

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université de Saida Dr. Moulay Tahar
Faculté des sciences
Département de physique



2ème année Licence
Spécialité : Physique
Polycopié de la matière

THERMODYNAMIQUE

Cours et exercices corrigés
Dr. BENHALIMA Nadia

Maître de conférences « A »



2020-2021



*A la mémoire de mon Professeur
Mr. MEGHARBI Abderrahmane
Allah Yerhamo*



Avant-propos

Ce polycopié de thermodynamique, est destiné aux étudiants de la 2ème année licence de physique

Le manuscrit est constitué de cours avec exercices corrigés. Il est conforme aux programmes de thermodynamique agréé par le ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Son contenu résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart sont cités dans les références bibliographiques.

Table des matières

Chapitre I: Rappel des notions de base de la thermodynamique

I.1. Différentes échelles d'approche	1
I.1.1. Échelle macroscopique	1
I.1.2. Échelle mésoscopique	1
I.1.3. Échelle microscopique	1
I.2. Système thermodynamique	1
I.3. Grandeurs d'état	2
I.3.1. Variables d'état	3
I.3.2. Grandeurs d'état extensives et intensives	5
I.3.3. Fonction d'état	5
I.4. Phases solide, liquide et gazeuse	6
I.5. Équilibre thermodynamique	6
I.6. Parois	8
I.7. Principe Zéro de la thermodynamique	8
I.8. Transformations	8
I.8.1. Transformation réversible	10
I.8.2. Transformation irréversible	10
I.8.3. Transformations ouvertes	10
I.8.4. Transformations fermées et Transformation Cycliques	10
I.8.5. Transformation quasi-statique	11
I.9. Convention de signe	11
I.10. Travail	11
I.10.1. Travail lors d'une transformation réversible	12
I.10.2. Travail lors d'une transformation irréversible	12
I.10.3. Travail d'une transformation isotherme	12
I.10.4. Travail d'une transformation isobare	14
I.10.5. Travail d'une transformation isochore	15
I.10.6. Exercices corrigés	15

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

II.1. Chaleur	22
II.1.1. Transferts thermiques	23
II.1.2. Conduction thermique	23
II.1.3. Convection thermique	25
II.1.4. Rayonnement	25

II.2.1.Sources de chaleur	26
II.2.2.Convention de signe	26
II.2.3.Changement d'état de la matière	26
II.2.4.Chauffage d'un corps pur	27
II.2.5.Mélange des corps purs	27
II.2.6.Calorimétrie	28
II.1.7. Exercices corrigés	29
II.3.Premier principe de la thermodynamique	32
II.3.1.Enthalpie H	34
II.4.Application du premier principe aux gaz parfaits	35
II.4.1.Première loi de Joule	35
II.4.2.Deuxième loi de Joule	35
II.4.3. Relation entre Q_P et Q_V	35
II.4.4.Relation entre C_P et C_V (relation de Mayer)	35
II.5.Transformation des gaz parfaits	36
II.5.1.Transformation isobare réversible	36
II.5.2.Transformation isochore réversible	36
II.5.3.Transformation isotherme réversible	37
II.5.4.Transformation adiabatique réversible	38
II.5.5.Transformation polytropicque	43
II. 4.6. Exercices corrigés	44
Chapitre III: Machines et deuxième principe de la thermodynamique	
III.1.Second principe de la thermodynamique	52
III.1.1. Quelques énoncés historiques	52
III.1.2. Cycle de Carnot 1824	52
III.1.3.Cycle de Lenoir 1860	57
III.1.4.Cycle de Beau de Rochas 1862 ou d'Otto 1878 (Moteur à Essence)	59
III.1.5.Cycle de Diesel 1892	61
III.1.6.Cycle d'Ericsson 1833	64
III. 1.7. Exercices corrigés	64
III.2.Théorème de Carnot	73
III.2.1.Machines thermodynamiques et dynamo-thermiques	73
III.2.2.Classification des machines thermiques	74
III.2.3.Rendement des moteurs thermiques	75
III.2.4.Coefficient d'efficacité frigorifique	76
III.2.5.Coefficient de performance des pompes à chaleur	77
III.2.6.Inégalité de Clausius	78
III.3.Fonction entropie	78
III.3.1.Transformation cycle réversible	79
III.3.2.Transformation cyclique irréversible	79
III.3.3.Transformation non cyclique irréversible	79
III.3.4.Définition	80

III.3.5. Propriétés de la fonction entropie	80
III.3.6. Calcul de la variation d'entropie	80
III.3.7. Transformation réversible isotherme	80
III.3.8. Transformation réversible isobare	81
III.3.9. Transformation réversible isochore	81
III.3.10. Transformation réversible adiabatique	81
III.3.11. Variation d'entropie lors d'un changement d'état	81
III.3.12. Transformation irréversible isotherme	82
III.4.1. Variation d'entropie d'un gaz parfait	82
III.4.2. Variation d'entropie en fonction de T et V	82
III.4.3. Variation d'entropie en fonction de T et P	83
III.4.4. Variation d'entropie en fonction de V et P	83
III.5. Exercices corrigés	84
III.6. Notion d'entropie créée	86
III.6.1. Transformation réversible	86
III.6.2. Transformation irréversible	86
III.7. Troisième principe de la thermodynamique	86
III.8. Exercices corrigés	87
Chapitre IV : Fonctions et potentiels thermodynamiques	
IV.1. Coefficients calorimétriques d'un fluide	90
IV.1.1. Variables T et V	90
IV.1.2. Variables T et P	91
IV.1.3. Variables P et V	92
IV.1.4. Coefficients thermo-élastiques	92
IV.1.5. Exercices corrigés	92
IV. 2. Fonctions thermodynamiques	98
IV.2.1. Énergie interne U	98
IV.2.2. Enthalpie H	98
IV.2.3. Énergie libre F	98
IV.2.4. Enthalpie libre G	99
IV.2.5. Relations de Maxwell	99
IV.2.6. Relations Helmholtz	100
IV.2.7. Relations de Clapeyron	101
IV.2.8. Relation de Mayer	101
IV.2.9. Potentiels Thermodynamique	101
IV.2.10. Equation de Gibbs – Duhem	104
VI.2.11. Equations d'Euler et de Gibbs-Duhem	104
IV.2.12. Relation entre les fonctions thermodynamiques	106
IV.2.13. Exercices corrigés	106
Chapitre V : Théorie Cinétique Des Gaz	
V.1. Gaz parfait	116
V.1.1. Hypothèse du gaz parfait monoatomique	116
V.1.2. Pression cinétique	117
V.1. 3. Température cinétique	119

V.1. 4. Vitesse quadratique moyenne	120
V.1. 5. Énergie interne d'un gaz parfait	121
V.1.6. Exercices corrigés	121
V.2. Loi de distribution des vitesses de Maxwell	123
V.2. 1. Exercices corrigés	132
V.3. Facteur de Boltzmann	134
V.4. Transport dans les fluides	138
V.4.1. Libre parcours moyen	138
V.4.2. Modèle des sphères dures	138
Chapitre VI : Potentiel chimique et équilibres physiques	
VI.1. Différents états d'un corps pur	143
VI.2. Règle des phases	143
VI.3. Diagramme d'état $P = f(T)$ d'un corps pur	143
VI.4. Équilibre de phase	144
VI.5. équations générales d'équilibre	145
VI.5.1. Équation de Clapeyron	146
VI.5.2. Équilibre liquide-vapeur (vaporisation)	147
VI.5.3. Équilibre solide-liquide (fusion)	148
VI.5.4. Équilibre solide-vapeur (sublimation)	149
Bibliographie	150

Abréviations

P : Pression
V : Volume
n : Nombre de moles
R : Constante universelle des gaz parfaits
T : Température
W : Travail
W_t : Travail technique
Q : Quantité de chaleur
U : Énergie interne
C : Capacité calorifique
C_p : Capacité calorifique à pression constante
C_v : Capacité calorifique à volume constant
S : Entropie
H : Enthalpie
F : Énergie libre
G : Enthalpie libre
L : Chaleur latente
ρ : Rendement
γ : Coefficient adiabatique
α : Coefficient de dilatation isobare
B : Coefficient d'accroissement (augmentation) de pression isochore
χ : Coefficient de compressibilité isotherme
φ : Flux thermique
Φ : Densité de flux de chaleur
S : Aire de la surface
η : Coefficient d'efficacité frigorifique
C_{per} : Coefficient de performance
l : Chaleur latente de dilatation
h : Chaleur latente de compression
μ : Potentiel chimique
σ : Constante de Stefan
ε : Facteur d'émission de la surface
K_B : Constante de Boltzmann
F : Force
a : Accélération
g : Gravité
S_c : Entropie créée
S_{sys} : Entropie du système
S_e : Entropie du milieu extérieur
tg : Tangente
n* : Densité homogène
v : Vitesse
v* : Vitesse quadratique moyenne
N_A : Nombre d'Avogadro
M : Masse molaire
A : Constante de normalisation
λ : Libre parcours moyen
v : Variance d'un système



Chapitre I
Rappel des notions de base de la thermodynamique



Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

La thermodynamique a pour objet l'étude de la matière (gaz, liquides, solides...) et les transformations qu'elle subit. Les domaines d'application de la thermodynamique sont très vastes. On peut citer : les moteurs thermiques, les réfrigérateurs et les climatiseurs...

I.1. Différentes échelles d'approche

I.1.1. Échelle macroscopique

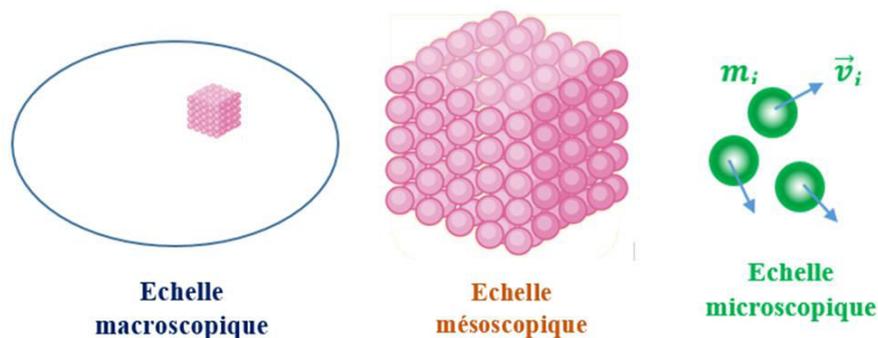
C'est l'échelle accessible expérimentalement pour laquelle on peut faire des mesures directes: volume, température, pression, etc...

I.1.2. Échelle mésoscopique

C'est une échelle intermédiaire entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique. On peut prendre pour ordre de grandeur le micromètre (μm).

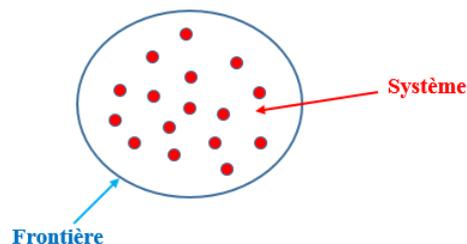
I.1.3. Échelle microscopique

C'est l'échelle des composants élémentaires de la matière (atomes, molécules). Sa dimension est inférieure à de 10^{-10}m (1 \AA).



I.2. Système thermodynamique

Un système thermodynamique est une région de l'espace, délimitée par une frontière, que l'on isole du reste de l'univers. Le reste est appelé extérieur (tout ce qui n'appartient pas au système). Cette région est constituée d'un très grand nombre de particules (atomes, molécules, ions, etc ...).



$$\text{Extérieur} + \text{système} = \text{univers}$$

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

I.3. Grandeurs d'état

Les grandeurs macroscopiques qui caractérisent et définissent l'état du système thermodynamique sont appelées grandeurs d'état. On peut citer : le volume, la température, la masse, la masse volumique, la pression, la quantité de matière.

Pression

La pression d'un fluide est la force par unité de surface que le fluide exerce sur une surface élémentaire.

$$P = \frac{F}{S}$$

Dimension de pression

$$[P] = \frac{[F]}{[S]} = \frac{[m][a]}{[l][l]} = \frac{[m] \left[\frac{v}{t} \right]}{[l][l]} = \frac{[m] \frac{[x]}{[t]^2}}{[l][l]} = \frac{M \frac{L}{T^2}}{L^2} = ML^{-1}T^{-2}$$
$$[P] = ML^{-1}T^{-2}$$

Unité de pression

- ❖ Pascal dans le système international (MKSA)
- ❖ Atmosphère : $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$
- ❖ bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- ❖ millibar : $1 \text{ mbar} = 10^{-3} 10^5 \text{ Pa} = \text{hPa} = 100 \text{ Pa}$.
- ❖ torr : $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg} = 133,3 \text{ Pa}$ et $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$,

$$1 \text{ Torr} = \frac{1}{760} \text{ atm}$$

Température

La température est liée à l'agitation microscopique des particules. Plus le mouvement des molécules est important, plus la température est élevée.

Unité de température

- ❖ **Echelle Celsius (°C)**: elle fixe la température de congélation de l'eau à 0°C et sa température d'ébullition à 100°C .

$$\theta(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

- ❖ **Echelle Fahrenheit (°F)**: La température de congélation de l'eau est fixée à 32°F et sa température d'ébullition à 212°F .

$$T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} \times \theta(^{\circ}\text{C}) + 32 = \frac{9}{5} \times T(\text{K}) - 459.67$$

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

- ❖ **Echelle Kelvin (K)**: c'est une échelle de température thermodynamique qui repose sur un seul point de référence, il s'agit du point triple (Le point triple est un état où les trois phases de la matière coexistent) de l'eau ($T = 273,16 \text{ }^\circ\text{K}$).

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

- ❖ **Echelle Rankine ($^{\circ}\text{R}$)**

$$T(^{\circ}\text{R}) = T(^{\circ}\text{F}) + 459,67$$

Unité de volume

- ❖ **Mètre cube (m^3)** dans le système international (MKSA)
- ❖ $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
- ❖ $1 \text{ cm}^3 = (1 \times 10^{-2} \text{ m})^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
- ❖ $1 \text{ dm}^3 = (1 \times 10^{-1} \text{ m})^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
- ❖ $1 \text{ L} = 1000 \text{ mL} = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ dm}^3$
- ❖ $1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$

I.3.1. Variables d'état

Les grandeurs d'état indépendantes choisies pour décrire l'état macroscopique d'un système sont appelées variables d'état. Ces variables d'état ne sont pas toujours indépendantes. Certaines d'entre elles peuvent être liées par une relation appelée équation d'état du type :

$$f(P, V, T, N, \dots) = 0$$

Rappel

Différentielle

Dérivée partielle d'une fonction à plusieurs variables : Soit la fonction $f(x, y, z)$ dépendant de trois variables. La dérivée partielle de $f(x, y, z)$ par rapport à l'une des variables est obtenue en calculant la dérivée en considérant les deux autres variables constantes.

- ♣ la dérivée partielle de $f(x, y, z)$ par rapport à x , notée $\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}$ est obtenue en dérivant par rapport à x et en considérant y et z comme des constantes.
- ♣ la dérivée partielle de $f(x, y, z)$ par rapport à y , notée $\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}$ est obtenue en dérivant par rapport à y et en considérant x et z comme des constantes.
- ♣ la dérivée partielle de $f(x, y, z)$ par rapport à z , notée $\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z}$ est obtenue en dérivant par rapport à z et en considérant x et y comme des constantes.

Exemple

La fonction $f(x, y, z) = 2x^4 + 3yx$ possède deux dérivées partielles :

$$\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} = \frac{\partial(2x^4 + 3yx)}{\partial x} = 8x^3 + 3y$$
$$\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} = \frac{\partial(2x^4 + 3yx)}{\partial y} = 3x$$

On définit les dérivées partielles d'ordre supérieur par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \end{array} \right.$$

Différentielle totale

♣ différentielle du champ scalaire $f(x, y, z)$ est définie par :

$$df = \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} dy + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} dz$$

Exemple

Dans le cas d'un système fermé le volume ne varie que sous l'effet de la température et de la pression, Dans ce cas, le volume est considéré comme fonction d'état.

$V = V(P, T)$: Fonction de deux variables.

$$PV = RT$$
$$V = \frac{RT}{P}$$

En mathématique elle s'écrit sous forme d'une différentielle totale (Elle est une différentielle totale si les dérivées secondes sont égales).

$$dV(P, T) = \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial T} \right)_P dT$$
$$dV(P, T) = \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{P} \right)}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{P} \right)}{\partial T} \right)_P dT$$

$$dV(P, T) = \frac{-RT}{P^2} dP + \frac{R}{P} dT$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT}{P^2} \right) = \frac{-R}{P^2} \\ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{R}{P} \right) = \frac{-R}{P^2} \end{cases} \rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial P} \right) = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial T} \right)$$

Donc le volume est une **différentielle totale (exacte)**.

I.3.2. Grandeurs d'état extensives et intensives

❖ Les grandeurs extensives (*additives*) sont liées aux dimensions du système, et proportionnelles à la quantité de matière de ce dernier.

Exemple : la masse, le volume, la quantité de matière, etc ...

❖ Les grandeurs intensives (*non additives*) sont définies en chaque point du système et indépendantes de la taille de celui-ci.

Exemple La masse volumique, la pression, la température, le rapport de deux grandeurs extensives comme la concentration molaire $C = \frac{n}{V}$.

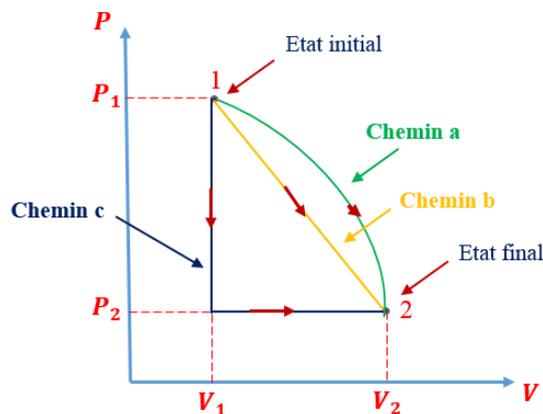
I.3.3. Fonction d'état

Ce sont des relations mathématiques qui lient les variables d'état d'un système thermodynamique. Ces fonctions d'état dépendent uniquement de l'état initial et l'état final du système et non du chemin suivi. Ces fonctions d'état sont indépendantes de la manière dont la transformation est effectuée (réversible ou irréversible).

Exemple

❖ L'équation d'état d'une mole de gaz parfait est : $PV = nRT$

❖ L'équation d'état d'une mole de gaz réel est : $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$



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

$\Delta U = U_2 - U_1$: Quel que soit le chemin suivi : a, b, ou c.

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

- ❖ Le travail W et la chaleur Q dépendent du chemin suivi. Elles ne sont pas des fonctions d'état (δW , δQ sont appelées des différentielle inexacte),
- ❖ Énergie interne dU , enthalpie dH , entropies dS sont des fonctions d'état.

Remarque

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Dimension de a et b

P : Pression

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \frac{a}{V^2} \rightarrow a = P V^2 \\ V = b \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [a] = [P] [V]^2 = ML^{-1}T^{-2}L^6 = ML^5T^{-2} \\ [V] = [b] = L^3 \end{array} \right.$$

Avec :

$$P = \frac{F}{S} \rightarrow [P] = \left[\frac{F}{S}\right] \rightarrow [P] = \left[\frac{m a}{s}\right]$$

$$[P] = \frac{[m][a]}{[S]} \rightarrow [P] = \frac{[m] \left[\frac{L}{t^2}\right]}{[S]} = \frac{[m] [L]}{[S] [t^2]} = \frac{ML}{L^2 T^2} = ML^{-1}T^{-2}$$

$$[P] = ML^{-1}T^{-2} \rightarrow \text{unité de } P : (kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2})$$

Volume : V

$$[V]^2 = ([L]^3)^2 = L^6$$

I.4. Phases solide, liquide et gazeuse

La matière existe généralement sous trois formes d'états : solide, liquide et gaz. Ces états sont appelés **phases**.

- ❖ Un Solide a une forme propre invariable.
- ❖ Un liquide n'a pas de forme propre, mais il a un volume propre invariable.
- ❖ Un gaz n'a ni forme propre ni volume propre.

Les phases solide et liquide ont des masses volumiques du même ordre de grandeur. Pour cette raison les deux phases sont appelées les phases condensées (volume incompressible). La masse volumique pour la phase gazeuse est plus faible que les deux phases précédentes. Les phases liquide et gazeuse peuvent s'écouler. Elles sont appelées phases fluides (écoulement et diffusion).

I.5. Équilibre thermodynamique

Système simple (homogène) : C'est un système dont les propriétés sont les mêmes en tout point.

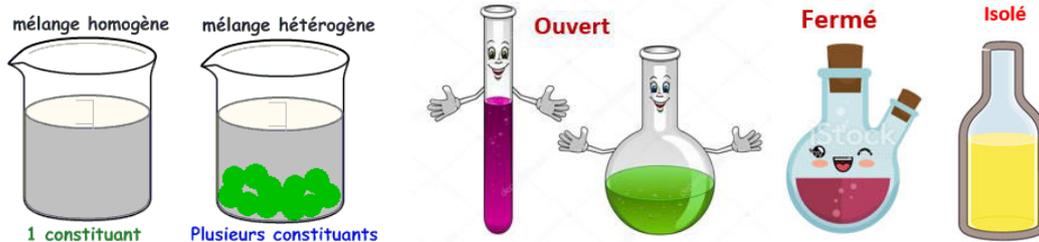
Système composé (hétérogène) : C'est un système qui n'est pas simple.

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

Système isolé: il n'échange rien avec l'extérieur (pas de travail, pas de chaleur, pas de matière).

Système fermé: peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, mais il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Système ouvert: peut échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur.



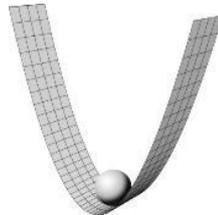
Système à l'équilibre: système isolé finit par atteindre un état dans lequel les variables d'états sont constantes c'est à dire ces variables d'état ne subissent aucune modification au cours du temps. Cet état est unique. C'est l'état d'équilibre de système.

Équilibre mécanique: les résultantes des forces s'exerçant sur le système sont nulles.

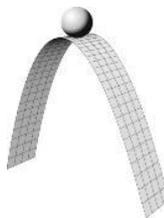
Équilibre thermique: la température du système est uniforme (Si la température est la même en chaque point et n'évolue pas au cours du temps, on a un équilibre thermique.).

Équilibre chimique : la composition $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ du système est uniforme.

- ❖ Un système est en équilibre **stable** lorsque, même écarté sensiblement de cet équilibre, il y retourne dès qu'il est laissé à lui-même, ($f''(x) > 0$).

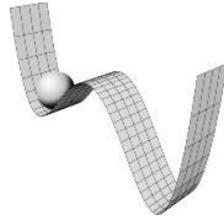


- ❖ Un système est dans un état d'équilibre **instable** lorsqu'une impulsion suffit à le faire passer dans un état d'équilibre plus stable, ($f''(x) < 0$).

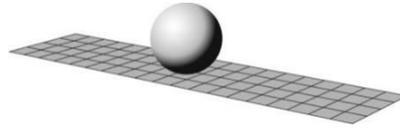


- ❖ Un système est dans un état d'équilibre **métastable** lorsqu'il est écarté suffisamment de cet état, il passe dans un état d'équilibre plus stable. ($f''(x) > 0 \rightarrow local, f''(x) < 0 \rightarrow plus\ loin$).

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique



❖ Neutre ($f''(x) = 0$).



I.6. Parois

Les systèmes thermodynamiques peuvent être limités par des parois mais pas nécessairement.

Une paroi idéale peut être :

- ❖ Déformable : (Permet l'échange d'un travail).
- ❖ Diatherme : (Permet l'échange de chaleur).
- ❖ Adiabatique : (Thermiquement isolante).
- ❖ Perméable : (Échange de matière).

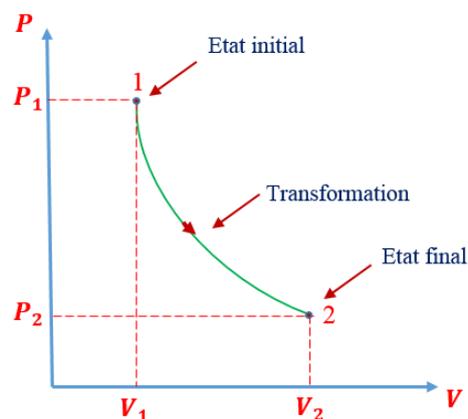
I.7. Principe Zéro de la thermodynamique

Un système est dit en équilibre thermique s'il possède la même température en chacun de ses points.

