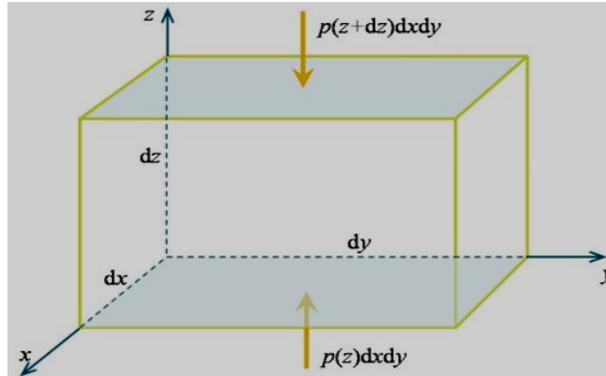


FIGURE 2.2 –

2.1.3 Équations de l'hydrostatique et du nivellement barométrique

Si l'on choisit l'axe Oz vertical ascendant ; les composantes du vecteur champ de pesanteur \vec{g} soit :

$$g_x = g_y = 0 \quad \text{et} \quad g_z = -g$$

la pression ne dépend que de la cote z : $\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho g$, donc

$$dp = -\rho g dz \quad (2.4)$$

Si le champ de pesanteur est uniforme (g indépendant de l'altitude z), on obtient par intégration :

- liquide incompressible ($\rho = cte$) "équation de l'hydrostatique"

$$p_1 - p_2 = \rho g (z_2 - z_1) \quad (2.5)$$

- gaz parfait isotherme de masse molaire M ($T = cte$) "équation du nivellement barométrique".

$$p_2 = p_1 \exp^{-\left(\frac{Mg}{RT}(z_2 - z_1)\right)} \quad (2.6)$$

Avec : R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 JK^{-1} mol^{-1}$)

2.1.4 Théorèmes de pascal et d'Archimède

L'équation de l'hydrostatique conduit à deux théorèmes importants :

- **Théorèmes de pascal** : Un liquide incompressible en équilibre transmet intégralement les pressions.

- **Théorème d'Archimède** : Tout solide immergé dans un système de fluides en équilibre subit une force égale et opposée au poids des fluides déplacés

2.2 Gaz parfaits. Théorie cinétique

2.2.1 Équation d'état des gaz parfaits

La pression p , la température T et le volume v de n moles d'un gaz dit parfait sont liés par l'équation d'état :

$$pv = nRT$$

où $R = 8,314J/K$ désigne la constante molaire des gaz parfaits. En particulier, on a $pv = cte$ au cours d'une transformation isotherme ($T = cte$).

2.2.2 Théorie cinétique

Un gaz est formé de particules (molécules) électriquement neutres, en mouvement incessant. Dans le cas d'un gaz parfait,

- les dimensions des molécules sont infiniment petites devant les distances intermoléculaires ;
- les molécules n'exercent entre elles aucune force en dehors des chocs : les forces intermoléculaires sont supposées nulles.

Alors, la pression du gaz est uniquement due aux chocs des molécules, de masse m , sur les parois. On démontre que la pression du gaz est liée au nombre n de molécules par unité de volume et à la vitesse quadratique moyenne u des molécules par la relation :

$$p = \frac{1}{3}nm u^2 \quad (2.7)$$

Si l'on considère une mole de gaz, la densité moléculaire sera

$$n = \frac{\text{nombre de molécules}}{\text{volume}} = \frac{\mathfrak{S}}{v}$$

(\mathfrak{S} = nombre d'Avogadro = nombres de molécules dans 1 mole = 6.10^{23}). On en déduit

$$pv = \frac{1}{3}\mathfrak{S}m u^2$$

or, $m\mathfrak{S} = M$ = masse molaire du gaz, donc $pv = \frac{1}{3}M u^2$. Introduisons l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules du gaz :

$$E_c = \frac{1}{2}Mu^2 \text{ il vient } pv = \frac{2}{3}E_c$$

En comparant avec l'équation d'état du gaz, on obtient l'énergie cinétique d'une mole :

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

donc celle d'une molécule : $e_c = \frac{3RT}{2\mathfrak{S}} = \frac{3}{2}kT$, k étant la constante de Boltzmann ($k = \frac{R}{\mathfrak{S}}$). Ainsi l'énergie cinétique des molécules d'un gaz parfait (donc u) ne dépend que de la température du gaz.

– **Remarques**

1. Souvent, les gaz réels obéissent à l'équation d'état de van der Waals

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) - nRT = 0$$

qui introduit, par rapport à l'équation $pv - nRT = 0$ du gaz parfait, deux termes

- l'un, $\frac{a}{v^2}$, homogène à une pression, qui tient compte des forces intermoléculaires ;
 - l'autre, b , homogène à un volume, qui tient compte du volume propre des molécules.
2. La pression macroscopique du gaz parfait se confond avec sa pression cinétique : $p = \frac{1}{3}nmv^2$
ou

$$p = knT \tag{2.8}$$

tandis que pour un fluide réel la pression macroscopique totale est la somme de deux termes

- la pression cinétique due à l'agitation thermique,
- la pression moléculaire due aux forces intermoléculaires.

2.3 Système thermodynamique à l'équilibre : Statistique de Boltzmann

2.3.1 Équation du nivellement barométrique

L'équation (2.6) du nivellement barométrique s'écrit, d'après (2.8), à $T = cte$

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)$$

où $n(z)$ et $n(0)$ sont les densités particulières aux altitudes respectivement z et 0.

Si on introduit la constante de Boltzmann $k = \frac{R}{\mathfrak{S}}$ et l'énergie potentielle des molécules $W = mgz$, on a :

$$\frac{M}{R} = \frac{m\mathfrak{S}}{k\mathfrak{S}} = \frac{m}{k}$$

donc

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = n(0) \exp\left(\frac{-W}{kT}\right) \quad (2.9)$$

2.3.2 Loi de distribution de Boltzmann, à l'équilibre thermodynamique

L'équation (2.9), qui montre que la densité moléculaire des particules d'énergie W est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$, est un cas particulier de la loi de distribution de Boltzmann.

pour un système thermodynamique, à température fixée, dont les constituants sont indépendants et discernables, sur une population de N particules.

– le nombre N_i de particules qui possèdent le niveau d'énergie W_i est $N_i = \lambda \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)$, (on peut calculer la cte λ a partir de l'équation de normalisation : $N = \sum_i N_i$).

– la probabilité d'occupation de l'état d'énergie W_i est donc

$$p(W_i) = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)}$$

N.B. La loi de distribution de Boltzmann écrite ci-dessus pour les niveaux d'énergie discrets peut être généralisée à des niveaux d'énergie continus.

Chapitre 3

Température. Équation d'état. Coefficients thermoélastiques. Gaz réels et parfaits.

3.1 Échelles thermométriques

Nous admettons que la température est une mesure macroscopique du degré d'agitation microscopique des particules du système : plus la température est élevée, plus l'agitation microscopique des particules est intense.

- Considérons un système caractérisé par deux variables indépendantes, x et y , par exemple. Lorsque les valeurs de x et y demeurent constantes, tant que le milieu extérieur n'est pas modifié, on dit que le système est en équilibre thermique. On affecte alors au système la température θ , qui dépend évidemment du couple de variable x, y .

- Un thermomètre est un système où l'on maintient constante l'une des variables (y par exemple) ; on amène le thermomètre en équilibre thermique avec le système dont on cherche la température θ . La température d'équilibre θ ne dépend que de la variable thermométrique x (qui peut être le volume d'un fluide, la pression d'un fluide, la résistance d'un fil...). La relation $\theta(x)$ définit l'échelle des températures.

3.1.1 Échelle centésimale (à deux points)

L'échelle centésimale linéaire est définie par la fonction thermométrique

$$\theta = ax + b \tag{3.1}$$

où a et b sont déterminés par deux points fixes choisis arbitrairement ; on affecte :

- La température 0, lorsque le thermomètre est dans la glace fondante, saturée d'air, sous la pression atmosphérique normale ;
- La température 100, lorsque le thermomètre est dans la vapeur d'eau bouillante, sous la pression atmosphérique normale.