Si un corps **A** est en équilibre thermique avec un corps **B**, et si **B** est en équilibre thermique avec un corps **C**, alors **A** est en équilibre thermique avec **C**.

I.8. Transformations

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



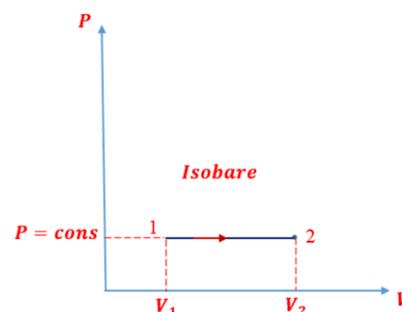
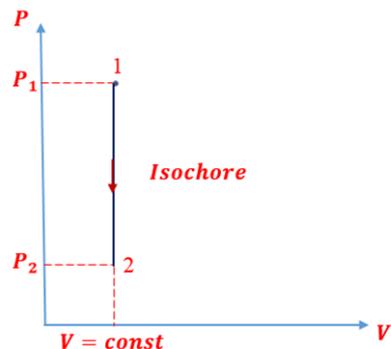
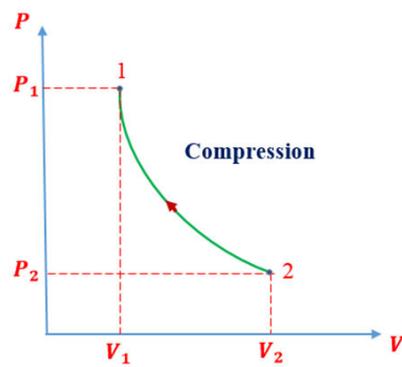
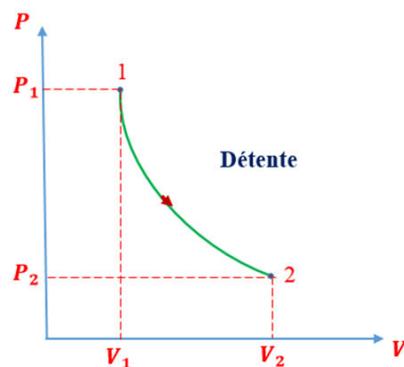
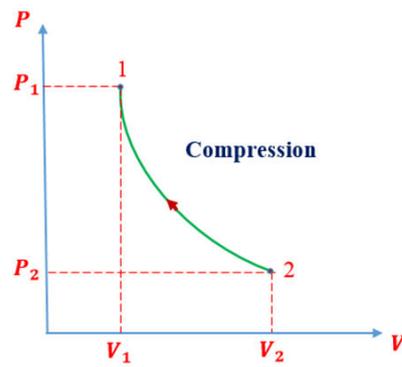
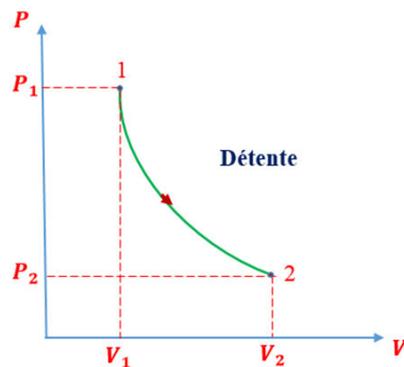
Toute transformation finie peut être obtenue en sommant une infinité de transformations infinitésimales.

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

L'évolution d'un système se traduit par une modification de la valeur de certaines variables d'états, mais les transformations qui sont réalisées à valeur constante d'une des variables d'état, sont dites:

- ❖ **isothermes** si la température est maintenue constante. Toute augmentation de P produit une diminution de V , ($P V$ inchangés).
- ❖ **isobares** si la pression est maintenue constante ; le volume est proportionnel à la température T ($\frac{V}{T} = \text{constante}$)
- ❖ **isochore** si le volume est maintenu constant, la pression est proportionnelle à la température T ($\frac{P}{T} = \text{constante}$)
- ❖ **adiabatiques** qui s'effectuent sans échange de chaleur.

Les transformations isotherme, isochore, isobare et adiabatique peuvent être représentées sur le diagramme de **CLAPEYRON**(P, V).



Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

I.8.1. Transformation réversible

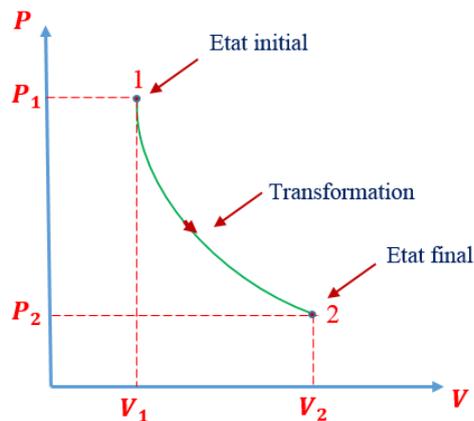
Une transformation est réversible (transformation très lente) si la transformation inverse passe par les mêmes états intermédiaires dans un ordre inverse. Le système est à l'équilibre à tout instant du processus.

I.8.2. Transformation irréversible

C'est une transformation rapide (réelle, naturelle, spontanée) On ne peut pas l'arrêter, ni l'inverser, (exemple : frottements mécaniques, effet Joule,...).

I.8.3. Transformations ouvertes

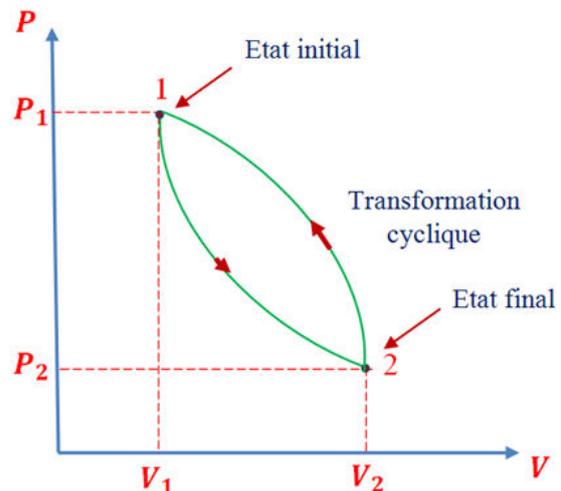
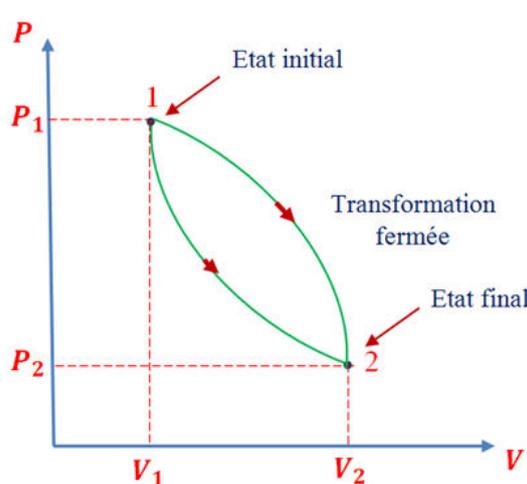
Une transformation ouverte est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial.



I.8.4. Transformations fermées et Transformations Cycliques

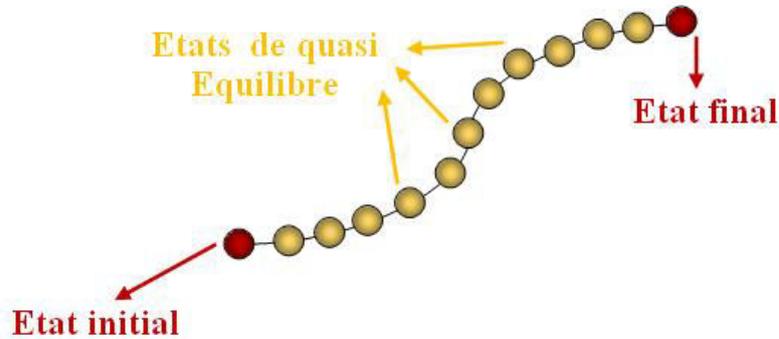
Une transformation fermée est une transformation où l'état final du système est identique à l'état initial.

Une transformation cyclique est une transformation qui ramène le système à son état initial.



I.8.5. Transformation quasi-statique

Une transformation est quasi-statique lorsque le système est à chaque instant infiniment voisin d'un état d'équilibre interne.

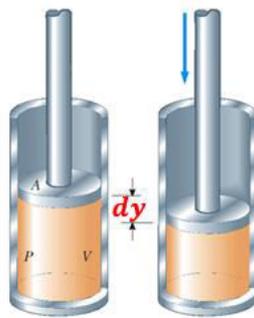


I.9. Convention de signe

- ❖ On compte positivement tout ce qui est reçu par le système.
- ❖ On compte négativement tout ce qui est perdu par le système.

I.10. Travail

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



Le travail élémentaire : $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{y} = -F dy \cos \theta$

$$\delta W = -F dy$$

Pression :

$$P_{ext} = \frac{F}{S} \rightarrow F = P \cdot S$$

$$\delta W = -P_{ext} \cdot S dy$$

Elément de volume

$$dV = S dy$$

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

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

- ❖ $\delta W > 0 \rightarrow dV < 0$: le fluide est comprimé, il reçoit du travail du milieu extérieur.
- ❖ $\delta W < 0 \rightarrow dV > 0$: le fluide se détend, il fournit du travail au milieu extérieur.

I.10.1. Travail lors d'une transformation réversible

Lors d'une transformation réversible la condition d'équilibre mécanique entre le système et le milieu extérieur à chaque instant nous permet d'écrire : $P_{ext} = P_{int} = P$

$$W_{rév} = - \int_{V_{initial}}^{V_{final}} P dV = -P(V_{final} - V_{initial})$$

$$W_{rév} = -P \Delta V$$

I.10.2. Travail lors d'une transformation irréversible

$P_{ext} \neq P$, on considère alors le cas : $P_{ext} = \text{constante}$

$$W_{irrév} = - \int_{V_{initial}}^{V_{final}} P_{ext} dV = -P_{ext}(V_{final} - V_{initial})$$

$$W_{irrév} = -P_{ext} \Delta V$$

I.10.3. Travail d'une transformation isotherme

Dans le cas d'une transformation isotherme d'un état initial (1) vers un état final (2), seules les variables P et V varient, Si P augmente V diminue et vice versa.

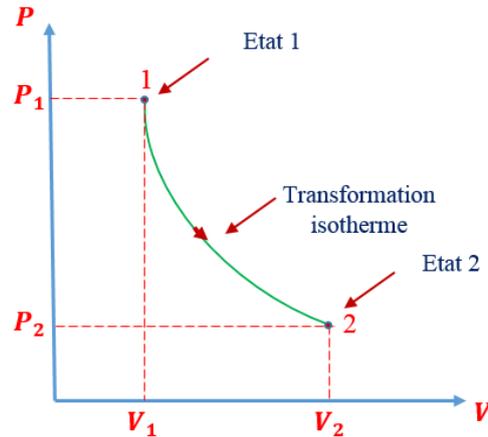
$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \\ T_1 = T_2 = T \end{cases} \rightarrow \begin{cases} P_1 V_1 = nRT \\ P_2 V_2 = nRT \end{cases} \rightarrow \{P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = nRT = cte$$

$$\{P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = nRT = cte$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

Cas réversible

Gaz parfait subissant une transformation **isotherme**.



$$\delta W_{\text{rév}} = -P dV$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$\delta W_{\text{rév}} = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{\text{rév}} = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT [\ln V_2 - \ln V_1]$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rév}} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{\text{rév}} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Cas irréversible

Gaz parfait subissant une transformation **isotherme**.

$$\delta W_{\text{irrév}} = -P_{\text{ext}} dV$$

$$\delta W_{\text{irrév}} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV$$

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

$$W_{\text{irrév}} = -P_{\text{ext}}[V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{\text{irrév}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

$$W_{\text{irrév}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

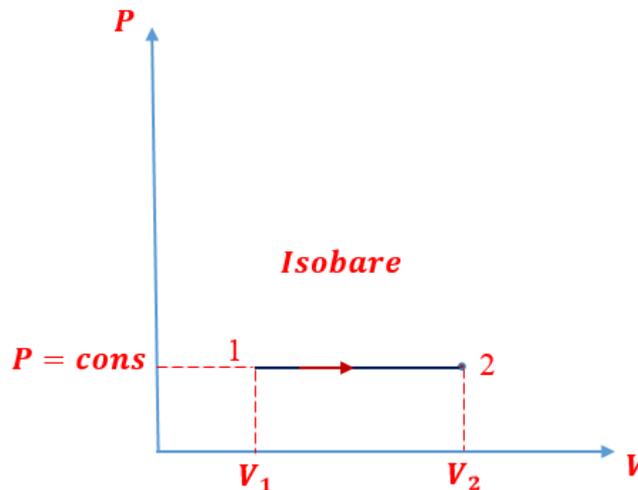
$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$W_{\text{irrév}} = -P_{\text{ext}} \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right)$$

$$W_{\text{irrév}} = -P_{\text{ext}} nRT \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$$

I.10.4. Travail d'une transformation isobare

Le système est soumis à une pression extérieure constante P_{ext} .



Le système évolue d'un état initial 1 à un état final 2: $P_1 = P_2 = P_{\text{ext}}$

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

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV$$

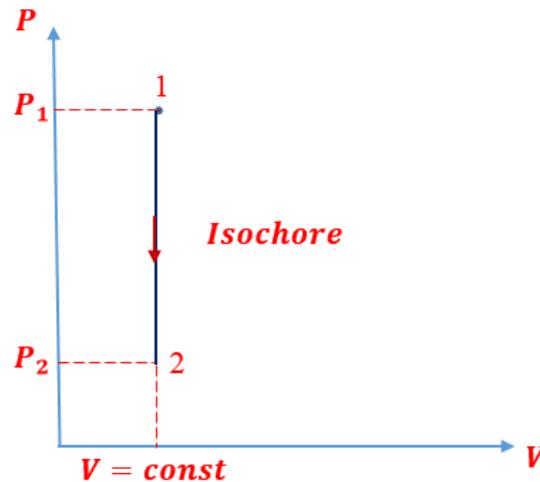
$$W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

$$W = -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

$$W = -nRT_2 + nRT_1$$

$$W = nR(T_2 - T_1)$$

I.10.5. Travail d'une transformation isochore



$$\delta W = -P dV$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P dV$$

$$V = Cte \rightarrow dV = 0$$

$$w = 0$$

I.10.6. Exercices corrigés

Exercice 1

Une mole de gaz de Van Der Waals d'équation d'état $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$, voit son volume passer de V_1 à V_2 au cours de d'une transformation **isotherme réversible**.

- 1/ Calculer le travail échangé avec l'extérieur.
- 2/ Comparer le résultat obtenu avec celui du gaz parfait.

Solution

1/

$$\delta W = -P dV$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \rightarrow \left(P + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{RT}{(V - b)}$$

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$\delta W = -P dV \rightarrow \delta W = -\left(\frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}\right) dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} - \left(\frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \right) dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} - \frac{RT}{(V-b)} dV + \frac{a}{V^2} dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} - \frac{RT}{(V-b)} dV + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV$$

$$W = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{(V-b)} dV + a \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^2} dV$$

$$W = -RT [\ln(V-b)]_{V_1}^{V_2} + a \left(-\frac{1}{V} \right)_{V_1}^{V_2}$$

$$W = -RT [\ln(V_2-b) - \ln(V_1-b)] + a \left(-\frac{1}{V_2} + \frac{1}{V_1} \right)$$

$$W = -RT \left[\ln \frac{(V_2-b)}{(V_1-b)} \right] + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$W = RT \left[\ln \frac{(V_1-b)}{(V_2-b)} \right] + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$W = RT \left[\ln \frac{V_1 \left(1 - \frac{b}{V_1} \right)}{V_2 \left(1 - \frac{b}{V_2} \right)} \right] + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$W = RT \left[\ln \frac{V_1}{V_2} + \ln \frac{\left(1 - \frac{b}{V_1} \right)}{\left(1 - \frac{b}{V_2} \right)} \right] + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$W = RT \ln \frac{V_1}{V_2} + RT \ln \frac{\left(1 - \frac{b}{V_1} \right)}{\left(1 - \frac{b}{V_2} \right)} + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$W = W' + RT \ln \frac{\left(1 - \frac{b}{V_1} \right)}{\left(1 - \frac{b}{V_2} \right)} + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

2/ gaz parfait $a = b = 0$

$$W - W' = RT \ln \frac{\left(1 - \frac{b}{V_1} \right)}{\left(1 - \frac{b}{V_2} \right)} + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

$$W - W' = RT \ln \frac{\left(1 - \frac{b}{V_1}\right)}{\left(1 - \frac{b}{V_2}\right)} + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

$$W - W' = RT \ln \left(1 - \frac{b}{V_1}\right) - RT \ln \left(1 - \frac{b}{V_2}\right) + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

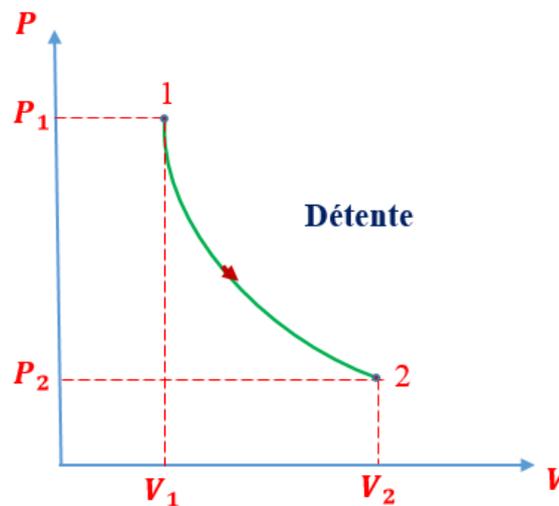
$$\begin{cases} b \ll V \\ \ln \left(1 - \frac{b}{V_1}\right) \approx -\frac{b}{V_1} \\ \ln \left(1 - \frac{b}{V_2}\right) \approx -\frac{b}{V_2} \end{cases}$$

$$W - W' = -RT \frac{b}{V_1} + RT \frac{b}{V_2} + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

$$W - W' = RTb \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$W - W' = \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) (RTb - a)$$

Si le gaz subit une détente isotherme :



$$V_2 > V_1 \rightarrow \frac{1}{V_2} < \frac{1}{V_1}$$

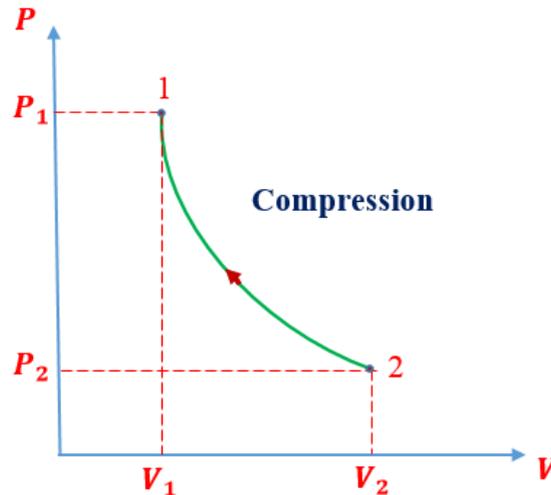
Le signe de $W - W'$ est relié à $a - RTb$

$$\diamond T < \frac{a}{Rb} \rightarrow W > W'$$

$$\diamond T > \frac{a}{Rb} \rightarrow W < W'$$

$$\diamond T = \frac{a}{Rb} \rightarrow W = W'$$

Si le gaz subit une compression isotherme :



$$V_2 < V_1 \rightarrow \frac{1}{V_2} > \frac{1}{V_1}$$

Le signe de $W - W'$ est relié à $RTb - a$

- ❖ $T > \frac{a}{Rb} \rightarrow W > W'$
- ❖ $T < \frac{a}{Rb} \rightarrow W < W'$
- ❖ $T = \frac{a}{Rb} \rightarrow W = W'$

Exercice 2

Une mole de gaz parfait, dans l'état initial $A(P_1, V_1, T_1)$, subit une détente isobare qui l'amène à l'état $B(P_1, V_2, T_2)$ puis une isochore qui l'amène à l'état $C(P_2, V_2, T_1)$ et enfin une compression isotherme qui le ramène en A.

Calculer le travail lors de chacune de ces transformations.

Solution

Transformation isobare **AB**

$$A(P_1, V_1, T_1) \rightarrow B(P_1, V_2, T_2)$$

$$w_{AB} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} dV$$

$$w_{AB} = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

$$w_{AB} = -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

$$w_{AB} = -RT_2 + RT_1$$

$$w_{AB} = -R(T_2 - T_1)$$

Transformation isochore **BC**

$$B(P_1, V_2, T_2) \rightarrow C(P_2, V_2, T_1)$$

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

$$w_{BC} = \int -P dV$$

$$V = Cte \rightarrow dV = 0$$

$$w_{BC} = 0$$

Transformation isotherme CA

$$C (P_2, V_2, T_1) \rightarrow A(P_1, V_1, T_1)$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{CA} = \int_{V_2}^{V_1} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{CA} = -nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V}$$

$$W_{CA} = -nRT [\ln V]_{V_2}^{V_1}$$

$$W_{CA} = -nRT [\ln V_1 - \ln V_2]$$

$$W_{CA} = -nRT \left[\ln \frac{V_1}{V_2} \right]$$

$$W_{CA} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{CA} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Exercice 3

Une mole de gaz parfait à une température initiale de **298°K** se détend d'une pression initiale égale à **5 atmosphères** à une pression finale égale à **1 atmosphère**. Dans chacun des cas suivants :

1/ Détente isotherme et réversible

2/ Détente isotherme et irréversible

Calculer la température finale du gaz T_2 et le travail W effectué par le gaz.

1/ Détente isotherme ($T = Cte$) réversible

$$T_2 = T_1 = T = 298^\circ K$$

$$(P_1 = 5 \text{ atm}, V_1, T = 298^\circ K) \rightarrow (P_2 = 1 \text{ atm}, V_2, T = 298^\circ K)$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{\text{rév}} = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT [\ln V_2 - \ln V_1]$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \\ T_1 = T_2 = T \end{cases} \rightarrow \begin{cases} P_1 V_1 = nRT \\ P_2 V_2 = nRT \end{cases} \rightarrow \{P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = nRT = cte\}$$

$$\{P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = nRT = cte\}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\text{rév}} = -1 \times 8.314 \times 298 \ln \frac{5}{1} = -3987.5 \text{ J}$$

$$W_{\text{rév}} = -3987.5 \text{ J}$$

2/ Détente isotherme ($T = Cte$) irréversible

$$T_2 = T_1 = T = 298^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{final}} = P_2$$

$$W_{\text{irr}} = - \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}}(V_{\text{final}} - V_{\text{initial}})$$

$$\delta W_{\text{irr}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV$$

$$\delta W_{\text{irr}} = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$W_{\text{irr}} = -P_2 [V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{\text{irr}} = -P_2(V_2 - V_1)$$

Chapitre I : Rappel des notions de base de la thermodynamique

$$W_{\text{irr}\acute{e}v} = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$W_{\text{irr}\acute{e}v} = -P_2 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right)$$

$$W_{\text{irr}\acute{e}v} = -nRT P_2 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$$

$$W_{\text{irr}\acute{e}v} = -nRT \left(\frac{P_2}{P_2} - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$W_{\text{irr}\acute{e}v} = -nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$W_{\text{irr}\acute{e}v} = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

$$W_{\text{irr}\acute{e}v} = 1 \times 8.314 \times 298 \left(\frac{1}{5} - 1 \right) = -1982 \text{ J}$$

$$W_{\text{irr}\acute{e}v} = -1982 \text{ J}$$



Chapitre II
Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique
et Premier principe de la thermodynamique



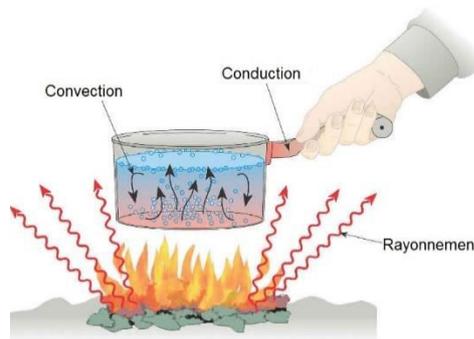
Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

II.1. Chaleur

La chaleur Q est une énergie qui apparaît lorsque deux corps de température différente sont mis en contact. Elle passe du corps le plus chaud vers le corps le plus froid, **mais jamais l'inverse**.