Si l'on désigne par x , x_0 et x_{100} les valeurs de la variable thermométrique, respectivement aux températures θ , 0 et 100, la relation (3.1) s'écrit :

$$0 = ax_0 + b \quad ; \quad 100 = ax_{100} + b$$

On en déduit $a = \frac{100}{x_{100} - x_0}$ et $b = -\frac{100x_0}{x_{100} - x_0}$, soit, en portant dans la relation (3.1),

$$\theta = 100 \left(\frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} \right)$$

Inversement, la grandeur x est une fonction linéaire de la température θ :

$$x = x_0(1 + K\theta) \quad \text{avec} \quad K = \frac{x_{100} - x_0}{100x_0} = -\frac{1}{b}$$

• Notons que les thermomètres utilisant l'échelle centésimale ne peuvent pas mesurer mais seulement repérer la température θ (à cause du choix arbitraire des températures 0 et 100).

3.1.2 Échelle absolue (à un point fixe)

- Considérons un thermomètre à gaz ;
- à pression constante ($p = p_0$), le volume v est fonction linéaire de θ :

$$v = v_0(1 + \alpha\theta) \tag{3.2}$$

- à volume constante ($v = v_0$), la pression p est fonction linéaire de θ :

$$p = p_0(1 + \beta\theta) \tag{3.3}$$

L'expérience montre que, lorsque la pression initiale p_0 du gaz est très faible (le gaz se comporte comme un gaz parfait), tous les thermomètres à gaz définissent la même échelle de température θ , appelée alors température Celsius ou légale, quelle que soit la nature du gaz de remplissage ; si $p_0 \rightarrow 0$, les coefficients α et β tendent vers la valeur commune :

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,15}$$

- En désignant par x la variable thermométrique, les relations (3.2) et (3.3) s'écrivent plus généralement

$$\lim_{p_0 \rightarrow 0} x = x_0 \left(1 + \frac{\theta}{273,15} \right)$$

posons $T_{(K)} = \theta_{(^\circ C)} + 273,15$ = température absolue ;

il vient $\lim_{p_0 \rightarrow 0} x = x_0 \left(\frac{T}{273,15} \right)$, soit $T = 273,15 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \left(\frac{x}{x_0} \right)$

Considérons alors la fonction thermométrique à un point fixe $T = Ax$, où le coefficient A est défini en attribuant arbitrairement la température $T = 273,16K$ (ou $\theta = 0,01^\circ C$) au point triple de l'eau. Si l'on désigne par x_t , la valeur thermométrique au point triple de l'eau, la fonction thermométrique s'écrit :

$$T = 273,16 \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{x}{x_t} \right)$$

par exemple dans le cas d'un thermomètre à volume constant :

$$T = 273,16 \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_t} \right)$$

Ces relations montrent que $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pv}{T} \right) = cte$; cette constante est indépendante de la nature du gaz.

- Notons que l'échelle absolue ainsi définie coïncide parfaitement avec l'échelle thermodynamique définie à partir du cycle de Carnot : la température T est une grandeur mesurable.

3.2 Équation d'état. Coefficients thermoélastiques

3.2.1 Équation d'état

Un système à l'équilibre est caractérisé par les valeurs des variables indépendantes x et y . La température T du système étant fonction de x et y , il existe une relation entre les trois variables x , y et T :

$$f(x, y, T) = 0$$

Cette équation caractéristique du système permet de déterminer une des grandeurs x , y ou T , si l'on connaît les deux autres. Notons que l'on peut choisir comme variables indépendantes aussi bien le couple (x, y) que le couple

(x, T) ou (y, T) .

Exemples :

- l'équation d'état d'un fluide de masse donnée lie la pression p , le volume v et la température absolue T du fluide :

$$f(p, v, T) = 0$$

- l'équation d'état d'un fil tendu lie sa tension F , sa longueur l et sa température T :

$$f(F, l, T) = 0$$

3.2.2 Relation aux dérivées partielles

Nous noterons $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T$ la dérivée partielle de x par rapport à la variable y , à température T constante.

Considérons l'équation d'état d'un système : $f(x, y, T) = 0$;

- si l'on choisit les variables indépendantes y et T , la variation de x s'écrit :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T dy + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y dT \quad (3.4)$$

- si l'on choisit les variables indépendantes x et T , la variation de y s'écrit :

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T dx + \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x dT \quad (3.5)$$

Or, la relation (3.4) s'écrit

$$dy = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T} dx - \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T} dT \quad (3.6)$$

en comparant les relations (3.5) et (3.6), on obtient les relations générales :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T = 1 \quad (3.7)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (3.8)$$

En prenant les rôles des variables x , y et T , on obtient des relations analogues.

3.2.3 Coefficients thermoélastiques

• A partir de l'équation d'état $f(p, v, T)$ d'un fluide, on peut prévoir ses propriétés thermoélastiques en déterminant ses coefficients thermoélastiques positifs α , β et χ :

- le coefficient d'augmentation de volume (dilatation) à pression constante (isobare), défini par la relation (3.9), est

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (3.9)$$

- le coefficient d'augmentation de pression à volume constant (isochore), défini par la relation (3.10), est

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (3.10)$$

- le coefficient de compressibilité à température constante (isotherme), défini comme la variation relative du volume du fluide pour une variation de pression égale à l'unité, est

$$\chi = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (3.11)$$

Or, la relation (3.8) s'écrit dans le cas d'un fluide

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = -1$$

on en déduit la relation générale entre les coefficients thermoélastiques :

$$\frac{\chi\beta}{\alpha} = \frac{1}{p}$$

• Les coefficients α , β peuvent être déterminés graphiquement à l'aide des isothermes d'Amagat d'équation $pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$. Dans le cas de pression inférieures à 2 atmosphères, les isothermes ont pour équation $pv = A + Bp$ et sont représentées par une droite de pente B dans le diagramme d'Amagat (pv, p) .

3.3 Gaz parfait

3.3.1 Équation d'état

On a vu, au paragraphe (3.1.2), que pour un gaz réel, on a

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pv}{T} \right) = cte$$

Un gaz est parfait s'il obéit rigoureusement aux lois limites des gaz réels : donc pour un gaz parfait, quels que soient p et T , on aura

$$\frac{pv}{T} = cte$$

la constante est désignée par R pour 1 mole (1 mole = \mathfrak{N} molécules = 6.10^{23} molécules). L'équation d'état d'une mole de gaz parfait s'écrit donc : $\frac{pv}{T} = R$ ou $pv - RT = 0$ et $pv - nRT = 0$ pour n moles.

3.3.2 Coefficients thermoélastiques

D'après l'équation d'état d'un fluide, on obtient

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{1}{p}$$

Chapitre 4

Le premier principe. Travail, chaleur, énergie interne U , enthalpie H

4.1 premier principe, Énergie interne

• Au cours d'une transformation élémentaire, un système échange avec le milieu extérieur

- un travail δW ,
- une quantité de chaleur δQ .

L'énergie interne de ce système subit alors une variation :

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

Le premier principe de la thermodynamique postule que la somme $\delta W + \delta Q = dU$ est une différentielle totale exacte, alors que δW et δQ séparément ne sont pas en général des différentielles totales.

Remarques : On compte POSITIVEMENT le travail et la chaleur REÇUS par le système, et NÉGATIVEMENT le travail et la chaleur FOURNIS par le système au milieu extérieur.

• Considérons une transformation ouverte (non cyclique) faisant passer le système de l'état initial 1 à l'état final 2, par plusieurs chemins possibles $1A2$, $1B2$, $1C2$. Alors que les travaux (W_A, W_B, W_C) et les quantités de chaleur (Q_A, Q_B, Q_C) échangés avec le milieu extérieur dépendent du "chemin suivi", leur somme, qui mesure la variation d'énergie interne du système, est