L'énergie thermique peut se transmettre de plusieurs façons :

- ❖ La conduction : La chaleur passe d'un corps à l'autre par simple contact matériel (la chaleur est transmise par conduction à travers les murs en brique d'une Maison).
- ❖ La convection : La chaleur est entraînée par un fluide en mouvement (l'eau dans une casserole placée sur une cuisinière est chauffée par convection).
- ❖ Le rayonnement : La chaleur est portée, à travers le vide ou un milieu transparent, par une onde électromagnétique (la Terre reçoit sa chaleur du Soleil par rayonnement).



Pour les liquides et les solides on écrit :

$$\delta Q = m c dT$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m c dT$$

c : Chaleur massique, si $c = \text{constante}$ $\rightarrow Q = m c (T_2 - T_1)$

$$Q = C (T_2 - T_1)$$

$$C = m c$$

C : Capacité calorifique ou capacité thermique ($J \cdot K^{-1}$)

- ❖ transformation isochore : $dV = 0 \rightarrow \delta Q = m c_V dT \rightarrow Q_V = \int_{T_1}^{T_2} m c_V dT$
- ❖ transformation isobare : $dP = 0 \rightarrow \delta Q = m c_P dT \rightarrow Q_P = \int_{T_1}^{T_2} m c_P dT$
- ❖ transformation adiabatique : $\delta Q = 0$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} n c dT$$

c : Chaleur molaire, si $c = \text{constante}$ $\rightarrow Q = n c (T_2 - T_1)$

Q : Quantité de chaleur nécessaire pour faire varier de n moles de substance de T_1 à T_2 .

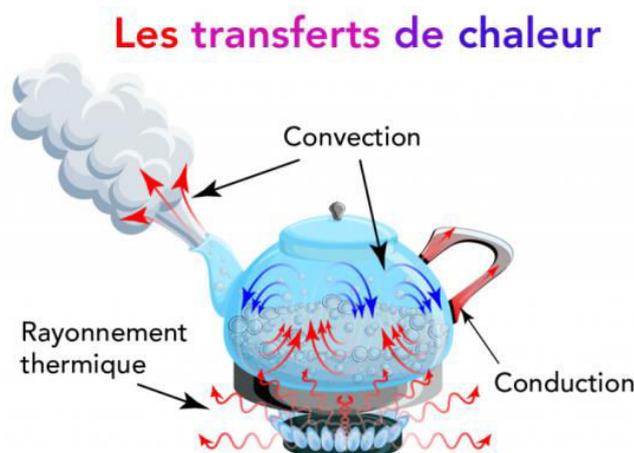
- ❖ $c_V (J K^{-1} mol^{-1})$: Capacité thermique (ou calorique) molaire à volume constant $C_V = n c_V$.
- ❖ $c_V (J K^{-1} g^{-1})$: Capacité thermique (ou calorique) massique à volume constant $C_V = m c_V$.

Note

- ❖ C : capacité calorifique molaire d'une substance = quantité de chaleur qu'il faut fournir à **1 mole** d'une substance pour élever sa température de **1 degré**.
- ❖ Pour les corps purs à l'état gazeux : $c_P \neq c_V$
- ❖ Pour les corps pur à l'état liquide ou solide : $c_P \approx c_V \approx c$
- ❖ Capacités thermiques massiques ($J K^{-1} kg^{-1}$) de quelques substances, mesurées à $0^\circ C$: **Eau** (4.19), **Ethanol** (2.40), **Glace** (2.10), **Fer** (0.14), **Mercure** (0.47), **Cuivre** (0.39), **Verre** (0.84).

II.1.1. Transferts thermiques

On appelle transferts de chaleur, les processus par lesquels de l'énergie est échangée sous forme de chaleur entre des corps à des températures différentes T_1 et T_2 .

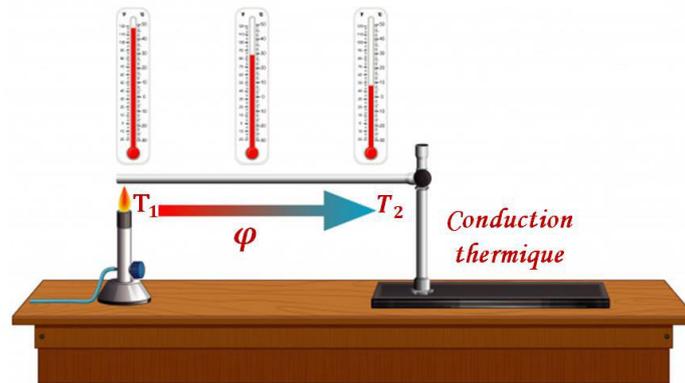


II.1.2. Conduction thermique

La conduction est le phénomène par lequel la chaleur se transmet d'une région à haute température vers une autre à basse température.

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

La conduction thermique est un mode de transfert de chaleur qui se fait de proche en proche sans transport de matière : un atome cède une partie de son énergie cinétique (plus grande dans les régions à température élevée) à l'atome voisin (température plus faible) . C'est le seul mode de transfert dans les solides.



Lorsque l'on chauffe l'une des extrémités d'une barre métallique, la chaleur se transmet par conduction à l'autre extrémité plus froide.

Flux et la densité de flux de chaleur

Flux : c'est la quantité de chaleur transférée par unité de temps

$$\varphi = \frac{dQ}{dt}$$

φ : Flux thermique ($J \cdot s^{-1}$) , (W)

Q : Quantité de chaleur transférée par conduction (J)

dt : Durée du transfert thermique (s)

Densité de flux : la quantité de chaleur transférée par unité de temps et par unité de surface est appelée densité de flux de chaleur.

$$\phi = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt}$$

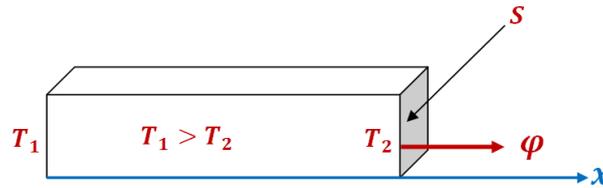
❖ ϕ : Densité de flux de chaleur ($J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$) , ($W \cdot m^{-2}$)

❖ S : Aire de la surface (m^2) .

Loi de Fourier

$$\vec{\varphi} = -\lambda S \overrightarrow{\text{grad } T}$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique



$$\varphi = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial x}$$

- ❖ φ : Flux de chaleur transmis par conduction (W)
- ❖ λ : Conductivité thermique du milieu ($W.K.m^{-1}$)
- ❖ S : Aire de la surface (m^2).
- ❖ x : Direction du flux (m)

II.1.3. Convection thermique

La convection est un mode de transfert thermique dans un fluide (liquide ou gaz) qui s'effectue avec déplacement de matière.

$$\varphi = h S (T_1 - T_2)$$

- ❖ h : Coefficient de transfert de chaleur ($W^1.m^{-2}.K^{-1}$.)
- ❖ S : Aire de la surface (m^2).
- ❖ T_1 : Température de surface du solide (K)
- ❖ T_2 : Température du fluide loin de la surface du solide (K)

II.1.4. Rayonnement

Tout corps matériel émet et absorbe de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Le transfert de chaleur par rayonnement entre deux corps séparés par un milieu transparent ou un milieu semi-transparent (vide, gaz, air) se produit par l'intermédiaire d'ondes électromagnétiques, donc sans support matériel.

Échanges thermiques par rayonnement entre plusieurs corps dépendent de :

- ❖ Température des corps.
- ❖ Géométrie des corps.
- ❖ Nature de milieu qui les sépare

$$\Phi = \sigma \varepsilon S(T_1^4 - T_2^2)$$

- ❖ σ Constante de Stefan $5,67.10^{-8} (W m^{-2} K^{-4})$
- ❖ ε Facteur d'émission de la surface ($0 < \varepsilon \leq 1$)
- ❖ T_1 : Température de la surface (K)

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

- ❖ T_2 : Température du milieu environnant la surface (K)
- ❖ S : Aire de la surface (m^2)

II.2.1. Sources de chaleur

- ❖ Réservoir thermique : est une source de chaleur dont la température reste constante.
- ❖ Thermostat : est une source de chaleur dont la température peut être fixée par l'expérimentateur à une valeur de son choix.

II.2.2. Convention de signe

- ❖ $Q < 0$: réaction exothermique (le système dégage de la chaleur)
- ❖ $Q > 0$: réaction endothermique (le système absorbe de la chaleur)
- ❖ $Q = 0$: réaction athermique (pas d'absorption ou dégagement de chaleur)

Remarque

La capacité calorifique molaire C_p ou C_V d'un corps pur change avec la température suivant une loi de la forme : $C = a + bT + cT^2 + \dots$

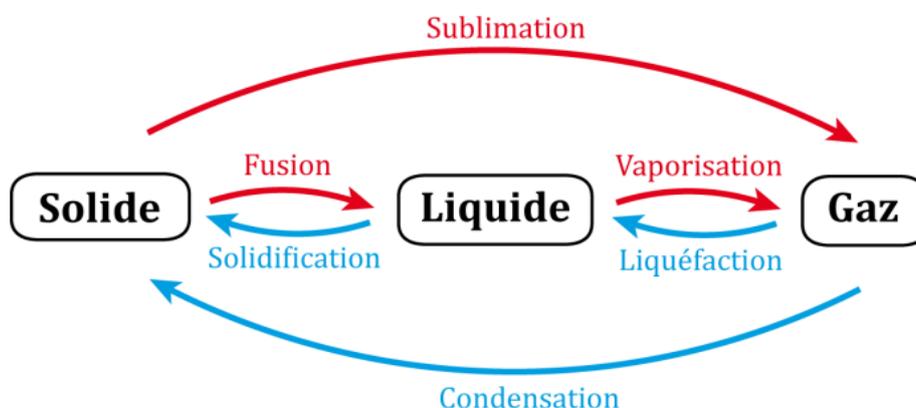
II.2.3. Changement d'état de la matière

Lorsque la chaleur échangée ne provoque pas de variation de température mais un changement de phase (solidification, fusion, ébullition) on parle de chaleur latente.

$$Q = m \times L$$

L : Chaleur latente ($J \cdot Kg^{-1}$).

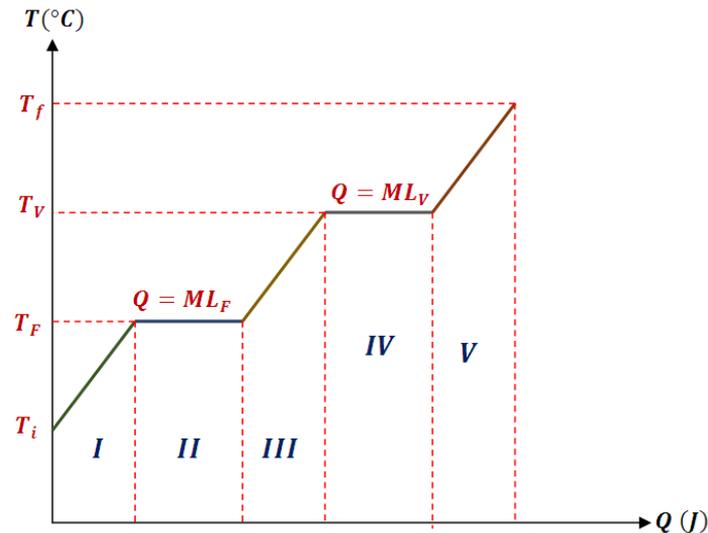
L : Lorsqu'elle est exprimée pour $m = 1 Kg$ de matière, c'est la chaleur latente massique ($Q = m \times L$), lorsqu'elle est exprimée pour $n = 1 mole$, c'est la chaleur latente molaire ($Q = n \times L$).



Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

II.2.4. Chauffage d'un corps pur

Soit un corps pur de masse m à l'état solide à la température T_i . Ce corps reçoit une quantité de chaleur Q le conduisant à l'état gazeux à la température T_f . Le graphe ci-dessous résume les calculs des quantités de chaleur au cours du chauffage d'un solide.



Phase I : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du solide jusqu'à la température de fusion.

Phase II : la chaleur reçue est utilisée pour fondre le solide.

Phase III : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du liquide de la température de fusion à la température de vaporisation.

Phase IV : la chaleur reçue est utilisée pour vaporiser le liquide.

Phase V : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du gaz.

- ❖ Chaleur latente de fusion de H_2O : $L_F = 335 J \cdot g^{-1}$
- ❖ Chaleur latente de vaporisation de H_2O : $L_V = 2263 J \cdot g^{-1}$
- ❖ Chaleur massique de l'eau solide: $L_S = 2,14 J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$
- ❖ Chaleur massique de l'eau liquide: $L_L = 4,18 J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$
- ❖ Chaleur massique de l'eau gazeuse: $L_G = 2,02 J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$

II.2.5. Mélange des corps purs

Soit un corps **A** de masse m_A à la température T_A en contact avec un corps **B** de masse m_B à la température T_B ($T_A > T_B$). Après un certain temps les deux corps atteindront la même température T_{eq}

La chaleur cédée par le corps A = La chaleur reçue par le corps B

$$-Q_A = Q_B$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$Q_A + Q_B = 0$$

$$m_A c_A (T_{eq} - T_A) + m_B c_B (T_{eq} - T_B) = 0$$

$$m_A c_A T_{eq} - m_A c_A T_A + m_B c_B T_{eq} - m_B c_B T_B = 0$$

$$(m_A c_A + m_B c_B) T_{eq} - m_A c_A T_A - m_B c_B T_B = 0$$

$$(m_A c_A + m_B c_B) T_{eq} = m_A c_A T_A + m_B c_B T_B$$

$$T_{eq} = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B}$$

Pour N corps mis en contact :

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_N = 0$$

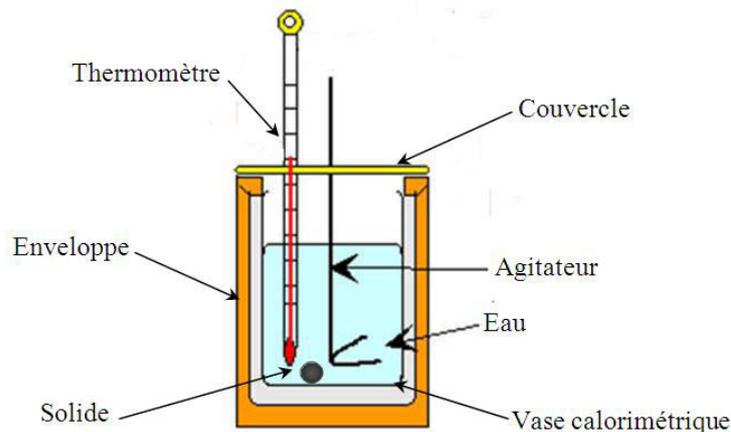
$$m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) + m_2 c_2 (T_{eq} - T_2) + m_3 c_3 (T_{eq} - T_3) + \dots + m_N c_N (T_{eq} - T_N) = 0$$

$$\sum_{i=1}^N m_i c_i (T_{eq} - T_i) = 0$$

$$T_{eq} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i c_i T_i}{\sum_{i=1}^N m_i c_i}$$

II.2.6. Calorimétrie

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les quantités de chaleurs, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques.



$$Q_e + Q_c + Q_s = 0$$

Q_e : Chaleur reçue par l'eau du calorimètre

Q_c : Chaleur reçue par les accessoires du calorimètre (le vase, l'agitateur et le thermomètre)

Q_s : Chaleur cédée par le corps solide

$$m_e c_e (T_{eq} - T_e) + m_c c_c (T_{eq} - T_c) + m_s c_s (T_{eq} - T_s) = 0$$

$$T_e = T_c$$

$$c_c = c_e$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$m_e c_e (T_{eq} - T_e) + m_c c_c (T_{eq} - T_e) + m_s c_s (T_{eq} - T_s) = 0$$

$$(m_e c_e + m_c c_c) (T_{eq} - T_e) + m_s c_s (T_{eq} - T_s) = 0$$

$$m_c c_c = C_{cal}$$

$$(m_e c_e + C_{cal}) (T_{eq} - T_e) + m_s c_s (T_{eq} - T_s) = 0$$

II.2.7. Exercices corrigés

Exercice 1

$$T_f > T_0 (T_0 = 0^\circ\text{C})$$

Dans un calorimètre de capacité thermique négligeable contenant une masse d'eau $m_1 = 200 \text{ g}$ à la température $T_1 = 50^\circ\text{C}$, on laisse tomber une masse $m_2 = 200 \text{ g}$ à la température $T_2 = -10^\circ\text{C}$. Le mélange atteint un certain état d'équilibre à la température T_f .

Déterminer la température finale T_f .

On donne : $c_g = 2,09 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $c_e = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ et $L_F = 334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

Solution

$T_f > 0$ (La glace serait totalement fondue et on aurait à la fin d'eau $(m_e + m_g) = 400 \text{ g}$ à T_f .)

La chaleur fournie par l'eau :

$$Q_e = m_e c_e (T_f - T_1)$$

La glace reçoit une quantité de chaleur Q_g telle que

$$Q_g = m_g c_g (T_0 - T_2) + m_g L_F + m_g c_e (T_f - T_0)$$

$$Q_g = m_g c_g (0 - T_2) + m_g L_F + m_g c_e (T_f - 0)$$

L'équation calorimétrique $Q_e + Q_g = 0$

$$m_e c_e (T_f - T_1) + m_g c_g (0 - T_2) + m_g L_F + m_g c_e (T_f - 0) = 0$$

$$m_e c_e T_f - m_e c_e T_1 - m_g c_g T_2 + m_g L_F + m_g c_e T_f = 0$$

$$m_e c_e T_f + m_g c_e T_f - m_e c_e T_1 - m_g c_g T_2 + m_g L_F = 0$$

$$(m_e + m_g) c_e T_f - m_e c_e T_1 - m_g c_g T_2 + m_g L_F = 0$$

$$(m_e + m_g) c_e T_f = m_e c_e T_1 + m_g c_g T_2 - m_g L_F$$

$$T_f = \frac{m_e c_e T_1 + m_g c_g T_2 - m_g L_F}{(m_e + m_g) c_e}$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

Exercice 2

$$T_f = T_0 (T_0 = 0^\circ\text{C})$$

Un glaçon de masse $m_1 = 20 \text{ g}$ à la température $T_1 = -5^\circ\text{C}$ est plongé dans un calorimètre, de capacité thermique $C = 91 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, contenant $V = 50 \text{ cm}^3$ d'eau à la température $T = 14^\circ\text{C}$.

- Quelle est la masse m_0 de glaçon qui reste dans le calorimètre ?
- Quelle masse minimale m' d'eau prise à doit-on verser dans le calorimètre afin de faire fondre tout le glaçon ?

On donne : $c_g = 2,15 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $c_e = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $L_F = 332 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ et $\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Solution

a) Supposons que le glaçon n'a pas totalement fondu, donc l'équilibre est réalisé pour $T_0 = 0^\circ\text{C}$

La quantité de chaleur fournie par l'ensemble eau+calorimètre s'écrit :

$$Q_e + Q_c = m_e c_e (T_0 - T_e) + m_c c_c (T_0 - T_c)$$

$$T_e = T_c = T$$

$$Q_e + Q_c = m_e c_e (T_0 - T) + m_c c_c (T_0 - T)$$

$$Q_e + Q_c = (m_e c_e + m_c c_c)(T_0 - T)$$

$$c_e = c_c$$

$$Q_e + Q_c = (m_e c_e + m_c c_e)(T_0 - T)$$

$$m_c c_e = C = 91 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$Q_e + Q_c = (m_e c_e + C)(T_0 - T)$$

Le glaçon passe de la température $T_1 = -5^\circ\text{C}$ à $T_0 = 0^\circ\text{C}$; il reçoit la quantité de chaleur :

$$Q_g = m_g c_g (T_0 - T_1)$$

$$Q_g = m_g c_g (0 - T_1)$$

La fusion du glaçon à $T_0 = 0^\circ\text{C}$ nécessite la quantité de chaleur :

$$Q'_g = m'_g \times L_F$$

La quantité de chaleur totale reçue par le glaçon au cours de cette expérience est :

$$Q_g = Q_g + Q'_g$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$Q_g = m_g c_g (0 - T_1) + m'_g \times L_F$$

où m'_g est la masse de glaçon fondue.

Le système étant isolé, on peut écrire :

$$Q_e + Q_c + Q_g + Q'_g = 0$$

$$m_g c_g (T_0 - T_1) + m'_g \times L_F + (m_e c_e + C)(T_0 - T) = 0$$

$$m'_g \times L_F = -(m_e c_e + C)(T_0 - T) - m_g c_g (T_0 - T_1)$$

$$m'_g \times L_F = (m_e c_e + C)(T - T_0) + m_g c_g (T_1 - T_0)$$

$$m'_g = \frac{(m_e c_e + C)(T - T_0) + m_g c_g (T_1 - T_0)}{L_F}$$

$$m_e = \rho V = 1 \times 50 = 50 \text{ g}$$

$$m_e = 50 \text{ g}$$

$$m'_g = \frac{(50 \times 4,18 + 91)(14 - 0) + 20 \times 2,15(-5 - 0)}{332} = 12 \text{ g}$$

$$m'_g = 12 \text{ g}$$

La masse de glaçon qui reste dans le calorimètre est :

$$m_0 = m_g + m'_g$$

$$m_g = m_0 - m'_g$$

$$m_g = 20 - 12 = 8 \text{ g}$$

$$m_g = 8 \text{ g}$$

b) L'état d'équilibre final obtenu précédemment est constitué d'un calorimètre contenant une masse $m_e = 50 + 12 = 62 \text{ g}$ d'eau à la température T_0 et une masse 8 g de glaçon à la même température (T_0).

Lorsqu'on verse une masse m' à la température $T = 14 \text{ °C}$

$$m' c_e (T_0 - T) + m_g L_F = 0$$

$$-m' c_e (T_0 - T) = m_g L_F$$

$$m' = -\frac{m_g L_F}{c_e (T_0 - T)}$$

$$m' = -\frac{8 \times 332}{4,18 \cdot (0 - 14)} = 45,5 \text{ g}$$

$$m' = 45,5 \text{ g}$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

II.3. Premier principe de la thermodynamique

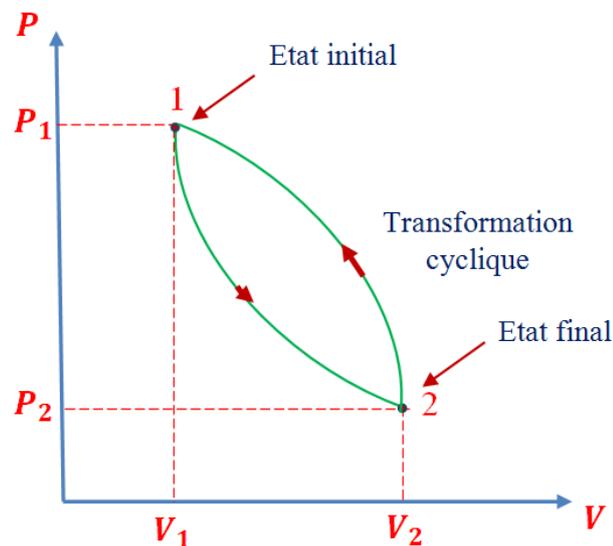
- ❖ Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état (**1^{er} énoncé : U est une fonction d'état**) extensive et conservative (**2^{ème} énoncé : principe de conservation de l'énergie**): l'énergie interne, notée U s'exprime en Joules
- ❖ Cette énergie n'est pas mesurable ; seule la variation d'énergie interne (ΔU) peut être déterminée.
- ❖ L'énergie se transforme d'une forme à une autre et se conserve.
- ❖ La variation de l'énergie interne (ΔU) d'un système fermé lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail (W) et de la quantité de chaleur (Q) échangée avec le milieu extérieur.

$$\Delta U = U_B - U_A = W_B + Q_B = W_A + Q_A = W + Q$$

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

- ❖ Pour une transformation cyclique

$$\Delta U = 0$$



$$W_{1-2} = -nRT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$W_{2-1} = -nRT \left[\ln \frac{V_1}{V_2} \right]$$

$$W_{2-1} = nRT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$W_{\text{Cycle}} = W_{1-2} + W_{2-1}$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$W_{\text{Cycle}} = -nRT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right] + nRT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right] = 0$$

$$W_{\text{Cycle}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = W_{\text{Cycle}} + Q_{\text{Cycle}} = 0$$

$$W_{\text{Cycle}} = -Q_{\text{Cycle}}$$

- ❖ dU différentielle totale exacte

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

$$dU = -P dV + mc_v dT$$

$$U = U(V, T)$$

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

- ❖ ΔU ne dépend que de l'état initial et l'état final. Les grandeurs W et Q dépendent du chemin suivi.
- ❖ $\begin{cases} W > 0, Q < 0 \rightarrow \text{reçu par le système} \\ W < 0, Q > 0 \rightarrow \text{cédé par le système} \end{cases}$
- ❖ Pour une transformation isochore (volume constant ($V = \text{Cte}$), ($dV = 0$)),

$$dU = \delta Q_V$$

Remarque

Il y a égalité entre la variation d'énergie interne et la quantité de chaleur reçue, qui devient alors une fonction d'état.

$$dU = dQ_V$$

- ❖ Pour une transformation isobare (pression constant ($P = P_{\text{ext}} = \text{Cte}$), ($dP = 0$)),
- $$dH = \delta Q_P$$

$$dU = dQ_P$$

- ❖ Pour une transformation cyclique

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = W_{\text{Cycle}} + Q_{\text{Cycle}} = 0$$

$$W_{\text{Cycle}} = -Q_{\text{Cycle}}$$

- ❖ ΔU : variation macroscopique.
- ❖ dU : variation infinitésimale (notation différentielle)
- ❖ Pour un système isolé $W = 0$, $Q = 0$, $\Delta U = U_2 - U_1 = 0 \rightarrow U_2 = U_1 \rightarrow$ l'énergie interne constante.

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

Remarque

L'énergie est une grandeur physique dont les variations peuvent se manifester sous diverses formes : mécanique, électrique, calorifique, chimique, lumineuse, etc...

II.3.1. Enthalpie H

Pour une transformation isobare (pression constante ($P = Cte$), ($dP = 0$)), $Q_P = \Delta H$

$$\begin{cases} Q_P = \Delta U - W \\ \Delta U = U_2 - U_1 \\ W = -P_2V_2 + P_1V_1 \end{cases} \rightarrow Q_P = U_2 - U_1 - (-P_2V_2 + P_1V_1)$$

$$Q_P = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1$$

$$Q_P = U_2 + P_2V_2 - U_1 - P_1V_1$$

$$Q_P = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

$$Q_P = H_2 - H_1$$

$$Q_P = \Delta H$$

$$H = U + PV$$

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} mc_P dT = mc_P(T_2 - T_1)$$

$$Q_P = mc_P(T_2 - T_1)$$

$$Q_P = \Delta H = C_P(T_2 - T_1)$$

❖ $\Delta H > 0$: Endothermique

❖ $\Delta H < 0$: Exothermique

Variation infinitésimale de température

Pour une transformation isobare (pression constante ($P = Cte$), ($dP = 0$)), $\delta Q_P = dH$

$$\delta Q_P = dH = C_P dT$$

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

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

C_P : Capacité calorifique à pression constante

Pour une transformation isochore (volume constante ($V = Cte$), ($dV = 0$)), $\delta Q_V = dU$

$$\delta Q_V = dU = C_V dT$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

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

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

c_V : Capacité calorifique à volume constant

II.4. Application du premier principe aux gaz parfaits

II.4.1. Première loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. Sa variation est définie par :

$$dU = \delta Q_V = n c_V dT$$
$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT$$

II.4.2. Deuxième loi de Joule

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$dH = \delta Q_P = n c_P dT$$
$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_P dT$$

- ❖ $T_2 > T_1$: échauffement, le gaz reçoit de la chaleur $Q > 0$
- ❖ $T_2 < T_1$: refroidissement, le gaz perd de la chaleur $Q < 0$

II.4.3. Relation entre Q_P et Q_V

Le premier principe de la thermodynamique conduit à :

$$\Delta U = W + Q_P \rightarrow Q_P = \Delta U - W$$

Transformation isochore : $\Delta U = Q_V$

$$Q_P = Q_V - W$$

II.4.4. Relation entre C_p et C_v (relation de Mayer)

$$H = U + PV$$

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

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

$$\begin{cases} dH = n c_P dT \\ dU = n c_V dT \rightarrow dH = dU + d(PV) \rightarrow n c_P dT = n c_V dT + d(nRT) \\ PV = nRT \end{cases}$$

$$n c_P dT = n c_V dT + n R dT$$

$$c_P = c_V + R$$

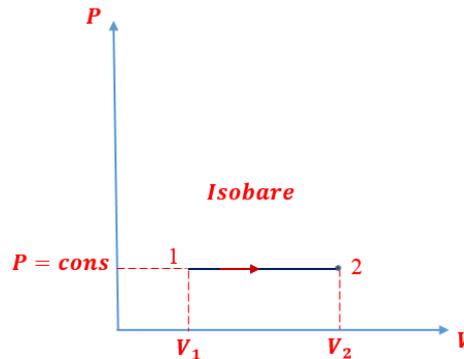
Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$c_p - c_v = R$$

II.5. Transformation des gaz parfaits

II.5.1. Transformation isobare réversible

Le système est soumis à une pression extérieure constante ($P = P_{ext} = Cte \rightarrow dP = 0$)



Le système évolue d'un état initial **1** à un état final **2** conduit à : $P_1 = P_2 = P_{ext}$

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

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} dV$$

$$W = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

$$W = -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

$$W = -nRT_2 + nRT_1$$

$$W = -nR(T_2 - T_1)$$

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT \rightarrow Q_P = \Delta H = n c_p (T_2 - T_1)$$

$$Q_P = \Delta H = n c_p (T_2 - T_1)$$

II.5.2. Transformation isochore réversible

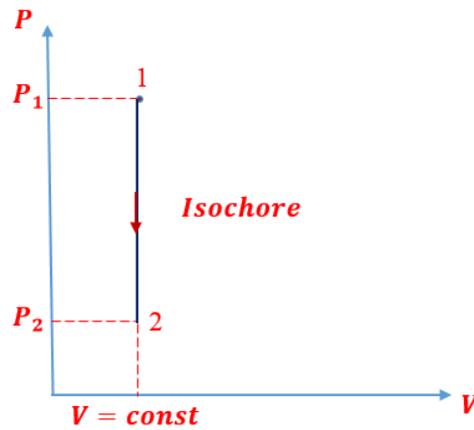
Pour une transformation isochore (volume constant ($V = cte$), ($dV = 0$)), la chaleur échangée (Q_V) est égale à la variation d'énergie interne (ΔU) : $Q_V = \Delta U$

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \\ V_1 = V_2 = V \end{cases} \rightarrow \begin{cases} P_1 V = nRT_1 \\ P_2 V = nRT_2 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \frac{P_1}{T_1} = \frac{nR}{V} \\ \frac{P_2}{T_2} = \frac{nR}{V} \end{cases} \rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{nR}{V} = Cte$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$W = 0$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique



$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$Q_V = \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

II.5.3. Transformation isotherme réversible

Dans le cas d'une transformation isotherme d'un état initial (1) vers un état final (2), seules les variables **P** et **V** varient, Si **P** augmente **V** diminue et vice versa.

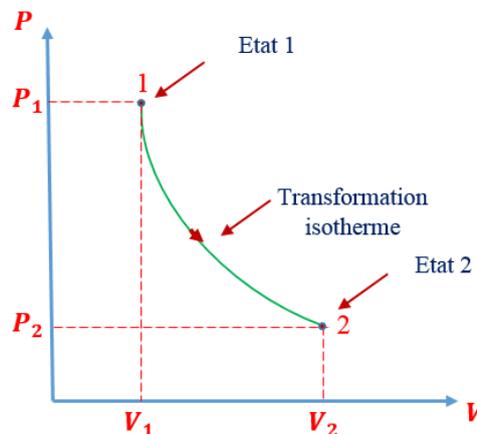
$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \\ T_1 = T_2 = T \end{cases} \rightarrow \begin{cases} P_1 V_1 = nRT \\ P_2 V_2 = nRT \end{cases} \rightarrow \{P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = nRT = cte$$

$$\{P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = nRT = cte$$

$$dU = n c_V dT = 0 = \delta Q + \delta W$$

Une transformation isotherme est une transformation à énergie interne constante.

$$\delta Q = -\delta W$$



$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$\delta W_{1 \rightarrow 2} = -\frac{nRT}{V} dV$$

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

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

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT [\ln V_2 - \ln V_1]$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

II.5.4. Transformation adiabatique réversible

Si le système est thermiquement isolé, $\delta Q = 0$ et le seul échange avec l'extérieur se fait uniquement sous forme de travail. La transformation s'appelle alors une transformation adiabatique.

D'après le premier principe :

$$dU = \delta w + \delta Q$$

$$dU = -PdV + \delta Q$$

$$\begin{cases} \delta Q = dU + PdV \\ dU = n c_V dT \end{cases} \rightarrow \delta Q = n c_V dT + PdV$$

$$\delta Q = n c_V dT + PdV = 0$$

$$n c_V dT = -PdV$$

$$H = U + PV$$

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

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

$$dH = dU + VdP + PdV$$

$$\begin{cases} dH = dU + VdP + PdV \\ dU = -PdV + \delta Q \end{cases} \rightarrow n c_P dT = -PdV + \delta Q + VdP + PdV$$

$$dH = n c_P dT$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$\delta Q = n c_p dT - VdP = 0$$

$$n c_p dT = VdP$$

$$\begin{cases} n c_v dT = -PdV \\ n c_p dT = VdP \end{cases} \rightarrow \frac{n c_v dT}{n c_p dT} = \frac{-PdV}{VdP}$$

$$\frac{c_v}{c_p} = \frac{-PdV}{VdP}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = -\frac{VdP}{PdV}$$

$$\left(\frac{c_p}{c_v}\right) \left(\frac{dV}{V}\right) = \left(-\frac{VdP}{PdV}\right) \left(\frac{dV}{V}\right)$$

$$\left(\frac{c_p}{c_v}\right) \left(\frac{dV}{V}\right) = -\frac{dP}{P}$$

$$\frac{dP}{P} = -\left(\frac{c_p}{c_v}\right) \left(\frac{dV}{V}\right)$$

On pose $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, γ constante adiabatique

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

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\gamma \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \gamma \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = \text{Cte}$$

$PV^\gamma = \text{Cte} \rightarrow$ Formule de Laplace

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} \\ P_2 V_2 = nRT_2 \rightarrow P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} \end{cases} \rightarrow P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma \rightarrow \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma = \frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$\frac{T_2}{V_2} V_2^\gamma = \frac{T_1}{V_1} V_1^\gamma$$

$$T_2 V_2^{-1} V_2^\gamma = T_1 V_1^{-1} V_1^\gamma$$

$$T_2 V_2^{-1+\gamma} = T_1 V_1^{-1+\gamma}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = Cte$$

$$T V^{\gamma-1} = Cte$$

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} \\ P_2 V_2 = nRT_2 \rightarrow V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} \end{cases} \rightarrow P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} \right)^\gamma$$

$$P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} \right)^\gamma$$

$$P_2 (nR)^\gamma \left(\frac{T_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 (nR)^\gamma \left(\frac{T_1}{P_1} \right)^\gamma$$

$$P_2 \left(\frac{T_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 \left(\frac{T_1}{P_1} \right)^\gamma$$

$$P_2 P_2^{-\gamma} T_2^\gamma = P_1 P_1^{-\gamma} T_1^\gamma$$

$$P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma$$

$$T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}$$

$$\left(T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$T_2^{\frac{\gamma}{\gamma}} P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1^{\frac{\gamma}{\gamma}} P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cte$$

Travail échange au cours d'une transformation adiabatique

Système fermé

$$\begin{cases} dU = \delta w + \delta Q \\ \delta Q = 0 \\ dU = n c_V dT \end{cases} \rightarrow \delta w = n c_V dT$$

$$W = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT$$

$$W = n c_V (T_2 - T_1)$$

$$W = n c_V \Delta T$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

Calcul du c_V

$$\begin{cases} R = c_P - c_V \\ \gamma = \frac{c_P}{c_V} \rightarrow c_P = \gamma c_V \rightarrow R = \gamma c_V - c_V \end{cases}$$

$$R = c_V(\gamma - 1)$$

$$c_V = \frac{R}{(\gamma - 1)}$$

$$W = \frac{nR}{(\gamma - 1)} \Delta T$$

$$W = \frac{nR}{(\gamma - 1)} (T_2 - T_1)$$

$$W = \frac{1}{(\gamma - 1)} (nRT_2 - nRT_1)$$

$$W = \frac{1}{(\gamma - 1)} (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$\Delta U = n c_V \Delta T = W = \frac{1}{(\gamma - 1)} (nRT_2 - nRT_1)$$

$$\Delta H = n c_P \Delta T$$

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} \rightarrow c_P = \gamma c_V$$

$$\Delta H = n \gamma c_V \Delta T$$

$$\Delta H = \gamma n c_V \Delta T$$

$$\Delta H = \gamma \Delta U$$

Système ouvert

Travail technique $W_t = VdP$

$$PV^\gamma = Cte \rightarrow \text{Formule de Laplace}$$

$$\ln(PV^\gamma) = \ln(Cte)$$

$$\ln P + \ln V^\gamma = Cte$$

$$\ln P + \gamma \ln V = Cte$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

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

$$V dP = -\gamma P dV$$

$$W = -P dV$$

$$V dP = \gamma W$$

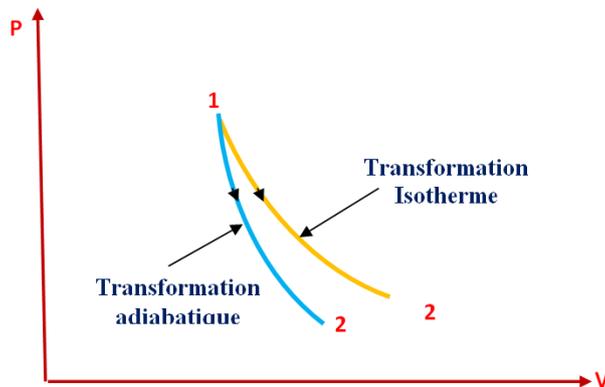
Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$W_t = \gamma W$$

$$W_t = \gamma \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

Remarque

Lorsque le gaz subit une détente isotherme le système prend de la chaleur de l'extérieur qui apparaît dans l'augmentation de son volume, mais au cours d'une détente adiabatique le système se refroidit plus rapidement tout en ayant un volume réduit comparativement à l'isotherme



Transformation isotherme : pente isotherme

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \\ T_1 = T_2 = T \end{cases} \rightarrow \begin{cases} P_1 V_1 = nRT \\ P_2 V_2 = nRT \end{cases} \rightarrow \{P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = nRT = cte$$

$$PV = nRT = cte = A$$

$$\frac{d(PV)}{dV} = \frac{VdP}{dV} + \frac{PdV}{dV} = \frac{dA}{dV}$$

$$\frac{d(PV)}{dV} = \frac{VdP}{dV} + P = 0$$

$$\frac{VdP}{dV} + P = 0 \rightarrow \frac{VdP}{dV} = -P$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V} = \text{tg } \alpha$$

Transformation adiabatique : pente adiabatique

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = PV^\gamma = Cte$$

$$PV^\gamma = Cte = A$$

$$\frac{d(PV^\gamma)}{dV} = \frac{V^\gamma dP}{dV} + \frac{P dV^\gamma}{dV} = \frac{dA}{dV}$$

$$\frac{d(PV^\gamma)}{dV} = \frac{V^\gamma dP}{dV} + \frac{P dV^\gamma}{dV} = 0$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$\begin{aligned} \frac{d(PV^\gamma)}{dV} &= \frac{V^\gamma dP}{dV} + P \gamma V^{\gamma-1} = 0 \\ \frac{V^\gamma dP}{dV} + P \gamma V^{\gamma-1} &= 0 \rightarrow \frac{V^\gamma dP}{dV} = -P \gamma V^{\gamma-1} \\ \frac{V^\gamma dP}{dV} &= -P \gamma V^{\gamma-1} \\ \frac{dP}{dV} &= \frac{-P \gamma V^{\gamma-1}}{V^\gamma} \\ \frac{dP}{dV} &= \frac{-P \gamma V^\gamma V^{-1}}{V^\gamma} \\ \frac{dP}{dV} &= -P \gamma V^{-1} \\ \frac{dP}{dV} &= -\frac{P \gamma}{V} \\ \frac{dP}{dV} &= -\gamma \frac{P}{V} = \operatorname{tg} \alpha' \\ \frac{dP}{dV} &= -\gamma \frac{P}{V} = \operatorname{tg} \alpha' \\ \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha} &= \frac{-\gamma \frac{P}{V}}{-\frac{P}{V}} \\ \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha} &= \gamma > 1 \\ \operatorname{tg} \alpha' &> \operatorname{tg} \alpha \end{aligned}$$

On conclut que dans le diagramme (P-V), l'adiabatique est plus raide que l'isotherme.

II.5.5. Transformation polytropique

Une transformation est dite polytropique si à chaque instant le système est dans un état d'équilibre interne. Cette transformation se classe entre le cas isotherme et le cas adiabatique. Elle s'approche davantage d'une transformation réelle et son équation caractéristique est :

$$\begin{aligned} PV^K &= Cte \\ T V^{K-1} &= Cte \\ TP^{\frac{1-K}{\gamma}} &= Cte \end{aligned}$$

Si :

- ❖ $K = 0 \rightarrow PV^0 = Cte \rightarrow P = Cte$: Transformation isobare
- ❖ $K = 1 \rightarrow PV^1 = Cte \rightarrow PV = Cte$: Transformation isotherme

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

- ❖ $K = \gamma \rightarrow PV^\gamma = Cte$: Transformation adiabatique
- ❖ $K = \infty \rightarrow PV^\infty = Cte \rightarrow P^\frac{1}{\infty} V = Cte \rightarrow P^0 V = Cte$: Transformation isochore

II. 5.6. Exercices corrigés

Exercice 1

On considère une mole de gaz parfait dont le rapport $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ est constant. On fait subir à ce gaz une transformation polytropique de l'état 1 (P_1, V_1, T_1) à l'état 2 (P_2, V_2, T_2).

1/ Montrer que le travail échangé W s'écrit :

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(K - 1)}$$

2/ Montrer que la quantité de chaleur Q s'écrit :

$$Q = C_m (T_2 - T_1)$$

On exprimera C_m en fonction de k et γ .

Solution

$$\begin{cases} \delta W = -P dV \\ P = \frac{Cte}{V^K} \end{cases} \rightarrow \delta W = -\frac{Cte}{V^K} dV \rightarrow W = -Cte \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^K} = -Cte \int_{V_1}^{V_2} V^{-K} dV$$

$$W = -Cte \left[\frac{V^{-K+1}}{-K+1} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W = -Cte \left(\frac{V_2^{-K+1} - V_1^{-K+1}}{-K+1} \right)$$

$$P_1 V_1^K = P_2 V_2^K = Cte$$

$$W = \frac{Cte V_2^{-K+1} - Cte V_1^{-K+1}}{K-1}$$

$$W = \frac{P_2 V_2^K V_2^{-K+1} - P_1 V_1^K V_1^{-K+1}}{K-1}$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{K-1}$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{K-1}$$

Gaz parfait

$$\Delta U = n c_v \Delta T = W = \frac{nRT_2 - nRT_1}{(\gamma - 1)}$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T = W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(\gamma - 1)}$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

D'après le premier principe, on a :

$$\Delta U = W + Q$$

$$Q = \Delta U - W$$

$$Q = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} - \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{K - 1}$$

$$Q = \left[\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{K - 1} \right] (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$Q = \left[\frac{K - 1 - (\gamma - 1)}{(\gamma - 1)(K - 1)} \right] (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$Q = \left[\frac{K - \gamma}{(\gamma - 1)(K - 1)} \right] (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$Q = \left[\frac{K - \gamma}{(\gamma - 1)(K - 1)} \right] (RT_2 - RT_1)$$

$$Q = \left[\frac{K - \gamma}{(\gamma - 1)(K - 1)} \right] R(T_2 - T_1)$$

$$Q = \left[\frac{K - \gamma}{(\gamma - 1)(K - 1)} \right] R(T_2 - T_1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q = \left[\frac{K - \gamma}{(\gamma - 1)(K - 1)} \right] R(T_2 - T_1) \rightarrow C_m = \left[\frac{K - \gamma}{(\gamma - 1)(K - 1)} \right] R \\ Q = C_m(T_2 - T_1) \end{array} \right.$$

$$C_m = \left[\frac{K - \gamma}{(\gamma - 1)(K - 1)} \right] R$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K = \gamma \rightarrow (C_m = 0) \text{ transformation adiabatique lente} \\ K = 0 \rightarrow \left(C_m = \frac{-\gamma R}{(\gamma - 1)} = C_p \right) \text{ transformation est isobare } (PV^0 = P = \text{Cte}) \\ K = \infty \rightarrow \left(C_m = \frac{R}{(\gamma - 1)} \right) \text{ transformation est isochore} \\ K = 1 \rightarrow (C_m = \infty) \text{ transformation est isotherme } (PV^1 = \text{Cte}) \end{array} \right.$$

Exercice 2

Une masse $m = 5 \text{ kg}$ du gaz d'hélium ($M_{\text{He}} = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) se détend de façon polytropique et réversible dans un système fermé d'une pression $P_1 = 10 \text{ bar}$ et une température $T_1 = 400^\circ\text{C}$ à une pression $P_2 = 2 \text{ bar}$ et une température $T_2 = 120^\circ\text{C}$. Le gaz d'hélium est supposé parfait. Calculer :

1/ les volumes V_1 et V_2 .

2/ le coefficient k

3/ le travail échangé par le gaz W .

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

4/ la quantité de chaleur Q

Solution

1/ les volumes V_1 et V_2

$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5}{4 \times 10^{-3}} = 1.25 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$\begin{cases} V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1.25 \times 10^3 \times 8.14 (400 + 273)}{10 \times 10^5} = 6.99 \text{ m}^3 \\ V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1.25 \times 10^3 \times 8.14 (120 + 273)}{2 \times 10^5} = 20.42 \text{ m}^3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_1 = 6.99 \text{ m}^3 \\ V_2 = 20.42 \text{ m}^3 \end{cases}$$

2/ le coefficient k

$$PV^K = Cte$$

$$P_1 V_1^K = P_2 V_2^K$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2^K}{V_1^K}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^K$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^K$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = K \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$K = \frac{\ln \frac{P_1}{P_2}}{\ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$K = \frac{\ln \frac{10}{2}}{\ln \left(\frac{20.42}{6.99}\right)} = 1.5$$

$$K = 1.5$$

3/ le travail échangé par le gaz W

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{K - 1}$$

$$W = \frac{2 \times 10^5 \times 20.42 - 10 \times 10^5 \times 6.99}{1.5 - 1} = -5.81 \times 10^6 \text{ J}$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$W = -5.81 \times 10^6 J$$

4/ la quantité de chaleur Q

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

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1)$$

$$C_V = \frac{3}{2} nR \text{ et } C_P = \frac{5}{2} nR \text{ (gaz monoatomique)}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} 1.25 \times 10^3 \times 8.314 ((120 + 273) - (400 + 273))$$

$$\Delta U = -4.36 \times 10^6 J$$

$$\Delta U = W + Q$$

$$Q = \Delta U - W$$

$$Q = -4.36 \times 10^6 - (-5.81 \times 10^6)$$

$$Q = 1.45 \times 10^6 J$$

Exercice 3

Un gaz d'ammoniac NH_3 , qui est suppose parfait, subit une compression de l'état 1 ($P_1 = 1 \text{ bar}, V_1 = 15 \text{ l et } T_1 = 22^\circ\text{C}$) à l'état 2 ($P_2 = 4 \text{ bar}, V_2 \text{ et } T_2$). Cette compression s'effectue selon une transformation polytropique de coefficient $K = 1.25$. Calculer :

1/ le nombre de moles n et la capacité calorifique à pression constante C_P de ce gaz.

Calculer :

2/ la température T_2 .

3/ la variation de l'enthalpie ΔH .

4/ le travail W nécessaire à cette compression.

5/ la quantité de chaleur Q mise en jeu.