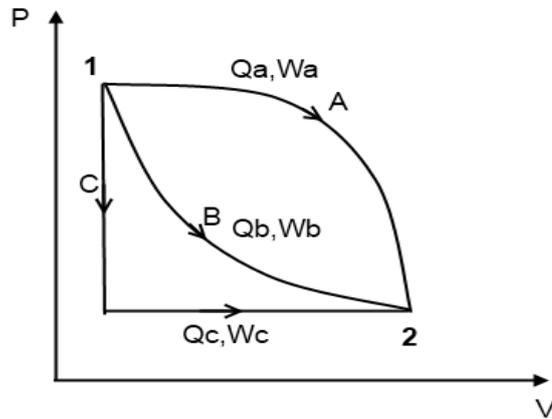


FIGURE 4.1 –

indépendante du chemin suivi et ne dépend que des états 1 et 2 :

$$U_2 - U_1 = W_A + Q_A = W_B + Q_B = W_C + Q_C$$

plus généralement, on a

$$\underbrace{U_2 - U_1}_* = \underbrace{W_{1,2} + Q_{1,2}}_{**}$$

* : Indépendant des états intermédiaires

** : Dépendent des états intermédiaires.

Cas particuliers

- a) Dans une transformation cyclique de l'équivalence, l'état initial 1 coïncide avec l'état final 2 ($U_1 = U_2$); on a donc $(W + Q)_{cycle} = 0$. cette relation traduit le principe de l'équivalence entre travail et chaleur au cours d'un cycle ($|W| = |Q|$).
- b) Dans un système isolé (le système n'échange rien avec le milieu extérieur), $W = 0$ et $Q = 0$; on a donc $U_1 = U_2$; l'énergie interne ne varie pas.
- c) pour un système qui fournit du travail, sans recevoir de chaleur, on a $W < 0$ et $Q = 0$; soit $U_2 - U_1 < 0$: il y a donc diminution de l'énergie interne du système, jusqu'au moment où ses réserves d'énergie s'épuisent ; le système ne pourra donc pas fournir indéfiniment du travail.

LE PREMIER PRINCIPE S'OPPOSE AU MOUVEMENT PERPETUEL.

4.2 Expression des travaux échangés

- a) Dans le cas général (transformation irréversible ou réversible), le travail élémentaire de forces de pression, reçu par le gaz est :

$$\delta W = -p_e dv$$

dv étant la variation de volume et p_e la pression extérieure.

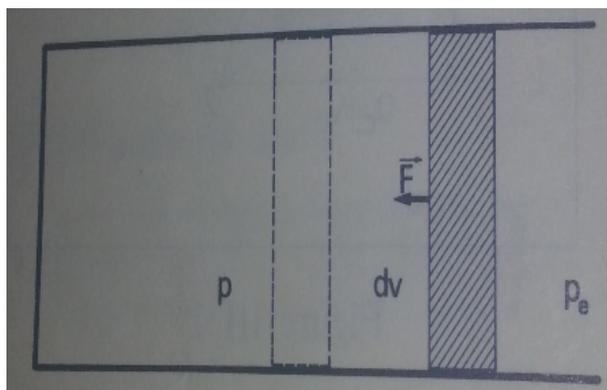


FIGURE 4.2 –

- b) Dans le cas d'une transformation réversible (suite d'états d'équilibre, absence de frottements et d'inélasticité), la pression du système est $p = p_e$.
Le travail échangé devient donc

$$\delta W = -p dv$$

Le travail total des forces de pression est donc

$$W = \int_1^2 -p dv$$

Ce travail est mesuré par l'aire hachurée sur le diagramme (p,v).

Cas particuliers

- a) Dans une transformation isochore (le volume est constant), $W = 0$
- b) Dans une transformation isobare (la pression est constante), $W = -p(v_2 - v_1)$.

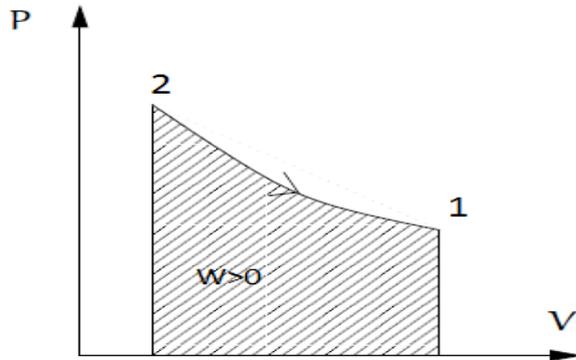


FIGURE 4.3 –

4.3 Expression des chaleurs échangées

- Dans le cas général, on a $\delta Q = dU - \delta W$.
- pour une transformation réversible,

$$\delta Q = C_v dT + l dv = C_p dT + h dp = \lambda dv + \mu dp$$

Avec :

l : chaleur de dilatation à $T = cte$;

h : chaleur de compression à $T = cte$

Cas particuliers

- a) Dans une transformation isochore ($dv = 0$), $\delta Q_v = C_v dT$, d'où

$$C_v = \left[\frac{\delta Q}{dT} \right]_v$$

C_v étant la capacité calorifique à volume constant.