Solution

1/ le nombre de moles et capacité calorifique à pression constante C_P

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$$

$$n = \frac{1 \times 10^5 \times 15 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273 + 22)} = 0.612 \text{ mol}$$

$$n = 0.612 \text{ mol}$$

Gaz polyatomique

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$C_p = \frac{8}{2} n R$$

$$C_p = \frac{8}{2} \times 0.612 \times 8.314 = 20.34 \text{ J.K}^{-1}$$

2/ la température T_2

$$T P^{\frac{1-K}{K}} = Cte$$

$$T_2 P_2^{\frac{1-K}{K}} = T_1 P_1^{\frac{1-K}{K}}$$

$$T_2 = T_1 \frac{P_1^{\frac{1-K}{K}}}{P_2^{\frac{1-K}{K}}}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-K}{K}}$$

$$T_2 = 22 \times \left(\frac{1}{4} \right)^{\frac{1-1.25}{1.25}}$$

3/ la variation de l'enthalpie ΔH

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT \rightarrow \Delta H = n c_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n c_p (T_2 - T_1)$$

4/ le travail W nécessaire à cette compression

$$W_t = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

$$P_1 V_1^K = P_2 V_2^K = P V^K$$

$$P_1 V_1^K = P V^K \rightarrow V^K = \frac{P_1 V_1^K}{P}$$

$$V_1 = \left(\frac{P_1 V_1^K}{P} \right)^{\frac{1}{K}}$$

$$V_1 = \frac{P_1^{\frac{1}{K}} V_1}{P^{\frac{1}{K}}}$$

On pose $a = \frac{1}{K}$

$$V_1 = \frac{P_1^a V_1}{P^a}$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$W_t = \int_{P_1}^{P_2} \frac{P_1^a V_1}{P^a} dP$$

$$W_t = P_1^a V_1 \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P^a}$$

$$W_t = P_1^a V_1 \int_{P_1}^{P_2} P^{-a} dP$$

$$W_t = P_1^a V_1 \left[\frac{P^{-a+1}}{-a+1} \right]_{P_1}^{P_2}$$

$$W_t = \frac{P_1^a V_1}{-a+1} [P^{-a+1}]_{P_1}^{P_2}$$

$$W_t = \frac{P_1^a V_1}{-a+1} [P_2^{-a+1} - P_1^{-a+1}]$$

$$P_2 V_2^K = P_1 V_1^K$$

$$(P_2 V_2^K)^{\frac{1}{K}} = (P_1 V_1^K)^{\frac{1}{K}}$$

$$P_2^{\frac{1}{K}} V_2 = P_1^{\frac{1}{K}} V_1$$

$$P_2^a V_2 = P_1^a V_1$$

$$W_t = \frac{1}{-a+1} [P_2^a V_2 P_2^{-a+1} - P_1^a V_1 P_1^{-a+1}]$$

$$W_t = \frac{1}{-a+1} [P_2 V_2 - P_1 V_1]$$

$$W_t = \frac{1}{1-a} [P_2 V_2 - P_1 V_1]$$

$$W_t = \frac{1}{1-\frac{1}{K}} [P_2 V_2 - P_1 V_1]$$

$$W_t = \frac{1}{\frac{K}{K-1}} [P_2 V_2 - P_1 V_1]$$

$$W_t = \frac{K}{K-1} [P_2 V_2 - P_1 V_1]$$

$$W_t = \frac{K}{K-1} [nRT_2 - nRT_1]$$

$$W_t = \frac{KnR}{K-1} [T_2 - T_1]$$

5/ la quantité de chaleur Q mise en jeu.

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

$$\delta Q = dU - \delta W$$

$$H = U + PV$$

$$U = H - PV$$

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$\delta Q = dU - \delta W$$

$$\delta Q = d(H - PV) - \delta W$$

$$\delta Q = d(H - PV) + P dV$$

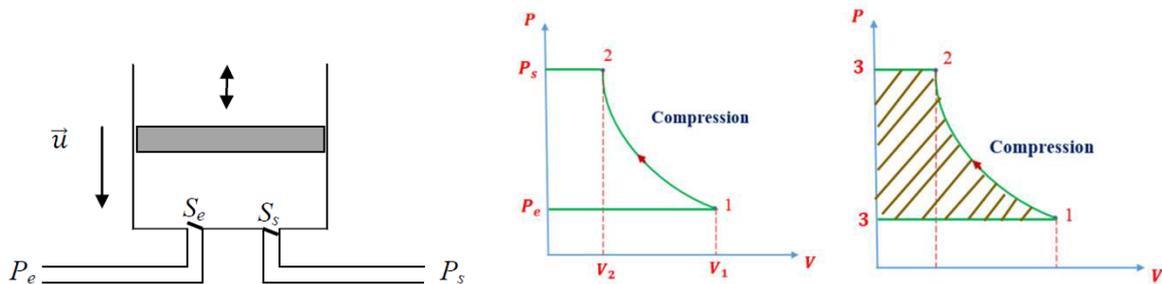
$$\delta Q = dH - P dV - V dP + P dV$$

$$\delta Q = dH - V dP$$

$$\delta Q = dH - \delta W_t$$

$$Q = \Delta H - W_t$$

Rappel



(3) → (1) phase d'admission, soupape S_e ouverte, système ouvert, $W_{3-1} = -P_e V_1$

(1) → (2) les soupapes sont fermées, système fermé, $w_{1-2} = -\int_{V_1}^{V_2} P dV$

(2) → (3) phase de refoulement, soupape S_s ouverte, système ouvert, $w_{2-3} = P_s V_2$

L'aire hachurée correspond au travail total fourni par l'extérieur au système au cours d'un cycle. Ce travail est appelé travail de transvasement. Il s'agit du travail échangé entre le piston et le fluide lors du transvasement et de la compression.

$$W_t = -P_e V_1 - \int_{V_1}^{V_2} P dV + P_s V_2$$

$$W_t = -P_e V_1 + P_s V_2 - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$W_t = -P_1 V_1 + P_2 V_2 - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$W_t = P_2 V_2 - P_1 V_1 - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

En intégrant par parties

Chapitre II : Notions sur la chaleur, modes de transfert thermique et Premier principe de la thermodynamique

$$\int_1^2 d(PV) = \int_{V_1}^{V_2} P dV + \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

Avec l'état 1 (P_1, V_1) et l'état 2 (P_2, V_2) on obtient

$$\int_1^2 d(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = \int_{V_1}^{V_2} P dV + \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

$$W_t = P_2 V_2 - P_1 V_1 - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

$$W_t = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$



Chapitre III
Machines et deuxième principe de la
thermodynamique



III.1. Second principe de la thermodynamique

Le second principe est apparu comme une nécessité pour expliquer en particulier les phénomènes irréversibles.

III.1.1. Quelques énoncés historiques

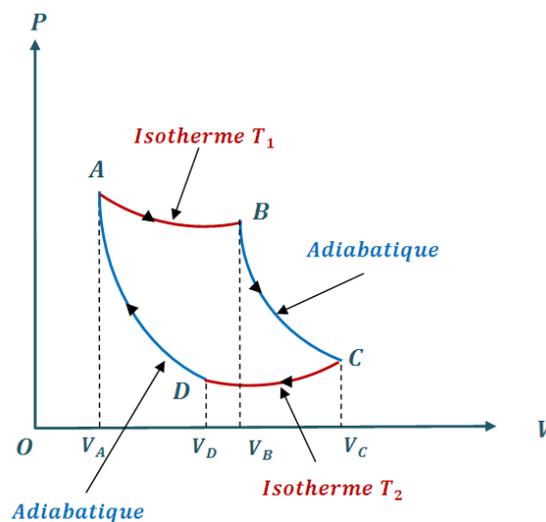
Énoncé de Clausius (1850) : "La chaleur ne passe pas spontanément d'une source froide à une source chaude.

Énoncé de Kelvin-Planck (1852): " Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur "

Énoncé de Carnot: "Si un système fournit du travail au cours d'une transformation cyclique, il échange nécessairement de la chaleur avec au moins deux sources de chaleur à deux températures différentes".

III.1.2. Cycle de Carnot 1824

- ❖ On appelle cycle de Carnot un cycle **ditherme** et **réversible**, Il comporte deux transformations isothermes et deux transformations adiabatiques **réversibles**.
- ❖ Pour fournir du travail au milieu extérieur, une machine diatherme doit nécessairement **recevoir** de la chaleur de la source **chaude** et en **fournir** à la source **froide**.



- ❖ AB isotherme : T_1
- ❖ BC adiabatique : de T_1 à T_2
- ❖ CD isotherme : T_2
- ❖ DA adiabatique : de T_2 à T_1

Transformation isotherme $A \rightarrow B$

Pour $n = 1$ mole

$$dU = n c_V dT = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_1 = Q_{AB} = -W_{AB}$$

$$PV = RT \rightarrow P = \frac{RT}{V}$$

$$T = T_1$$

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} -\frac{RT_1}{V} dV$$

$$W_{AB} = -RT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$W_{AB} = -RT_1 [\ln V]_{V_A}^{V_B}$$

$$W_{AB} = -RT_1 [\ln V_B - \ln V_A]$$

$$W_{AB} = -RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right]$$

$$W_{AB} = -RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right]$$

$$dU = c_V dT = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_1 = Q_{AB} = -W_{AB}$$

$$Q_1 = Q_{AB} = RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right]$$

Transformation adiabatique $B \rightarrow C$

$$Q_{BC} = 0$$

$$\begin{cases} dU = \delta w + \delta Q \\ \delta Q = 0 \rightarrow \delta w = n c_V dT \\ dU = n c_V dT \end{cases}$$

$$W_{BC} = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT$$

$$W_{BC} = c_V (T_2 - T_1)$$

$$W_{BC} = c_V \Delta T$$

Calcul du c_V

$$\begin{cases} R = c_P - c_V \\ \gamma = \frac{c_P}{c_V} \rightarrow c_P = \gamma c_V \rightarrow R = \gamma c_V - c_V \end{cases}$$

$$R = c_V (\gamma - 1)$$

$$c_V = \frac{R}{(\gamma - 1)}$$

$$W_{BC} = \frac{R}{(\gamma - 1)} \Delta T$$

$$W_{BC} = \frac{R}{(\gamma - 1)} (T_2 - T_1)$$

$$W_{BC} = \frac{R}{(\gamma - 1)} (T_2 - T_1)$$

Transformation isotherme C → D

$$dU = n c_V dT = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_2 = Q_{CD} = -W_{CD}$$

$$PV = RT \rightarrow P = \frac{RT}{V}$$

$$T = T_2$$

$$W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} -\frac{RT_2}{V} dV$$

$$W_{CD} = -RT_2 \int_{V_C}^{V_D} \frac{dV}{V}$$

$$W_{CD} = -RT_2 [\ln V]_{V_C}^{V_D}$$

$$W_{CD} = -RT_2 [\ln V_D - \ln V_C]$$

$$W_{CD} = -RT_2 \left[\ln \frac{V_D}{V_C} \right]$$

$$W_{CD} = -RT_2 \left[\ln \frac{V_D}{V_C} \right]$$

$$Q_2 = Q_{CD} = -W_{CD}$$

$$Q_2 = Q_{CD} = RT_2 \left[\ln \frac{V_D}{V_C} \right]$$

Transformation adiabatique D → A

$$Q_{DA} = 0$$

$$\begin{cases} dU = \delta w + \delta Q \\ \delta Q = 0 \\ dU = n c_V dT \end{cases} \rightarrow \delta w = n c_V dT$$

$$W_{DA} = \int_{T_2}^{T_1} c_V dT$$

$$W_{DA} = c_V (T_1 - T_2)$$

$$W_{DA} = c_V \Delta T$$

$$W_{DA} = \frac{R}{(\gamma - 1)} (T_1 - T_2) c_V = \frac{R}{(\gamma - 1)}$$

$$W_{DA} = \frac{R}{(\gamma - 1)} \Delta T$$

$$W_{DA} = \frac{R}{(\gamma - 1)} (T_1 - T_2)$$

Bilan des échanges de chaleur

- ❖ Transformation isotherme $AB \rightarrow Q_1 = Q_{AB} = RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right]$
- ❖ Transformation adiabatique $BC \rightarrow Q_{BC} = 0$
- ❖ Transformation isotherme $CD \rightarrow Q_2 = Q_{CD} = RT_2 \left[\ln \frac{V_D}{V_C} \right]$
- ❖ Transformation adiabatique $DA \rightarrow Q_{DA} = 0$

Signe des quantités de chaleur

$$Q_1 = RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right] > 0$$

$$Q_2 = RT_2 \left[\ln \frac{V_D}{V_C} \right] < 0$$

Relation entre les températures T_1 et T_2 et les volumes V_A, V_B, V_C et V_D

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = Cte \rightarrow \text{Formule de Laplace}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = Cte$$

$$T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = Cte$$

Transformation adiabatique $B \rightarrow C$

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$

Transformation adiabatique $D \rightarrow A$

$$T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_1 V_B^{\gamma-1}}{T_1 V_A^{\gamma-1}} = \frac{T_2 V_C^{\gamma-1}}{T_2 V_D^{\gamma-1}}$$

$$\frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}}$$

$$\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Chapitre III: Machines et deuxième principe de la thermodynamique

$$\begin{aligned}\diamond Q_1 &= RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right] \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = R \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right] \\ \diamond Q_2 &= -RT_2 \left[\ln \frac{V_C}{V_D} \right] \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = -R \left[\ln \frac{V_C}{V_D} \right] = -R \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right] \\ &\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \\ &\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0\end{aligned}$$

Cette relation est connue sous le nom d'**identité** de **Carnot-Clausius**.

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 : \text{Pour un cycle réversible}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 : \text{Pour un cycle irréversible}$$

Rendement

$$1^{\text{er}} \text{ principe} : \Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0 \rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$$

$$2^{\text{ème}} \text{ principe} : \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

Le rendement du moteur est défini par le rapport du travail fourni sur la chaleur qu'il a reçue de la source chaude.

$$\rho = -\frac{W}{Q_{SC}} = -\frac{-(Q_1 + Q_2)}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\rho = 1 + \frac{Q_F}{Q_{SC}} = 1 - \frac{T_F}{T_{SC}}$$

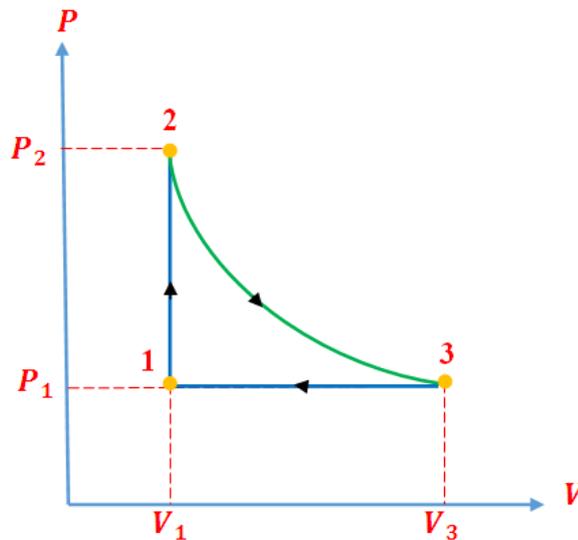
Remarque

- ❖ Le rendement (efficacité) du cycle de Carnot ne dépend que des températures des sources froides et chaudes.
- ❖ Le rendement d'un moteur thermique ne dépend que des températures ; il ne dépend pas de la nature du fluide.
- ❖ Le cycle est constitué de 2 isothermes et 2 adiabatiques.
- ❖ Les moteurs réels ont des rendements inférieurs à ceux des cycles de Carnot à cause des frottements et des turbulences.
- ❖ Pour augmenter le rendement des machines thermiques il faut diminuer le rapport $\frac{T_F}{T_{SC}}$

III.1.3. Cycle de Lenoir 1860

Etienne Lenoir fut le premier à construire avec succès un moteur fonctionnant selon le principe de la combustion interne. Le cycle de **Lenoir (1860)** est constitué de transformations suivantes :

- ❖ L'air et le carburant sont admis dans le cylindre. A la fin de l'admission, le système que constitue l'air emprisonné dans le cylindre se trouve dans l'état (1) décrit par (P_1, V_1, T_1) .
- ❖ Le carburant est brûlé (explosion) de façon très rapide, le volume ne change pas de façon significative. Le nouvel état (2) obtenu est décrit par $(P_2, V_2 = V_1, T_2)$.
- ❖ Le gaz emprisonné dans le cylindre se détend de manière adiabatique jusqu'à l'état (3) décrit par $(P_3 = P_1, V_3, T_3)$.
- ❖ La pression étant constante et égale à P_1 , les gaz brûlés sont expulsés du cylindre et se refroidissent au contact de l'atmosphère jusqu'à l'état (1).



Transformation isochore 1 → 2

$$W_{12} = 0$$

$$Q_{12} = \frac{R}{(\gamma - 1)} (T_2 - T_1)$$

Transformation adiabatique 2 → 3

$$Q_{23} = 0$$

$$W_{23} = \frac{R}{(\gamma - 1)} (T_3 - T_2)$$

Transformation isobare 3 → 1

$$W_{31} = -P(V_1 - V_3)$$

$$W_{31} = -R(T_1 - T_3)$$

$$W_{cycle} = W_{12} + W_{23} + W_{31}$$

$$W_{cycle} = 0 + \frac{R}{(\gamma - 1)}(T_3 - T_2) - R(T_1 - T_3)$$

$$W_{cycle} = \frac{R}{(\gamma - 1)}(T_3 - T_2) - R(T_1 - T_3)$$

L'efficacité thermique de ce cycle est donnée par :

$$\rho = -\frac{W}{Q_{sc}} = -\frac{W}{Q_{12}}$$

$$\rho = -\frac{\frac{R}{(\gamma-1)}(T_3 - T_2) - R(T_1 - T_3)}{\frac{R}{(\gamma-1)}(T_2 - T_1)}$$

$$\rho = \frac{-\frac{R}{(\gamma-1)}(T_3 - T_2)}{\frac{R}{(\gamma-1)}(T_2 - T_1)} + \frac{R(T_1 - T_3)}{\frac{R}{(\gamma-1)}(T_2 - T_1)}$$

$$\rho = -\frac{(T_3 - T_2)}{(T_2 - T_1)} + \frac{(\gamma - 1)(T_1 - T_3)}{(T_2 - T_1)}$$

$$\rho = -\frac{(T_3 - T_2)}{(T_2 - T_1)} + \frac{\gamma(T_1 - T_3) - (T_1 - T_3)}{(T_2 - T_1)}$$

$$\rho = \frac{-T_3 + T_2 + \gamma(T_1 - T_3) - T_1 + T_3}{(T_2 - T_1)}$$

$$\rho = \frac{(T_2 - T_1) + \gamma(T_1 - T_3)}{(T_2 - T_1)}$$

$$\rho = \frac{(T_2 - T_1)}{(T_2 - T_1)} + \frac{\gamma(T_1 - T_3)}{(T_2 - T_1)}$$

$$\rho = 1 + \gamma \frac{(T_1 - T_3)}{(T_2 - T_1)}$$

$$\rho = 1 - \gamma \frac{(T_3 - T_1)}{(T_2 - T_1)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} PV_1 = nRT_1 \rightarrow \frac{V_1}{V_3} = \frac{T_1}{T_3} \rightarrow \text{T. Isobare} \\ PV_3 = nRT_3 \end{array} \right. \rightarrow \frac{1}{\alpha} = \frac{T_1}{T_3}$$

$$\frac{V_3}{V_1} = \alpha$$

$$T_1 = T_3 \frac{1}{\alpha} \rightarrow T_1 = T_3 \alpha^{-1}$$

$$T_1 = T_3 \alpha^{-1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \rightarrow \frac{T_2}{T_3} = \frac{V_3^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \text{Transformation adiabatique} \\ \frac{V_3}{V_1} = \alpha \\ V_2 = V_1 \rightarrow \text{Transformation isochore} \end{array} \right.$$

$$\frac{T_2}{T_3} = \alpha^{\gamma-1}$$

$$T_2 = T_3 \alpha^{\gamma-1}$$

$$\rho = 1 - \gamma \frac{(T_3 - T_1)}{(T_2 - T_1)} \rightarrow \rho = 1 - \gamma \frac{(T_3 - T_3 \alpha^{-1})}{(T_3 \alpha^{\gamma-1} - T_3 \alpha^{-1})}$$

$$\rho = 1 - \gamma \frac{(1 - \alpha^{-1})T_3}{(\alpha^{\gamma-1} - \alpha^{-1})T_3}$$

$$\rho = 1 - \gamma \frac{(1 - \alpha^{-1})}{(\alpha^{\gamma-1} - \alpha^{-1})}$$

$$\rho = 1 - \gamma \frac{\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)}{(\alpha^{\gamma-1} - \alpha^{-1})}$$

$$\rho = 1 - \gamma \frac{\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)}{(\alpha^{\gamma-1} - \alpha^{-1})}$$

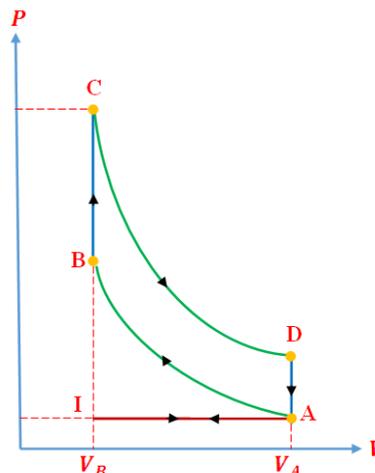
$$\rho = 1 - \gamma \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right) \frac{1}{(\alpha^{\gamma-1} - \alpha^{-1})}$$

$$\rho = 1 - \gamma \left(\frac{\alpha-1}{\alpha^\gamma - 1}\right)$$

III.1.4. Cycle de Beau de Rochas 1862 ou d'Otto 1878 (Moteur à Essence)

Cycle de Beau de Rochas (1862) ou Otto (1878). Ce cycle est constitué de deux transformations adiabatiques et deux transformations isochores.

La combustion s'effectue à volume constant.



Chapitre III: Machines et deuxième principe de la thermodynamique

- ❖ IA : Admission : aspiration d'air+essence à P_{atm}
- ❖ AB : Compression adiabatique réversible
- ❖ BC : Combustion à volume constant
- ❖ CD : Détente adiabatique réversible
- ❖ DA : Détente à l'ouverture de la soupape d'échappement
- ❖ AI : Echappement : évacuation des gaz

Le rendement thermique ne dépend que de rapport volumétrique de compression. Plus ce rapport est grand, plus le rendement est élevé.

AB : Compression adiabatique réversible

$$Q_{AB} = 0$$
$$W_{AB} = \frac{R}{(\gamma - 1)}(T_B - T_A)$$

CD : Compression adiabatique réversible

$$Q_{CD} = 0$$
$$W_{CD} = \frac{R}{(\gamma - 1)}(T_D - T_C)$$

BC : Transformation isochore

$$W_{BC} = 0$$
$$Q_{BC} = \frac{R}{(\gamma - 1)}(T_C - T_B)$$

DA : Transformation isochore

$$W_{DA} = 0$$
$$Q_{DA} = \frac{R}{(\gamma - 1)}(T_A - T_D)$$
$$\Delta U_{cycle} = W + Q_{BC} + Q_{DA} = 0$$
$$W = -(Q_{BC} + Q_{DA})$$

Rendement

$$\rho = -\frac{W}{Q_{SC}} = -\frac{-(Q_{BC} + Q_{DA})}{Q_{BC}}$$
$$\rho = \frac{(Q_{BC} + Q_{DA})}{Q_{BC}}$$
$$\rho = \frac{\frac{R}{(\gamma-1)}(T_C - T_B) + \frac{R}{(\gamma-1)}(T_A - T_D)}{\frac{R}{(\gamma-1)}(T_C - T_B)}$$
$$\rho = \frac{(T_C - T_B) + (T_A - T_D)}{(T_C - T_B)}$$

$$\rho = 1 + \frac{(T_A - T_D)}{(T_C - T_B)}$$

AB : Compression adiabatique réversible

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} = Cte$$

CD : Compression adiabatique réversible

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} = Cte$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \rightarrow \frac{T_A}{T_B} = \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma-1} \\ T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \rightarrow \frac{T_C}{T_D} = \frac{V_D^{\gamma-1}}{V_C^{\gamma-1}} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \alpha^{\gamma-1} \\ V_B = V_C \\ V_D = V_A \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma-1} \rightarrow T_A = T_B \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma-1} = T_B \alpha^{-\gamma+1} \\ \frac{T_C}{T_D} = \alpha^{\gamma-1} \rightarrow T_C = T_D \alpha^{\gamma-1} \end{array} \right.$$

$$\rho = 1 + \frac{(T_B \alpha^{-\gamma+1} - T_D)}{(T_D \alpha^{\gamma-1} - T_B)}$$

$$\rho = 1 + \alpha^{-\gamma+1} \frac{(T_B - \frac{T_D}{\alpha^{-\gamma+1}})}{(T_D \alpha^{\gamma-1} - T_B)}$$

$$\rho = 1 + \alpha^{-\gamma+1} \frac{(T_B - T_D \alpha^{\gamma-1})}{(T_D \alpha^{\gamma-1} - T_B)}$$

$$\rho = 1 - \alpha^{-\gamma+1} \frac{(-T_B + T_D \alpha^{\gamma-1})}{(T_D \alpha^{\gamma-1} - T_B)}$$

$$\rho = 1 - \alpha^{-\gamma+1}$$

$$\rho = 1 - \frac{1}{\alpha^{\gamma-1}}$$

$$\rho = 1 - \frac{1}{\alpha^{\gamma-1}}$$

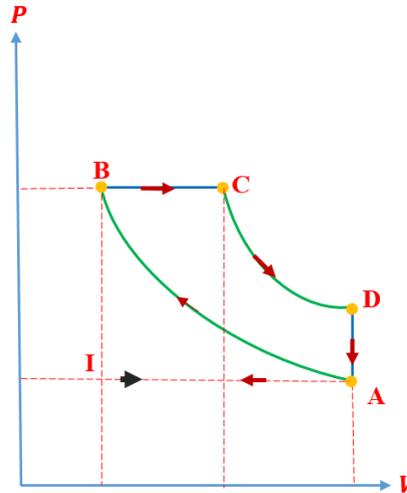
III.1.5. Cycle de Diesel 1892

Un moteur Diesel est un moteur à quatre temps dont la modélisation est la suivante :

- ❖ Premier temps : **I**→**A**: admission isobare de l'air seul.
- ❖ Deuxième temps : **A**→**B** : compression adiabatique réversible de l'air
- ❖ Troisième temps : **B**→**C**: Injection du carburant et dilatation à pression constante (à cause de la combustion du gasoil) puis **C**→**D**: détente adiabatique réversible du mélange

Chapitre III: Machines et deuxième principe de la thermodynamique

- ❖ Quatrième temps : $D \rightarrow A$: refroidissement à volume constant. $A \rightarrow I$: échappement des gaz vers l'extérieur.



Transformation adiabatique $A \rightarrow B$

D'après la loi de Laplace en température et volume, $T V^{\gamma-1} = cte$, d'où

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_A^{\gamma-1}}{V_B^{\gamma-1}} = \frac{T_B}{T_A}$$

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_B}{T_A} \rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Le rapport $\alpha = \frac{V_A}{V_B}$

D'après la loi de Laplace en température et volume, $P V^\gamma = cte$, d'où

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{V_A^\gamma}{V_B^\gamma}$$

$$\frac{P_B}{P_A} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^\gamma$$

$$P_B = P_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^\gamma$$

$$P_B = P_A \alpha^\gamma$$

Transformation isobare $B \rightarrow C$

$$Q_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} c_P dT$$

$$Q_{BC} = c_P (T_C - T_B)$$

$$T_C = \frac{Q_{BC}}{c_P} + T_B$$

$$\left\{ \begin{array}{l} PV_B = nRT_B \rightarrow \frac{V_C}{V_B} = \frac{T_C}{T_B} \rightarrow \text{Transformation isobare} \\ PV_C = nRT_C \end{array} \right. \rightarrow \frac{V_C}{V_B} = \frac{T_C}{T_B} = \alpha'$$

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{T_C}{T_B} = \alpha'$$

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{\frac{V_C}{V_B}}{\frac{V_A}{V_B}} = \frac{V_C}{V_A}$$

Transformation Adiabatique C → D

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_D}{T_C} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}}$$

$$\frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1}$$

$$T_D = T_C \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1}$$

Transformation Isochore D → A

$$V_D = V_A$$

$$T_D = T_C \left(\frac{V_C}{V_A} \right)^{\gamma-1}$$

$$T_D = T_C \left(\frac{\alpha'}{\alpha} \right)^{\gamma-1}$$

$$Q_{DA} = \int_{T_D}^{T_A} c_V dT$$

$$Q_{DA} = c_V(T_A - T_D)$$

Le rendement du moteur est défini par le rapport du travail fourni sur la chaleur qu'il a reçue de la source chaude.

$$\rho = -\frac{W_{\text{Cycle}}}{Q_{SC}} = -\frac{W_{\text{Cycle}}}{Q_{BC}}$$

$$Q_{BC} = c_P(T_C - T_B) > 0$$

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = W_{\text{Cycle}} + Q_{\text{Cycle}} = 0$$

$$-W_{\text{Cycle}} = Q_{\text{Cycle}}$$

$$Q_{\text{Cycle}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$$

$$Q_{AB} = Q_{CD} = 0 \text{ (T Adiabatique)}$$

$$Q_{\text{Cycle}} = Q_{BC} + Q_{DA}$$

$$-W_{\text{Cycle}} = Q_{BC} + Q_{DA}$$

$$\rho = -\frac{W_{\text{Cycle}}}{Q_{SC}} = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{BC}}$$

$$\rho = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}}$$

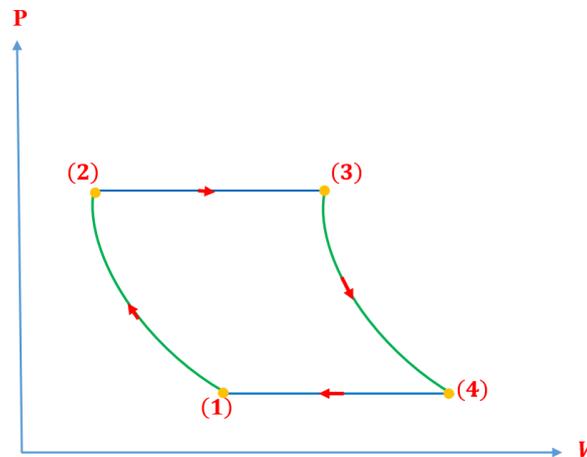
$$\rho = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}} \rightarrow \rho = 1 + \frac{c_V(T_A - T_D)}{c_P(T_C - T_B)}$$

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$$

$$\rho = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{(T_A - T_D)}{(T_C - T_B)}$$

III.1.6. Cycle d'Ericsson 1833

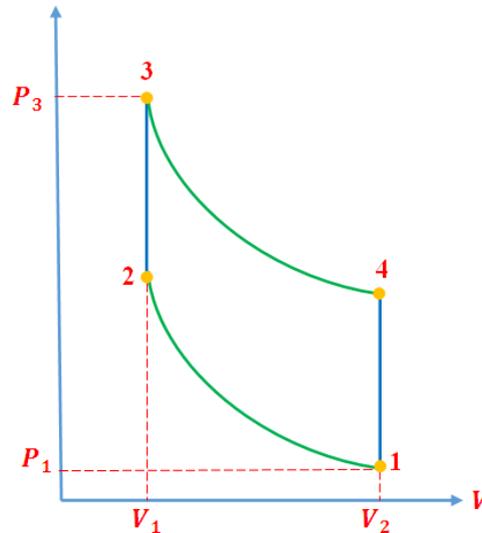
Le cycle d'Ericsson est composé de deux transformations isothermes et deux transformations isobares.



III.1.7. Exercices corrigés

Exercice 1

Soit une machine utilisant comme fluide l'air assimilé à un gaz **parfait** diatomique. Cette **machine** fonctionne **réversiblement** selon le **cycle de Stirling** (1816)



Il est composé de deux isothermes $3 \rightarrow 4$ et $1 \rightarrow 2$ et de deux isochores $2 \rightarrow 3$ et $4 \rightarrow 1$

- A l'état **1**, la pression est $P_1 = 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ et la température est $T_1 = T = 300 \text{ K}$
- A l'état **3**, la pression est $P_3 = 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ et la température est $T_3 = T' = 600 \text{ K}$

1/ Déterminer les expressions des travaux W_{12} , W_{23} , W_{34} , W_{41} ainsi que le travail W_{Tot} et les expressions des quantités de chaleur Q_{12} , Q_{23} , Q_{34} et Q_{41} échangées par une mole de gaz au cours d'un cycle.

2/ Dédire de ces résultats le rendement thermodynamique du cycle de Stirling.

3/ Comparer ce rendement à celui que l'on obtiendrait si la machine fonctionnait selon le cycle de Carnot entre les mêmes sources aux températures T et T' .

4/ Expliquer la différence.

Solution

1/ Transformation isotherme $1 \rightarrow 2$

$$T_1 = T = 300 \text{ K}$$

$$\delta W_{12} = -P dV$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{12} = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{12} = \int_{V_2}^{V_1} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{12} = -nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V}$$

$$W_{12} = -nRT[\ln V]_{V_2}^{V_1}$$

$$W_{12} = -nRT[\ln V_1 - \ln V_2]$$

$$W_{12} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Transformation isochore 2 → 3

$$W_{23} = 0 \rightarrow dV = 0 \rightarrow V = Cte$$

Transformation isotherme 3 → 4

$$T_3 = T' = 600K$$

$$\delta W_{34} = -PdV$$

$$PV = nRT' \rightarrow P = \frac{nRT'}{V}$$

$$W_{34} = -\frac{nRT'}{V} dV$$

$$W_{34} = \int_{V_3}^{V_4} -\frac{nRT'}{V} dV$$

$$W_{34} = -nRT' \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V}$$

$$W_{34} = -nRT'[\ln V]_{V_3}^{V_4}$$

$$W_{34} = -nRT'[\ln V_4 - \ln V_3]$$

$$W_{34} = -nRT' \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$W_{34} = nRT' \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$V_4 = V_2$$

$$V_3 = V_1$$

$$W_{34} = nRT' \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Transformation isochore 4 → 1

$$W_{41} = 0 \rightarrow dV = 0 \rightarrow V = Cte$$

$$W_{Tot} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

$$W_{Tot} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} + 0 + nRT' \ln \frac{V_1}{V_2} + 0$$

$$W_{Tot} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} + nRT' \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{Tot} = nR \ln \frac{V_1}{V_2} (T' - T)$$

Transformation isotherme 1 → 2

$$dU = nc_V dT = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_{12} = -W_{12} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Transformation isochore 2 → 3

volume constant ($V = cte$), ($dV = 0$), $Q = \Delta U$

$$Q_{23} = \Delta U = \int_T^{T'} c_V dT$$

$$Q_{23} = \Delta U = c_V(T' - T)$$

Transformation isotherme 3 → 4

$$dU = nc_V dT = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_{34} = -W_{34} = -nRT' \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Transformation isochore 4 → 1

volume constant ($V = cte$), ($dV = 0$), $Q = \Delta U$

$$Q_{41} = \Delta U = \int_{T'}^T c_V dT$$

$$Q_{41} = \Delta U = c_V(T - T')$$

$$Q_{Tot} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41}$$

$$Q_{Tot} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} + c_V(T' - T) - nRT' \ln \frac{V_1}{V_2} + c_V(T - T')$$

$$Q_{Tot} = nR \ln \frac{V_1}{V_2} (T - T') + c_V(T' - T) - c_V(T' - T)$$

$$Q_{Tot} = nR \ln \frac{V_1}{V_2} (T - T')$$

$$\Delta U_{Cycle} = W_{Tot} + Q_{Tot}$$

$$\Delta U_{Cycle} = nR \ln \frac{V_1}{V_2} (T' - T) - nR \ln \frac{V_1}{V_2} (T' - T) = 0$$

$$\Delta U_{Cycle} = 0$$

Ce qui vérifie le premier principe car l'énergie interne d'un gaz parfait ne varie pas au cours d'un cycle.

2/ Rendement

$$\rho_{\text{Stirling}} = 1 + \frac{Q_{12}}{Q_{34}}$$

$$\rho_{\text{Stirling}} = 1 + \frac{\left(nRT \ln \frac{V_1}{V_2}\right)}{\left(-nRT' \ln \frac{V_1}{V_2}\right)}$$

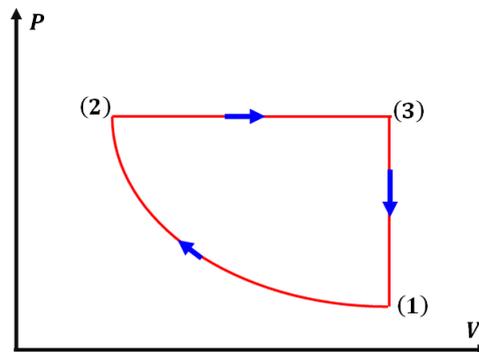
$$\rho_{\text{Stirling}} = 1 - \frac{T}{T'}$$

$$\rho_{\text{Stirling}} = 1 - \frac{T}{T'} = \rho_{\text{Carnot}}$$

$$\rho_{\text{Stirling}} = \rho_{\text{Carnot}}$$

Exercice 2

Un cylindre contient une mole de gaz parfait monoatomique qui décrit de manière réversible un cycle forme de trois transformations : une transformation isotherme (1→2), une transformation isobare (2→3) et une transformation isochore (3→1). On donne $T_1 = 300 \text{ K}$, $P_1 = 1 \text{ bar}$ et $P_2 = 5 \text{ bar}$



1/ Le cycle (1-2-3-1) est-il moteur ou récepteur ? Justifier votre réponse.

Calculer

2/ les volumes V_1 , V_2 et V_3 .

3/ la température T_3 de l'état (3).

4/ les travaux W_{12} , W_{23} et W_{31} mis en jeu au cours du cycle.

5/ les chaleurs Q_{12} , Q_{23} et Q_{31} échangées par le gaz au cours du cycle.

6/ le travail total W et la quantité de chaleur totale Q reçus au cours du cycle. Le premier principe, appliqué au cycle (1-2-3-1), est-il vérifié ?

7/ Dédurre de ces résultats le rendement du cycle.

On donne $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $c_V = \frac{3}{2} n R$, $n = 1 \text{ mol}$

Solution

1/ Pour avoir un moteur, le cycle doit être décrit dans le sens horaire.

2/ les volumes V_1 , V_2 et V_3

Transformation isotherme 1→2 ($T_1 = T_2 = 300K$)

$$n = 1 \text{ mole}$$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow V_1 = \frac{RT_1}{P_1}$$

$$V_1 = \frac{8.314 \times 300}{1 \times 10^5} = 0.0249 \text{ m}^3$$

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \end{cases} \rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

$$V_2 = \frac{1 \times 10^5 \times 0.0249}{5 \times 10^5} = 0.0048 \text{ m}^3$$

3/ la température T_3

Transformation isobare 2→3 ($P_2 = P_3 = 5 \text{ bar} = 5 \times 10^5 \text{ (Pa)}$)

Transformation isochore 3→1 ($V_3 = V_1 = 0.0249 \text{ m}^3$)

$$P_3 V_3 = RT_3 \rightarrow T_3 = \frac{P_3 V_3}{R}$$

$$T_3 = \frac{5 \times 10^5 \times 0.0249}{8.314} = 1497 \text{ K}$$

4/les travaux W_{12} , W_{23} et W_{31}

Transformation isotherme 1→2 ($T_1 = T_2 = 300 \text{ K}$).

$$\delta W_{AD} = -P dV$$

$$PV = RT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{12} = -\frac{RT}{V} dV$$

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{RT}{V} dV$$

$$W_{12} = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{12} = -RT [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{12} = -RT [\ln V_1 - \ln V_2]$$

$$W_{12} = -R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{12} = -8.314 \times 300 \ln \frac{0.0048}{0.0249}$$

$$W_{12} = 4143 J$$

Transformation isobare 2 → 3

$$P_{ext} = P_2 = P_3 = cte$$

$$\delta W_{23} = -P_{ext} dV = -P dV$$

$$W_{23} = \int_{V_2}^{V_3} -P dV$$

$$W_{23} = -P_2 (V_3 - V_2)$$

$$W_{23} = -5 \times 10^5 (0.0249 - 0.0048)$$

$$W_{23} = -10050 J$$

Transformation isochore 3 → 1

$$W_{31} = 0 \rightarrow dV = 0 \rightarrow V = Cte$$

$$W_{31} = 0 J$$

5/ les chaleurs Q_{12} , Q_{23} et Q_{31}

Transformation isotherme 1→2 ($T_1 = T_2 = 300K$)

$$dU = c_V dT = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_{12} = -W_{12} = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{12} = -4143 J$$

Transformation isobare 2 → 3

$$dU = c_V dT$$

$$\Delta U_{23} = c_V \int_{T_2}^{T_3} dT$$

$$\Delta U_{23} = c_V (T_3 - T_2)$$

$$\Delta U_{23} = Q_{23} + W_{32} \rightarrow Q_{23} = \Delta U_{23} - W_{32}$$

$$Q_{23} = \Delta U_{23} - W_{32}$$

$$Q_{23} = \frac{3}{2} 8.314 (1497 - 300) - (-10050)$$

$$Q_{23} = 24978 J$$

Transformation isochore 3 → 1

$$dU = c_V dT$$

$$\Delta U_{31} = c_V \int_{T_3}^{T_1} dT$$

$$\Delta U_{31} = c_V (T_1 - T_3)$$

$$\Delta U_{31} = Q_{31} + W_{31} \rightarrow Q_{31} = \Delta U_{31} - W_{31}$$

$$Q_{31} = \Delta U_{31} = c_V (T_1 - T_3)$$

$$Q_{31} = \Delta U_{31} = \frac{3}{2} R (T_1 - T_3)$$

$$Q_{31} = \Delta U_{31} = \frac{3}{2} \times 8.314 (300 - 1497)$$

$$Q_{31} = -14928 J$$

6/ le travail total W et la quantité de chaleur totale Q

$$W_{12} = 4142.19 J, W_{23} = -10050 J, W_{31} = 0 J$$

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{31}$$

$$W = 4143 - 10050 + 0$$

$$W = -5907 J$$

$$Q_{12} = -4143 J, Q_{23} = 24978 J, Q_{31} = -14928 J$$

$$Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{31}$$

$$Q = -4143 + 24978 - 14928$$

$$Q = 5907 J$$

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = -5907 + 5907$$

$$\Delta U = 0$$

Ce qui vérifie le premier principe car l'énergie interne d'un gaz parfait ne varie pas au cours d'un cycle.

7/ Efficacité thermique du cycle

$$\rho = -\frac{W}{Q_{sc}}$$

$$\rho = -\frac{-5907}{24978}$$

$$\rho = 0.236$$

Exercice 3

Une mole de gaz parfait décrit le cycle représenté sur la figure ci-contre, constituée de deux isobares et de deux isochores. On pose $P_2 > P_1$ et $V_2 > V_1$.

1/ Dans quel sens le cycle doit-il être parcouru pour avoir un moteur?

Chapitre III: Machines et deuxième principe de la thermodynamique

2/ Calculer alors le travail mis en jeu lors d'un cycle en fonction des pressions et des volumes.

3/ Déterminer les températures aux sommets du cycle si $P_2 = 2 P_1 = 2 \text{ atm}$ et

$V_2 = 2 V_1 = 20 \text{ litre}$.

4/ Calculer le rendement d'une machine de Carnot qui fonctionnerait entre les températures T_B et T_D

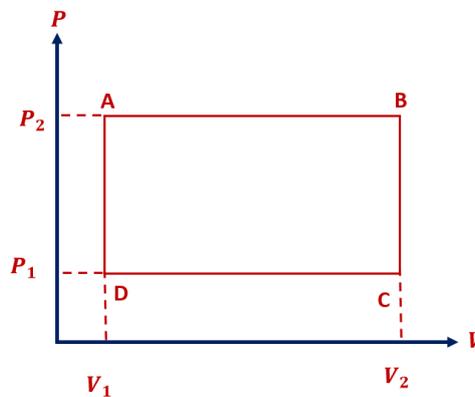
On donne :

$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$

Solution

1/

Pour avoir un moteur, le cycle doit être décrit dans le sens horaire, soit. ABCDA.



2/

Transformation isobare $A \rightarrow B$

$$P_{ext} = P_2 = Cte$$

$$\delta W_{AB} = -P_{ext}dV = -P_2dV$$

$$W_{AB} = \int_{V_1}^{V_2} -P_2dV$$

$$W_{AB} = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{AB} = -P_2(V_2 - V_1)$$

Transformation isochore $B \rightarrow C$

$$W_{BC} = 0 \rightarrow dV = 0 \rightarrow V = Cte$$

$$W_{BC} = 0$$

Transformation isobare $C \rightarrow D$

$$W_{CD} = -P_{ext}dV = -P_1dV$$

$$W_{CD} = \int_{V_2}^{V_1} -P_1dV$$

$$W_{CD} = -P_1(V_1 - V_2)$$

$$W_{CD} = -P_1(V_1 - V_2)$$

Transformation isochore $D \rightarrow A$

$$W_{DA} = 0 \rightarrow dV = 0 \rightarrow V = Cte$$

$$W_{DA} = 0$$

$$W_{tot} = W_{Cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

$$W_{tot} = W_{Cycle} = -P_2(V_2 - V_1) - P_1(V_1 - V_2)$$

$$W_{tot} = W_{Cycle} = -P_2(V_2 - V_1) + P_1(V_2 - V_1)$$

$$W_{tot} = W_{Cycle} = (P_1 - P_2)(V_2 - V_1)$$

3/

$$\left\{ \begin{array}{l} P_2 V_1 = R T_A \rightarrow T_A = \frac{P_2 V_1}{R} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8.32} = 240,4 \text{ K} \\ P_2 V_2 = R T_B \rightarrow T_B = \frac{P_2 V_2}{R} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{8.32} = 480,8 \text{ K} \\ P_1 V_2 = R T_C \rightarrow T_C = \frac{P_1 V_2}{R} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{8.32} = 240,4 \text{ K} \\ P_1 V_1 = R T_D \rightarrow T_D = \frac{P_1 V_1}{R} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8.32} = 120,2 \text{ K} \end{array} \right.$$

$$\rho = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Le rendement d'une machine de Carnot qui fonctionnerait entre les températures T_B et T_D :

$$\rho = 1 - \frac{T_D}{T_B} = 1 - \frac{120,2}{480,8} = 0,75$$

$$\rho = 75 \%$$

III.2. Théorème de Carnot

Toutes les machines thermiques **dithermes réversibles** évoluant entre deux températures données $T_1 > T_2$ ont le même rendement.

$$\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Remarque

Les machines thermiques **irréversibles** fonctionnant entre ces mêmes températures ont un **rendement inférieur** à celui des machines **réversibles**.

III.2.1. Machines thermodynamiques et dynamo-thermiques

Les **machines thermodynamiques** sont des machines thermiques produisant du travail.
exemple :

Chapitre III: Machines et deuxième principe de la thermodynamique

- ❖ Machines à vapeur (locomotives à vapeur, bateaux à vapeur...)
- ❖ Moteurs à combustion à essence ou diesel
- ❖ Centrales thermiques ou nucléaires (production d'électricité)

Les machines dynamo-thermiques sont par contre des machines de transfert de chaleur. exemple :

- ❖ Les machines frigorifiques ou les pompes à chaleur
- ❖ Liquéfacteurs de gaz

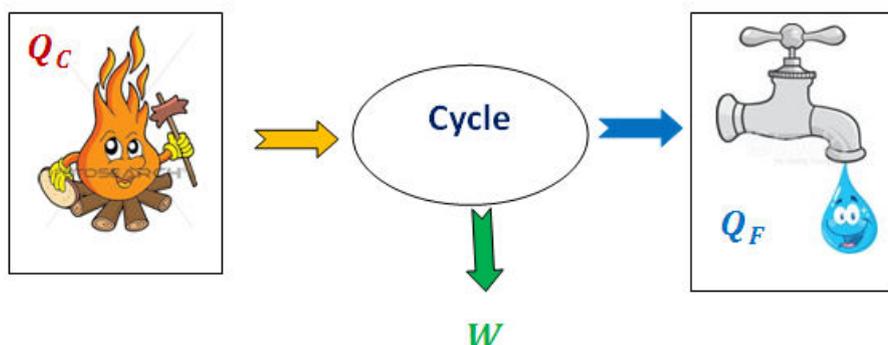
III.2.2. Classification des machines thermiques

- ❖ Une machine thermique transforme de la chaleur en travail mécanique par l'intermédiaire d'un fluide.
- ❖ Si la machine **fournit un travail**, c'est un **moteur thermique** (exemple : moteur de voiture).
- ❖ Si la machine ne **reçoit** de l'extérieur que de la **chaleur** ou du **travail** mécanique, elle est appelée **machine thermique** (exemple : réfrigérateur).
- ❖ Si la machine est en contact avec une seule source de chaleur on dit **monotherme**
- ❖ Si la machine est en contact avec deux sources de chaleur on dit **ditherme**
- ❖ Si la machine reçoit du travail ($W > 0$), elle donne donc de la chaleur ($Q < 0$) et inversement
- ❖ Si le cycle est parcouru dans le sens **trigonométrique**, le travail total est positif. Le cycle est donc **récepteur**, il reçoit du travail.
- ❖ Si le cycle est parcouru dans le sens **horaire**, le travail total est négatif ; le cycle est donc **moteur**, il donne du travail.

On peut représenter une machine **ditherme** de la façon suivante :

Exemple

La machine fournit un travail, reçoit de la chaleur d'une source chaude à T_{SC} et donne de la chaleur à une source froide à T_F)



Chapitre III: Machines et deuxième principe de la thermodynamique

Pour les machines dithermes, l'échange de chaleur entre le milieu extérieur et le système (le fluide) se fait au niveau de deux sources : la source chaude à T_{SC} et la source froide à $T_F < T_{SC}$.