- b) Dans une transformation isobare ($dp=0$), $\delta Q_p = C_p dT$, d'où

$$C_p = \left[\frac{\delta Q}{dT} \right]_p$$

C_p étant la capacité calorifique à pression constante.

- c) Dans une transformation adiabatique $\delta Q = 0$.

4.4 Expression des variations d'énergie interne et d'enthalpie

Si le système ne reçoit que des forces de pression ($\delta W = -pdv$), on a

$$dU = \delta Q + \delta W = C_v dT + (l - p)dv \quad (4.1)$$

$$dH = d(U + pv) = \delta Q + vdp = C_p dT + (h + v)dp \quad (4.2)$$

dU et dH sont les différentielles totales exactes : c'est l'aspect mathématique du 1^{er} principe.

4.5 Cas des gaz parfaits

- Définition : un gaz parfait est un gaz qui obéit
 - à la 1^{ère} loi de joule : l'énergie interne n'est fonction que de la température, $U = U(T)$, donc

$$\frac{\partial U}{\partial p} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial U}{\partial v} = l - p = 0$$

soit $l = p$, d'où

$$dU = C_v dT$$

d'après la relation (4.1) ;

- à la 2^e loi de joule : l'enthalpie n'est fonction que de la température, $H = H(T)$, donc

$$\frac{\partial H}{\partial v} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial H}{\partial p} = h + v = 0,$$

soit $h = -v$, d'où

$$dH = C_p dT$$

d'après la relation (4.2).

- Capacité calorifique

On établit, à partir de la relation $l = p$, la relation de Mayer entre les capacités calorifiques C_p et C_v de n moles de gaz parfait :

$$C_p - C_v = nR$$

En introduisant le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, la relation de Mayer s'écrit

$$C_v(\gamma - 1) = nR,$$

d'où

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

Les capacités calorifiques molaires ($n = 1$) sont donc $\frac{R}{\gamma - 1}$ et $\frac{\gamma R}{\gamma - 1}$.

• Transformations particulières

– Transformation isotherme ($T = cte$) :

$$pv = cte, \quad U_2 - U_1 = 0 \quad \text{et} \quad W = -Q = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = p_1 v_1 \ln \frac{v_1}{v_2}.$$

– Transformation isochore ($v = cte$) :

$$W = 0 \quad \text{et} \quad U_2 - U_1 = Q_v = \int_1^2 C_v dT$$

la chaleur échangée à volume constant est indépendante des états intermédiaires, et elle est mesurée par la variation d'énergie interne.

– Transformation adiabatique réversible : si

$$\gamma = cte, \quad \text{on a} \quad pv^\gamma = cte \quad \text{ou} \quad Tv^{\gamma-1} = cte \quad \text{ou} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = cte$$

$$Q = 0 \quad \text{et} \quad U_2 - U_1 = W_a = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{\gamma - 1} = C_v(T_2 - T_1)$$

le travail adiabatique est indépendant des états intermédiaires.

– Transformation isobare ($p = cte$) :

$$H_2 - H_1 = Q_p = \int_1^2 C_p dT$$

la chaleur échangée à pression constante est indépendante des états intermédiaires et elle est mesurée par la variation d'enthalpie.

Remarques

1. Si c_v et c_p représentent les chaleurs massiques d'un gaz, les capacités calorifiques de ce gaz de masse m sont :

$$C_v = mc_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = mc_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

le nombre de moles du gaz étant $n = \frac{m}{M}$ (M =masse molaire du gaz).

2. Les relations que l'on vient d'obtenir pour les transformations

– adiabatique : $\Delta U = W_a$

– isochore : $\Delta U = Q_v$

– isobare : $\Delta H = Q_p$

On été établies indépendamment des hypothèses du gaz parfait, et sont donc valables pour n'importe quel système qui ne reçoit du travail que des forces de pression.