Les machines thermiques réversibles doivent satisfaire aux deux principes de la thermodynamique soit :

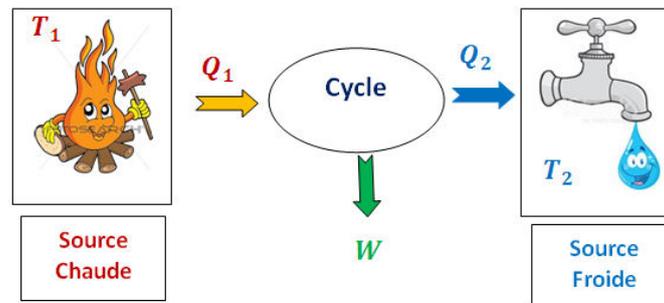
$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$2^{\text{ème}} \text{ principe : } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

III.2.3. Rendement des moteurs thermiques

$$W < 0 \rightarrow Q_1 > 0 \rightarrow Q_2 < 0$$

Le rendement du moteur est défini par $\rho = -\frac{W}{Q_{SC}} \rightarrow \rho = -\frac{W}{Q_1}$



D'après le premier principe :

$$\Delta U = W + Q_{SC} + Q_F = 0$$

$$W = -(Q_{SC} + Q_F)$$

$$\rho = -\frac{-(Q_{SC} + Q_F)}{Q_{SC}}$$

$$\rho = \frac{Q_{SC} + Q_F}{Q_{SC}}$$

$$\rho = 1 + \frac{Q_F}{Q_{SC}}$$

$$\rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

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

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

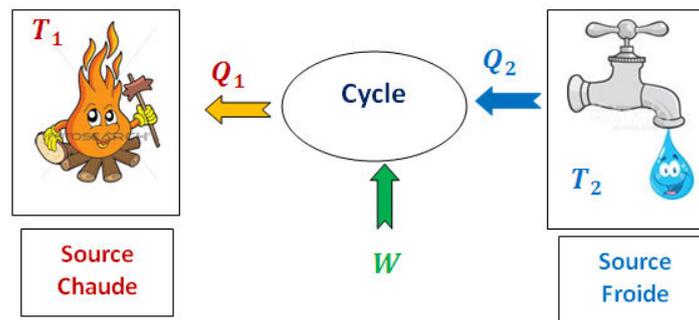
$$\rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Le rendement d'un moteur thermique ne dépend que des températures ; il ne dépend pas de la nature du fluide.

III.2.4. Coefficient d'efficacité frigorifique

$$W > 0 \rightarrow Q_1 < 0 \rightarrow Q_2 > 0$$

Le coefficient d'efficacité frigorifique est défini par $\eta = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_2}{W}$



D'après le premier principe :

$$\Delta U = W + Q_{SC} + Q_F = 0$$

$$W = -(Q_{SC} + Q_F)$$

$$\eta = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{-(Q_{SC} + Q_F)}$$

$$\eta = -\frac{\frac{Q_F}{Q_F}}{(Q_{SC} + Q_F) \frac{1}{Q_F}}$$

$$\eta = -\frac{1}{\frac{Q_{SC}}{Q_F} + \frac{Q_F}{Q_F}}$$

$$\eta = -\frac{1}{\frac{Q_{SC}}{Q_F} + 1}$$

$$\eta = -\frac{1}{1 + \frac{Q_{SC}}{Q_F}}$$

$$\eta = -\frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}}$$

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

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\eta = -\frac{1}{\frac{T_2 - T_1}{T_2}}$$

$$\eta = -\frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

$$\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Le coefficient d'efficacité frigorifique ne dépend que des températures ; il ne dépend pas de la nature du fluide. Il peut être inférieur ou supérieur à 1.

III.2.5. Coefficient de performance des pompes à chaleur

Le coefficient de performance des pompes à chaleur est défini par $C_{\text{per}} = \frac{|Q_{SC}|}{W} = \frac{Q_1}{W}$

D'après le premier principe :

$$\Delta U = W + Q_{SC} + Q_F = 0$$

$$W = -(Q_{SC} + Q_F)$$

$$C_{\text{per}} = \left| \frac{Q_{SC}}{W} \right| = \frac{Q_{SC}}{(Q_{SC} + Q_F)}$$

$$C_{\text{per}} = \frac{\frac{Q_{SC}}{Q_{SC}}}{(Q_{SC} + Q_F) \frac{1}{Q_{SC}}}$$

$$C_{\text{per}} = \frac{1}{\frac{Q_{SC}}{Q_{SC}} + \frac{Q_F}{Q_{SC}}}$$

$$C_{\text{per}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_{SC}}}$$

$$C_{\text{per}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

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

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$C_{\text{per}} = \frac{1}{\frac{T_1 - T_2}{T_1}}$$

$$C_{\text{per}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

III.2.6. Inégalité de Clausius

$$\rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rho_{\text{ré}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rho_{\text{irr}} < \rho_{\text{ré}}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$$

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rho < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{Q_1}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int \delta Q_1 = \int \frac{\delta Q_1}{T_1} \\ \frac{Q_2}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int \delta Q_2 = \int \frac{\delta Q_2}{T_2} \end{array} \right.$$

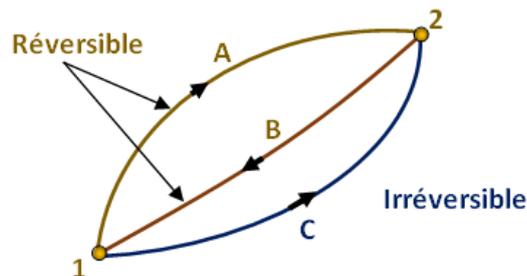
Pour un cycle ditherme irréversible, l'inégalité de Clausius devient :

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} < 0$$

Pour un cycle ditherme réversible, l'inégalité de Clausius devient :

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

III.3. Fonction entropie



III.3.1. Transformation cycle réversible

Transformations réversibles A et B

L'inégalité de Clausius s'écrit :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B = 0$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A - \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B = 0$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B$$

$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$: ne dépend pas du chemin suivi, mais dépend de l'état initial et de l'état final. Cette fonction d'état est nommée entropie :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$$

S : est fonction d'état, dS est une différentielle totale exacte.

III.3.2. Transformation cyclique irréversible

$$\int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irrev} < 0$$

III.3.3. Transformation non cyclique irréversible

Transformations irréversible C et Transformations réversibles B

L'inégalité de Clausius s'écrit :

$$\underbrace{\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C}_{irrev} + \underbrace{\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B}_{rev} < 0$$

$$\underbrace{\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C}_{irrev} + S_1 - S_2 < 0$$

$$\underbrace{\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C}_{irrev} < S_2 - S_1$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S \rightarrow \begin{cases} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S \rightarrow \text{Transformation réversible} \\ \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} < \Delta S \rightarrow \text{Transformation irréversible} \end{cases}$$

III.3.4. Définition

Il existe une fonction d'état (S) appelée entropie, liée au désordre moléculaire, dont la différentielle est :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

dS : Entropie de la transformation (Différentielle totale exacte), (J.K⁻¹), (Cal.K⁻¹), (Clausius)

T : Température de la source

S : est une quantité extensive

III.3.5. Propriétés de la fonction entropie

- ❖ Pour les transformations **adiabatiques** réversibles, $\Delta S = 0$ On dit que la transformation est **isentropique**.
- ❖ L'entropie d'un système mesure l'état de désordre de ce système. Plus l'entropie augmente, plus le désordre augmente.
- ❖ L'entropie augmente avec la température; $S_{gaz} \gg S_{liquide} \gg S_{solide}$

III.3.6. Calcul de la variation d'entropie

$$\Delta S_{sys} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

III.3.7. Transformation réversible isotherme

$$\Delta S_{sys} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{Q_{rév}}{T}$$

T : Température de la source

Une transformation isotherme est une transformation à énergie interne constante.

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT \\ P_2 V_2 = nRT \end{cases} \rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$dU = \delta Q + \delta W = 0$$

$$Q_{rév} = -W_{rév}$$

$$W_{rév} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{rév} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{rév} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{sys} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{Q_{rév}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

III.3.8. Transformation réversible isobare

Le système est soumis à une pression extérieure constante ($P = P_{ext} = Cte \rightarrow dP = 0$)

Le système évolue d'un état initial 1 à un état final 2 conduit à : $P_1 = P_2 = P_{ext}$

$$\delta Q_{rév} = \delta Q_P = n c_P dT$$

$$\Delta S_{sys} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \int_1^2 \frac{n c_P dT}{T} = n c_P \int_1^2 \frac{dT}{T} = n c_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{sys} = n c_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

III.3.9. Transformation réversible isochore

$$\delta Q_{rév} = \delta Q_V = n c_V dT$$

$$\Delta S_{sys} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \int_1^2 \frac{n c_V dT}{T} = n c_V \int_1^2 \frac{dT}{T} = n c_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{sys} = n c_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

III.3.10. Transformation réversible adiabatique

$$\delta Q_{rév} = 0$$

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

III.3.11. Variation d'entropie lors d'un changement d'état

La variation d'entropie lors d'un changement d'état physique de la matière est égale au rapport de la chaleur latente L de changement d'états sur la température de changement d'état.

$$\delta Q_{rév} = dH$$

$$\Delta S_{sys} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{rév} = \frac{Q_{rév}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{\Delta H}{T}$$

ΔH : Chaleur latente de vaporisation, fusion ou sublimation

T : température du changement d'état physique de matière.

III.3.12. Transformation irréversible isotherme

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} < S_2 - S_1$$

ΔS : ne dépend que de l'état initial et de l'état final

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{irr}}{T} < (S_2 - S_1)_{irr} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T} = (S_2 - S_1)_{rév}$$

$$\Delta S_{sys} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

III.4.1. Variation d'entropie d'un gaz parfait

$$\begin{cases} dU = \delta Q + \delta W \\ dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \delta Q = T dS \rightarrow \begin{cases} dU = T dS - P dV \\ dU = n c_V dT \rightarrow \text{(Première loi de Joule)} \end{cases} \\ \delta W = -P dV \end{cases}$$

$$\begin{cases} dH = dU + d(PV) \\ dU = T dS - P dV \end{cases} \rightarrow \begin{cases} dH = T dS - P dV + V dP + P dV \rightarrow dH = T dS + V dP \\ dH = n c_P dT \rightarrow \text{(Deuxième loi de Joule)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{dU}{dS} = T \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \\ \frac{dU}{dV} = -P \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{dH}{dS} = T \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \\ \frac{dH}{dP} = V \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \end{cases}$$

III.4.2. Variation d'entropie en fonction de T et V

$$dU = T dS - P dV$$

$$\frac{dU}{T} = \frac{T dS}{T} - \frac{P dV}{T}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$dS = \frac{n c_v dT}{T} + \frac{nRT}{V} dV$$

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{sys} = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

III.4.3. Variation d'entropie en fonction de T et P

$$dH = T dS + V dP$$

$$\frac{dH}{T} = \frac{T dS}{T} + \frac{V dP}{T}$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V dP}{T}$$

$$dS = \frac{n c_p dT}{T} - \frac{nRT}{P} \frac{dP}{T}$$

$$dS = n c_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S_{sys} = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

III.4.4. Variation d'entropie en fonction de V et P

Pour une mole de gaz parfait

$$\begin{cases} dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \\ dS = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \end{cases} \rightarrow c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$R \frac{dV}{V} = c_p \frac{dT}{T} - c_v \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$R \frac{dV}{V} = (c_p - c_v) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$R = c_p - c_v$$

$$R \frac{dV}{V} = R \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$$

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$dS = c_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + R \frac{dV}{V}$$

$$dS = \left(c_V \frac{dV}{V} + c_V \frac{dP}{P} \right) + (c_P - c_V) \frac{dV}{V}$$

$$dS = \left(c_V \frac{dV}{V} + c_V \frac{dP}{P} \right) + \left(c_P \frac{dV}{V} - c_V \frac{dV}{V} \right)$$

$$dS = c_V \frac{dP}{P} + c_P \frac{dV}{V}$$

$$dS = c_V \frac{dP}{P} + c_P \frac{dV}{V}$$

III.5. Exercices corrigés

Exercice1

Deux systèmes **isolés** notés **1** et **2**, initialement à température T_1 et T_2 , de capacités calorifiques à pression constante C_{P_1} et C_{P_2} sont mis en contact thermique, la pression restant constante au cours de l'évolution. Au bout d'un temps suffisamment long, il s'établit un état d'équilibre où les deux systèmes ont même la température T_f

1/ La transformation est-elle réversible ? Justifier votre réponse.

2/ Calculer les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 échangées par chacun des systèmes, et montrer que la température finale est :

$$T_f = \frac{C_{P_1} T_1 + C_{P_2} T_2}{C_{P_1} + C_{P_2}}$$

4/ Déterminer les expressions des variations d'entropie ΔS_1 et ΔS_2 de chacun des deux systèmes et ΔS de l'ensemble des deux systèmes.

- On se place dans le cas $T_1 > T_2$, quels sont les signes de ΔS_1 et ΔS_2 et de ΔS ?
- Déterminer l'expression de ΔS dans le cas $C_{P_1} = C_{P_2} = C_P$, en fonction de C_P, T_1 et T_2 .

Solution

1/ la transformation est irréversible, on ne peut pas retrouver l'état initial spontanément et suivant le même chemin.

2/un système isolé n'échange ni chaleur ni travail, ni matière avec le milieu extérieur

$$\left(\sum_{i=1}^N Q_i = 0 \right)$$

$$\delta Q = C_P dT \rightarrow \begin{cases} Q_1 = C_{P_1}(T_f - T_1) \\ Q_2 = C_{P_2}(T_f - T_2) \end{cases} \rightarrow Q_1 = -Q_2$$

$$Q_1 + Q_2 = 0 \rightarrow C_{P_1}(T_f - T_1) + C_{P_2}(T_f - T_2) = 0$$

$$(C_{P_1}T_f - C_{P_1}T_1) + (C_{P_2}T_f - C_{P_2}T_2) = 0$$

$$(C_{P_1} + C_{P_2})T_f - (C_{P_1}T_1 + C_{P_2}T_2) = 0$$

$$(C_{P_1} + C_{P_2})T_f = (C_{P_1}T_1 + C_{P_2}T_2)$$

$$T_f = \frac{C_{P_1}T_1 + C_{P_2}T_2}{C_{P_1} + C_{P_2}}$$

3/

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{C_P dT}{T} \rightarrow \begin{cases} \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q_1}{T} = \int_{T_1}^{T_f} C_{P_1} \frac{dT}{T} = C_{P_1} \ln [T]_{T_1}^{T_f} \\ \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{\delta Q_2}{T} = \int_{T_2}^{T_f} C_{P_2} \frac{dT}{T} = C_{P_2} \ln [T]_{T_2}^{T_f} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta S_1 = C_{P_1} \ln \frac{T_f}{T_1} \\ \Delta S_2 = C_{P_2} \ln \frac{T_f}{T_2} \end{cases}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S = C_{P_1} \ln \frac{T_f}{T_1} + C_{P_2} \ln \frac{T_f}{T_2}$$

4/

- $T_1 > T_2 \rightarrow T_2 < T_f < T_1$

$$\begin{cases} \Delta S_1 = C_{P_1} \ln \frac{T_f}{T_1} < 0 \\ \Delta S_2 = C_{P_2} \ln \frac{T_f}{T_2} > 0 \end{cases}$$

Transformation irréversible avec un système isolé $\Delta S > 0$

- $C_{P_1} = C_{P_2} = C_P$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_1} + C_P \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S = C_P \left(\ln \frac{T_f}{T_1} + \ln \frac{T_f}{T_2} \right)$$

$$\Delta S = C_P \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) \left(\frac{T_f}{T_2} \right)$$

$$\Delta S = C_P \ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right)$$

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)^2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right)$$

III.6. Notion d'entropie créée

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_e + \Delta S_{créée}$$

ΔS_{sys} : Variation d'entropie du système

ΔS_e : Variation d'entropie du milieu extérieur

$\Delta S_{créée}$: Entropie créée ou formée ($\Delta S_{créée} > 0$)

III.6.1. Transformation réversible

Entropie créée ou formée est nulle $\Delta S_{créée} = 0$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_e = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

$\delta Q_{rév}$: Quantité de chaleur fournie d'une manière réversible

III.6.2. Transformation irréversible

Entropie créée ou formée est positive $\Delta S_{créée} > 0$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_e + \Delta S_{créée}$$

$$\int \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q_{irrév} + \Delta S_{créée}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_{sys} = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T} \rightarrow T : \text{température thermodynamique} \\ \Delta S_e = \frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q_{irrév} \rightarrow T : \text{température extérieure} = Cte \end{array} \right.$$

Pour un système isolé:

- ❖ $dS \geq 0$
- ❖ pour une transformation réversible $dS = 0$
- ❖ pour une transformation irréversible $dS > 0$

III.7. Troisième principe de la thermodynamique

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = m c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Chapitre III: Machines et deuxième principe de la thermodynamique

Si on veut connaître l'entropie absolue d'un système à 25°C, on aura :

$$S_{298} = S_0 = \int_{T_0}^{298} m c_p \frac{dT}{T}$$

S_0 : L'entropie au zéro absolu

Remarque : l'entropie d'un corps pur cristallisé doit être nulle au zéro Kelvin

($S_0 = 0$ à $T = 298 K$)

III.8. Exercices corrigés

Exercice 1

Un métal de masse $m = 1Kg$ de chaleur massique à pression constante $c_p = 880 J. k^{-1}. kg^{-1}$

Et de température 27°C, est mis en contact à pression constante, avec une source de chaleur de température de 100°C. Au bout d'un certain temps, le métal est en équilibre thermique avec la source de chaleur.

Déterminer la variation d'entropie du métal et la variation d'entropie créée.

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_e + \Delta S_{créée}$$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{métal} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{m c_p dT}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = m c_p \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = m c_p \ln \frac{T_1}{T_0}$$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{métal} = 1 \cdot 880 \cdot \ln \frac{(100 + 273)}{(27 + 273)} = 191,66 J. K^{-1}$$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{métal} = 191,66 J. K^{-1}$$

Variation d'entropie du milieu extérieur : ΔS_e

$$\Delta S_e = \frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q_{irrév}$$

$$T_{ext} = T_1$$

$$\begin{cases} dH = dU + d(PV) \\ dU = T dS - P dV \end{cases} \rightarrow \begin{cases} dH = T dS - P dV + V dP + P dV \rightarrow dH = T dS + V dP \\ dH = n c_p dT \rightarrow (\text{Deuxième loi de Joule}) \end{cases}$$

$$\Delta S_e = \frac{1}{T_1} \int_{T_0}^{T_1} m c_p dT$$

$$\Delta S_e = \frac{1}{T_1} m c_p (T_1 - T_0)$$

$$\Delta S_e = \frac{1}{373} \cdot 1.880 \cdot (373 - 300) = 172,23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_e = 172,23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Entropie créée ou formée : $\Delta S_{créée}$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_e + \Delta S_{créée}$$

$$\Delta S_{créée} = \Delta S_{sys} - \Delta S_e$$

$$\Delta S_{créée} = 191,66 - 172,23 = 19,43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{créée} = 19,43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta S_{créée} > 0 \rightarrow$ Transformation irréversible

Exercice 2

On place un bloc de cuivre de masse $m = 2 \text{ kg}$ et de température $T_c = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un milieu supposé infini de température $T_m = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans ces conditions, le bloc de cuivre subit un refroidissement qui lui fait passer de la température T_c à la température T_m . Le cuivre a pour chaleur spécifique $c = 385 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Calculer :

1/ la quantité de chaleur Q échangée par le bloc de cuivre.

2/ l'entropie ΔS de ce refroidissement.

3 / l'entropie échangée S_e correspondante.

4/ l'entropie créée S_c .

$$Q = \int_{T_c}^{T_m} m c dt \rightarrow Q = m c \int_{T_c}^{T_m} dt \rightarrow Q = m c (T_m - T_c)$$

$$Q = 2 \times 385 \times (25 - 50) = -19250 \text{ J}$$

$$Q = -19,25 \text{ kJ}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{m c dT}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = \int_{T_c}^{T_m} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_c}^{T_m} \frac{m c dT}{T} = m c \int_{T_c}^{T_m} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = m c [\ln T]_{T_c}^{T_m} = m c (\ln T_m - \ln T_c)$$

$$\Delta S_{sys} = m c \ln \frac{T_m}{T_c}$$

Chapitre III: Machines et deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S_{\text{sys}} = 2 \times 385 \times \ln \frac{25}{50}$$
$$\Delta S_{\text{sys}} = -62,03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La variation de l'entropie échangée avec le milieu extérieur de température $T_{\text{ext}} = T_m$.

$$\Delta S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{1}{T_{\text{ext}}} \int \delta Q$$
$$\Delta S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

$$\Delta S_e = \frac{-19250}{25 + 273} = -64,60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$\Delta S_e = -64,60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Entropie créée ou formée : $\Delta S_{\text{créée}}$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_e + \Delta S_{\text{créée}}$$

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_e$$

$$\Delta S_{\text{créée}} = -62,03 - (-64,60)$$

$$\Delta S_{\text{créée}} = 2,75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{créée}} > 0 \rightarrow$ Transformation irréversible



Chapitre IV
Fonctions et potentiels thermodynamiques



IV.1. Coefficients calorimétriques d'un fluide

Pour une transformation infinitésimale réversible quasi-statique :

- ❖ Le système passe d'un état (P, V, T) à un état $(P + dP, V + dV, T + dT)$
- ❖ δQ dépend des variables d'état P, V, T et de leur variation
- ❖ Seulement deux variables d'état indépendantes, $(V, T), (P, T)$ et (P, V) , donc trois expressions possibles pour δQ .

$$\begin{cases} \delta Q = C_V \cdot dT + l \cdot dV \\ \delta Q = C_P \cdot dT + h \cdot dP \\ \delta Q = \mu \cdot dP + \lambda \cdot dV \end{cases}$$

l : Chaleur latente de dilatation à $T = cte$

h : Chaleur latente de compression à $T = cte$

C_V : Capacité calorifique à volume constant

C_P : Capacité calorifique à pression constante

$$P = cte \rightarrow \begin{cases} \delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV \\ \delta Q = C_V \cdot dT + l \cdot dV \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \\ l = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T \end{cases}$$

$$V = cte \rightarrow \begin{cases} \delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP \\ \delta Q = C_P \cdot dT + h \cdot dP \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \\ h = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T \end{cases}$$

$$T = cte \rightarrow \begin{cases} \delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P dV \\ \delta Q = \mu \cdot dP + \lambda \cdot dV \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \mu = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V \\ \lambda = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P \end{cases}$$

IV.1.1. Variables T et V

Energie interne U est une fonction d'état :

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

$$dU = C_V dT - P dV$$

$$U = U(T, V)$$

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

Pour une transformation infinitésimale réversible quasi-statique :

$$\delta Q = C_V \cdot dT + l \cdot dV$$

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q \rightarrow \delta Q = dU - \delta W \rightarrow \delta Q = dU + PdV \\ \delta Q = C_V \cdot dT + l \cdot dV \\ dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV \end{cases}$$

$$\begin{cases} \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \rightarrow \begin{cases} C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \end{cases} \\ \delta Q = C_V \cdot dT + l \cdot dV \end{cases}$$

$$P = Cte \rightarrow \begin{cases} \delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV \rightarrow \begin{cases} C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \\ l = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T \end{cases} \\ \delta Q = C_V \cdot dT + l \cdot dV \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \\ l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T \end{cases}$$

l : Chaleur latente de dilatation, s'exprime en unité de pression.

IV.1.2. Variables T et P

L'enthalpie H est une fonction d'état :

$$H = H(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$H = U + PV \rightarrow dH = d(U + PV) \rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = \delta W + \delta Q + PdV + VdP$$

$$dH = -PdV + \delta Q + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$\delta Q = dH - VdP$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - VdP$$

$$\begin{cases} \delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \rightarrow \begin{cases} C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \\ h = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \end{cases} \\ \delta Q = C_P \cdot dT + h \cdot dP \end{cases}$$

$$V = \text{cte} \rightarrow \begin{cases} \delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP \\ \delta Q = C_P \cdot dT + h \cdot dP \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \\ h = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \\ h = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T \end{cases}$$

h : Chaleur latente de compression

IV.1.3. Variables P et V

$$\begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV = -PdV + \delta Q \\ dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P dV = \delta Q + VdP \\ \delta Q = \mu \cdot dP + \lambda \cdot dV \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V - V \\ \lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P \end{cases}$$

$$T = \text{cte} \rightarrow \begin{cases} \delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P dV \\ \delta Q = \mu \cdot dP + \lambda \cdot dV \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \mu = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V \\ \lambda = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V - V = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V \\ \lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P \end{cases}$$

IV.1.4. Coefficients thermo-élastiques

- ❖ Coefficient de dilatation isobare : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- ❖ Coefficient de compressibilité isotherme : $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
- ❖ Coefficient d'accroissement (augmentation) de pression isochore : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

IV.1.5. Exercices corrigés

Exercice 1

Une mole d'un gaz réel obéit à l'équation

$$P(V - b) = RT - a \frac{P}{T}$$

où a et b sont des constantes positives

1/ Ecrire la différentielle de cette équation

2/ déterminer le coefficient de dilatation isobare α , compressibilité isotherme χ

Solution

1/

$$P(V - b) = RT - \frac{aP}{T}$$

$$d(P(V - b)) = \frac{\partial \left(RT - \frac{aP}{T} \right)}{\partial T} dT + \frac{\partial \left(RT - \frac{aP}{T} \right)}{\partial P} dP$$

$$d(P(V - b)) = \left(R + \frac{aP}{T^2} \right) dT - a \frac{1}{T} dP$$

$$d(P(V - b)) = R dT + \frac{aP}{T^2} dT - \frac{a}{T} dP$$

$$(V - b) dP + P d(V - b) = R dT + \frac{aP}{T^2} dT - \frac{a}{T} dP$$

$$(V - b) dP + \frac{a}{T} dP + P d(V - b) = R dT + \frac{aP}{T^2} dT$$

$$\left((V - b) + \frac{a}{T} \right) dP + P dV = \left(R + \frac{aP}{T^2} \right) dT$$

$$\left((V - b) + \frac{a}{T} \right) dP + P dV = \left(R + \frac{aP}{T^2} \right) dT$$

2/

Coefficient de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, $dP = 0$

$$\left((V - b) + \frac{a}{T} \right) dP + P dV = \left(R + \frac{aP}{T^2} \right) dT$$

$$P dV = \left(R + \frac{aP}{T^2} \right) dT$$

$$P \frac{dV}{dT} = \left(R + \frac{aP}{T^2} \right)$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{1}{P} \left(R + \frac{aP}{T^2} \right)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{V} \frac{1}{P} \left(R + \frac{aP}{T^2} \right)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{PV} \left(R + \frac{aP}{T^2} \right) = \alpha$$

$$P(V - b) = RT - \frac{aP}{T}$$

$$P \left((V - b) + \frac{a}{T} \right) = RT$$

$$P = \frac{RT}{\left((V - b) + \frac{a}{T}\right)}$$

$$\alpha = \frac{1}{PV} \left(R + a \frac{P}{T^2} \right) \rightarrow \alpha = \left(\frac{1}{\frac{RT}{\left((V - b) + \frac{a}{T}\right)}} \right) \frac{1}{V} \left(R + \frac{a}{T^2} \left(\frac{RT}{\left((V - b) + \frac{a}{T}\right)} \right) \right)$$

$$\alpha = \frac{\left((V - b) + \frac{a}{T}\right)}{RTV} \left(R + \frac{a}{T^2} \left(\frac{RT}{\left((V - b) + \frac{a}{T}\right)} \right) \right)$$

$$\alpha = \frac{\left((V - b) + \frac{a}{T}\right)}{TV} \left(1 + \frac{a}{T^2} \left(\frac{T}{\left((V - b) + \frac{a}{T}\right)} \right) \right)$$

$$\alpha = \frac{1}{TV} \left(\left((V - b) + \frac{a}{T}\right) + \frac{a \left((V - b) + \frac{a}{T}\right)}{T^2} \left(\frac{T}{\left((V - b) + \frac{a}{T}\right)} \right) \right)$$

$$\alpha = \frac{1}{TV} \left(\left((V - b) + \frac{a}{T}\right) + \frac{a}{T^2} (T) \right)$$

$$\alpha = \frac{\left((V - b) + \frac{a}{T}\right)}{TV} + \frac{a}{VT^2}$$

$$\alpha = \frac{T(V - b) + a + a}{VT^2}$$

$$\alpha = \frac{T(V - b) + 2a}{VT^2}$$

Coefficient de compressibilité **isotherme** $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, $dT = 0$

$$\left((V - b) + \frac{a}{T} \right) dP + P dV = \left(R + \frac{aP}{T^2} \right) dT$$

$$\left((V - b) + \frac{a}{T} \right) dP + P dV = 0$$

$$\left((V - b) + \frac{a}{T} \right) + P \frac{dV}{dP} = 0$$

$$\left((V - b) + \frac{a}{T} \right) = -P \frac{dV}{dP}$$

$$\frac{1}{P} \left((V - b) + \frac{a}{T} \right) = - \frac{dV}{dP}$$

$$\frac{1}{VP} \left((V - b) + \frac{a}{T} \right) = - \frac{1}{V} \frac{dV}{dP} = \chi$$

$$\chi = \frac{1}{VP} \left((V - b) + \frac{a}{T} \right)$$

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{1}{\frac{RT}{(V-b) + \frac{a}{T}}} \left((V - b) + \frac{a}{T} \right)$$

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\left((V - b) + \frac{a}{T} \right)}{RT} \left((V - b) + \frac{a}{T} \right)$$

$$\chi = \frac{\left((V - b) + \frac{a}{T} \right)^2}{VRT}$$

Exercice 2

Lors d'une transformation réversible infinitésimale d'un système thermodynamique, l'échange de chaleur δQ avec l'extérieur prend les formes équivalentes (pour une mole) :

$$\begin{cases} \delta Q = C_V dT + l dV \\ \delta Q = C_P dT + h dP \end{cases}$$

1/ Différentier dV et démontrer la relation : $C_P - C_V = l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

2/ Calculer les différentielles dU et dS en fonction des variables indépendantes T et V . En utilisant le fait que U et S sont des différentielles totales exactes, montrer que :

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{ et } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

3/ Que deviennent les deux relations précédentes dans le cas d'un gaz parfait ?

Solution

1/

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

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

$$\delta Q = C_V dT + l dV = C_P dT + h dP$$

$$\begin{cases} \delta Q = C_V dT + l \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right] \\ \delta Q = C_P dT + h dP \end{cases}$$

$$\begin{cases} \delta Q = \left[c_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \\ \delta Q = c_P \cdot dT + h \cdot dP \\ c_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = c_P \\ l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = c_P - c_V \end{cases}$$

2/

D'après le premier principe :

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q \rightarrow dU = -PdV + (c_V \cdot dT + l \cdot dV) \rightarrow \\ \delta Q = c_V \cdot dT + l \cdot dV \quad dU = c_V \cdot dT + (l - P)dV \\ \delta W = -PdV \end{cases}$$

$$\begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \rightarrow \begin{cases} c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ (l - P) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right)_T \\ \left(\frac{\partial (l - P)}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)_V \end{cases} \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial (l - P)}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial (l - P)}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Le second principe permet d'écrire :

$$\delta Q = c_V dT + l dV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow dS = \frac{c_V}{T} \cdot dT + \frac{l}{T} \cdot dV$$

Puisque est une différentielle totale exacte on obtient :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \rightarrow \begin{cases} \frac{c_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{c_V}{T} \right) \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T \\ \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T} \right) \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{c_V}{T} \right) \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T} \right) \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{c_V}{T} \right) \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T} \right) \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{c_V}{T} \right) \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V + l \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) \right)_V$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V + l \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) \right)_V$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T^2} \right]$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T} \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{array} \right. \rightarrow \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \rightarrow -\frac{l}{T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

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

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

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right)}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial (T)}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

$$3/ PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{nRT}{V} = P \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \right)_V = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR}{V} \right) \right)_V = 0 \end{array} \right.$$

IV.2. Fonctions thermodynamiques

IV.2.1. Energie interne U

On appelle fonctions thermodynamiques les fonctions énergétiques associées à des ensembles déterminés de variables. La plus simple d'entre elles est l'énergie interne $U = (V, S)$, fonction des deux variables extensives V et S . Sa différentielle est donnée par :

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \delta Q = T dS \rightarrow \begin{cases} dU = -P dV + T dS \\ dU = n c_V dT \rightarrow \text{(Première loi de Joule)} \end{cases} \\ \delta W = -P dV \end{cases}$$

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

On en déduit alors les relations

$$\begin{cases} P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \\ T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \end{cases} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

IV.2.2. Enthalpie H

La fonction enthalpie est définie par $H = U + PV$.

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

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$\begin{cases} dH = dU + PdV + VdP \\ dU = \delta W + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \delta Q = T dS \\ \delta W = -P dV \end{cases} \rightarrow dH = -P dV + T dS + PdV + VdP$$

$$dH = T dS + VdP$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

$$\begin{cases} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \end{cases} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

IV.2.3. Energie libre F

La fonction **énergie libre**, ou fonction de **Helmholtz**, est définie par $F = U - TS$.

$$dF = dU - d(TS)$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$\begin{cases} dF = dU - TdS - SdT \\ dU = \delta W + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \delta Q = T dS \\ \delta W = -P dV \end{cases} \rightarrow dF = -P dV + T dS - TdS - SdT$$

$$dF = -P dV - SdT$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\begin{cases} P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \end{cases} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

IV.2.4. Enthalpie libre G

La fonction enthalpie libre a été introduite par Gibbs. Elle est définie par $G = H - T S$.

$$dH = T dS + VdP$$

$$dG = dH - d(T S)$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = T dS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\begin{cases} V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{cases} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\begin{cases} F = U - T S \rightarrow U = F + T S \rightarrow U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ G = H - T S \rightarrow H = G + T S \rightarrow H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{cases}$$

$$\begin{cases} U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{cases}$$

IV.2.5. Relations de Maxwell

❖ A partir de $dU = -P dV + T dS$

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

Cette relation est parfois appelée relation de Maxwell relative à l'énergie interne.

- ❖ A partir de $dH = T dS + VdP$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

Cette relation est parfois appelée relation de Maxwell relative à l'enthalpie.

- ❖ A partir de $dF = -P dV - SdT$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Cette relation est parfois appelée relation de Maxwell relative à l'énergie à libre.

- ❖ A partir de $dG = VdP - SdT$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Cette relation est parfois appelée relation de Maxwell relative à l'enthalpie libre

IV.2.6. Relations Helmholtz

La connaissance de l'énergie libre F permet d'exprimer l'énergie interne $U = F + T S$ par la 1^{ère} relation de Helmholtz :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) &= \frac{\frac{\partial F}{\partial T} T - 1F}{T^2} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) &= \frac{1}{T^2} \frac{\partial F}{\partial T} T - \frac{F}{T^2} \\ S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) &= - \frac{S}{T^2} T - \frac{F}{T^2} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) &= - \frac{S}{T} - \frac{F}{T^2} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) &= \frac{-ST - F}{T^2} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) &= - \frac{(ST + F)}{T^2} \\ U &= F + T S \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) &= - \frac{U}{T^2} \\ U &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \end{aligned}$$

Qui est parfois appelée 1^{ère} relation de Gibbs - Helmholtz

La connaissance de l'enthalpie libre G permet d'exprimer l'enthalpie $H = G + T S$ par la

2^{ème} relation de Helmholtz :

$$\begin{cases} U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \end{cases}$$

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

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{\frac{\partial G}{\partial T} T - 1G}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(G - \frac{\partial G}{\partial T} T \right)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} (G + S T)$$

$$H = G + T S$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)$$

Qui est parfois appelée 2^{ème} relation de Gibbs - Helmholtz

IV.2.7. Relations de Clapeyron

$$\begin{cases} l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{cases}$$

IV.2.8. Relation de Mayer

$$\begin{cases} l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_P - C_V \\ T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_P - C_V \end{cases}$$

IV.2.9. Potentiels Thermodynamique

Nous avons équation d'état s'écrit sous la forme

$$f(T, V, P, N) = 0$$

Si le nombre de particule constant, donc il nous reste que deux variables :

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q \\ \delta W = -P dV \end{cases} \rightarrow \delta Q = dU - \delta W \rightarrow \delta Q = dU + P dV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + P dV}{T}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$dU = nc_V dT$$

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{\frac{nRT}{V}}{T} dV$$

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Si le nombre de particule variables (système ouvert), les variables extensives (U, V, \dots) ne sont plus suffisantes pour décrire correctement l'entropie S ; il faut leur adjoindre alors une information liée au nombre N de particules du système.

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} + (?) dN$$

Energie interne $U = U(S, V, N)$

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q \\ \delta W = -P dV \\ dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \delta Q = T dS \end{cases} \rightarrow dU = -P dV + T dS$$

Si le nombre de particule variables, donc on peut écrire

$$dU = -P dV + T dS + \mu dN$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

$$U = U(S, V, N)$$

$$\begin{cases} -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \\ T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \end{cases}$$

Chapitre IV : Fonctions et potentiels thermodynamiques

Enthalpie $H = H(S, p, N)$

$$dH = T dS + V dP + \mu dN$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} dN$$

$$\begin{cases} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} \\ \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} \end{cases}$$

Energie libre $F = F(T, V, N)$

$$dF = -P dV - S dT + \mu dN$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} dN$$

$$\begin{cases} -P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \\ -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \\ \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \end{cases}$$

Enthalpie libre $G = G(T, p, N)$

$$dG = V dP - S dT + \mu dN$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} dN$$

$$\begin{cases} V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \\ -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \\ \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} \end{cases}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T}$$

Remarques

- ❖ Ces relations à partir de N sont utilisées en physique, mais les chimistes utilisent le nombre de moles $n = \frac{N}{N_A}$. La relation entre le potentiel chimique μ utilise en physique et le potentiel chimique μ_c utilise en chimie est :

$$\mu = \frac{\mu_c}{N_A}$$

- ❖ Si il y a plusieurs fluides dans le système, alors l'expression μdN doit être remplacée par :

$$\sum_i^M \mu_i dN_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i^M \mu_i dN_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, N_M}$$

A $T = Cte$ et $P = Cte$ ($dT = 0$ et $dP = 0$).

$$dG = \sum_i^M \mu_i dN_i$$

IV.2.10. Relation de Gibbs-Duhem

$$G = \sum_i^M \mu_i N_i$$

$$dG = d\left(\sum_i^M \mu_i N_i\right) = \sum_i^M d\mu_i N_i + \sum_i^M \mu_i dN_i$$

$$\begin{cases} dG = \sum_i^M d\mu_i N_i + \sum_i^M \mu_i dN_i \\ dG = VdP - SdT + \sum_i^M \mu_i dN_i \end{cases} \rightarrow \sum_i^M d\mu_i N_i = VdP - SdT$$

$$\sum_i^M d\mu_i N_i = VdP - SdT$$

Cette relation, appelée **relation de Gibbs et Duhem**

IV.2.11. Equations d'Euler et de Gibbs-Duhem

On peut obtenir d'autres relations utiles entre paramètres U, S, V, N, T, etc....

En effet, la relation fondamentale a la propriété suivante par extensivité des paramètres:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

On différencie par rapport à λ

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda}$$

Chapitre IV : Fonctions et potentiels thermodynamiques

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)} \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda}$$

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)} N$$

Pour $\lambda = 1$

$$U(S, V, N) = \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} S + \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} V + \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial N} N$$

$$U(S, V, N) = TS - PV + \mu N$$

Equation d'Euler

$$U = TS - PV + \mu N$$

$$dU = d(TS - PV + \mu N)$$

$$dU = d(TS) - d(PV) + d(\mu N)$$

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu$$

$$dU = -P dV + TdS + \mu dN$$

$$-P dV + TdS + \mu dN = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu$$

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

Equation de Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

$$\frac{S}{N} dT - \frac{V}{N} dP + \frac{N}{N} d\mu = 0$$

$$d\mu = \frac{V}{N} dP - \frac{S}{N} dT$$

$$d\mu = V_N dP - S_N dT$$

Potentiel chimique molaire

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

$$SdT - VdP + n d\mu = 0$$

$$\frac{S}{n} dT - \frac{V}{n} dP + \frac{n}{n} d\mu = 0$$

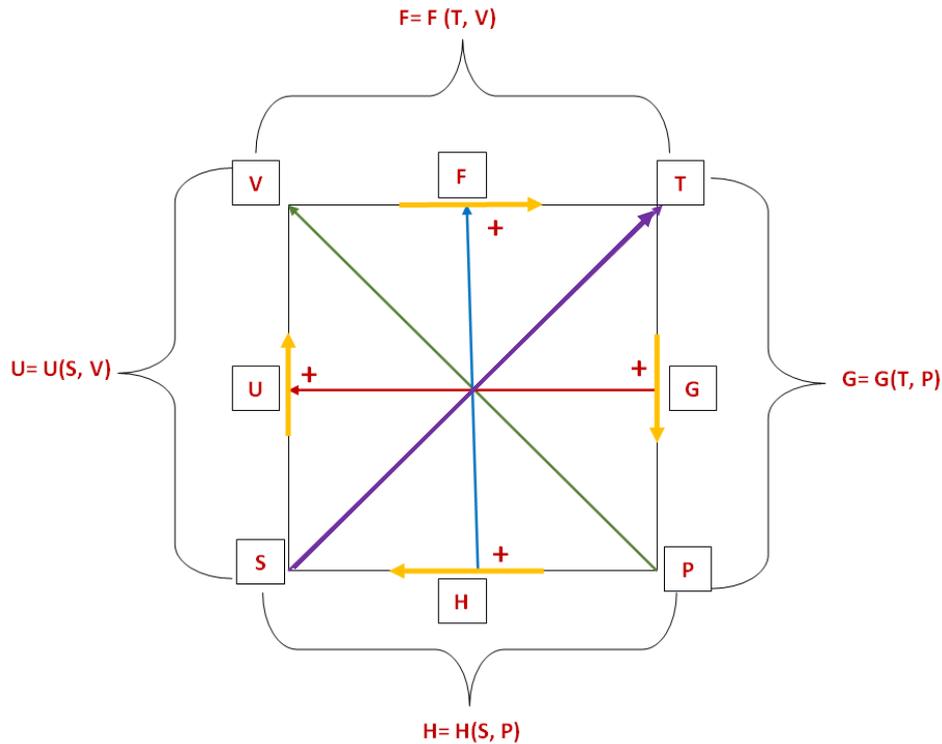
$$d\mu = \frac{V}{n} dP - \frac{S}{n} dT$$

$$d\mu = V_m dP - S_m dT$$

où S_m : l'entropie molaire et V_m : volume molaire

IV.2.12. Relation entre les fonctions thermodynamiques

Good **P**hysicists **H**ave **S**tudied **U**nder **V**ery **F**ine **T**eachers



$G = G(T, P)$	$dG(T, P) = -S dT + V dP$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$
$H = H(S, P)$	$dH(S, P) = T dS + V dP$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$
$U = U(S, V)$	$dU(S, V) = T dS - P dV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
$F = F(T, V)$	$dF(T, V) = -S dT - P dV$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

IV.2.13. Exercices corrigés

Exercice 1

On considère un gaz parfait qui subit une transformation isobare de l'état (1) à l'état (2) dans un système fermé. La capacité calorifique à pression constante C_p du gaz dépend de la température selon l'équation :

$$C_p = \alpha T + \beta$$

où α et β sont des constantes. Exprimer la variation d'entropie ΔS_{12} de cette transformation en fonction de α , β , T_1 et T_2 .

Solution

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

$$H = U + PV$$

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

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

$$dH = dU + PdV + VdP$$

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

$$\delta W = -PdV$$

$$dH = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$\delta Q = dH - VdP$$

$$dH = C_p dT$$

$$\delta Q = C_p dT - VdP$$

Transformation isobare $dP = 0$

$$\delta Q = C_p dT$$

$$dS_{12} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

$$dS_{12} = (\alpha + \beta T) \frac{dT}{T}$$

$$dS_{12} = \left(\frac{\alpha}{T} + \beta \right) dT$$

$$dS_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\alpha}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} \beta dT$$

$$dS_{12} = \alpha \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \beta \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta S_{12} = \alpha [\ln T]_{T_1}^{T_2} + \beta (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S_{12} = \alpha (\ln T_2 - \ln T_1) + \beta (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S_{12} = \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \beta (T_2 - T_1)$$

Exercice 2

L'énergie interne d'un système thermodynamique s'exprime en fonction de la température T et du volume V par $U(T, V) = a TV^b$ où a et b sont des constantes positives non nulles.

1. S'agit-il d'un gaz parfait ? Justifier.
2. Déterminer l'expression de la capacité calorifique à volume constant C_V de ce système.
3. Déterminer l'expression de la forme différentielle dU pour ce système.

Solution

1/ l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de sa température T . Alors, le système thermodynamique en question n'est pas un gaz parfait car son énergie interne U dépend également du volume V .

2/ capacité calorifique à volume constant C_V est :

$$\begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \\ dU = C_V dT \\ C_V = n c_V \end{cases} \rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial a TV^b}{\partial T}\right)_V = a V^b$$

$$C_V = a V^b$$

3/ Différentielle de dU est :

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \\ dU &= \left(\frac{\partial (a TV^b)}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial (a TV^b)}{\partial T}\right)_V dT \\ dU &= a T b V^{b-1} dV + a V^b dT \end{aligned}$$

Exercice 3

Soit une mole de dioxyde de carbone (CO_2) dont l'équation d'état est celle de Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

où a et b sont deux constantes positives

1/ On donne la quantité de chaleur échangée par le gaz lors d'une transformation élémentaire réversible :

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

Chapitre IV : Fonctions et potentiels thermodynamiques

où C_V est la chaleur spécifique molaire à volume constant du CO_2 , et $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

Calculer l .

2/ Calculer la variation élémentaire d'énergie interne dU .

3/ Calculer la variation d'énergie interne ΔU du dioxyde de carbone entre l'état initial $A(V_1, T_1)$ et l'état final $B(V_2, T_2)$, on suppose que C_V est constant.

4/ Déterminer la variation de température $\Delta T = (T_2 - T_1)$ lors d'une détente isoénergétique ($U = Cte$). Conclusion ?

On donne :

$$\begin{cases} a = 0,366 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \\ b = 4,29 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{cases}$$

$$V_1 = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, T_1 = 293 \text{ K}, V_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_V = 28,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Solution

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

$$P(V - b) + \frac{a}{V^2} V - \frac{a}{V^2} b = RT$$

$$RT = P(V - b) + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2}$$

$$dRT = \left(\frac{\partial \left(P(V - b) + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} \right)}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial \left(P(V - b) + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} \right)}{\partial P} \right)_V dP$$

$$RdT = \left(P - \frac{a}{V^2} + 2 \frac{ab}{V^3} \right) dV + (V - b) dP$$

$$RdT = PdV + (V - b) dP - \frac{a}{V^2} dV + 2 \frac{ab}{V^3} dV$$

A $V = Cte \rightarrow dV = 0$

$$RdT = (V - b) dP$$

$$\frac{R}{(V - b)} = \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\begin{cases} l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{(V - b)} \rightarrow l = \frac{TR}{(V - b)} = P + \frac{a}{V^2} \\ \left(P + \frac{a}{V^2} \right) = \frac{RT}{(V - b)} \end{cases}$$

$$l = P + \frac{a}{V^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \delta W + \delta Q \rightarrow dU = -PdV + (C_V \cdot dT + l \cdot dV) \rightarrow \\ \delta Q = C_V \cdot dT + l \cdot dV \\ \delta W = -PdV \\ l = P + \frac{a}{V^2} \rightarrow l - P = \frac{a}{V^2} \end{array} \right. \quad dU = C_V \cdot dT + \left(\frac{a}{V^2}\right) dV$$

$$dU = C_V \cdot dT + \left(\frac{a}{V^2}\right) dV$$

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 C_V \cdot dT + \left(\frac{a}{V^2}\right) dV$$

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 C_V \cdot dT + \int_1^2 \left(\frac{a}{V^2}\right) dV$$

$$U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1) - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

Lors d'une détente isoénergétique ($U = \text{cte}$)

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = 0$$

$$C_V \Delta T - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = 0$$

$$C_V \Delta T = a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$\Delta T = \frac{a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}{C_V}$$

$$\Delta T = \frac{0,366\left(\frac{1}{0,03} - \frac{1}{0,012}\right)}{28,5}$$

$$\Delta T = -0,64 \text{ K}$$

La détente isoénergétique du dioxyde de carbone a provoqué un refroidissement du dioxyde de carbone CO_2 , $\Delta T < 0$

Exercice 4

Considérons une mole de gaz réel d'équation d'état $P(V - b) = RT$, où b est une constante positive et R la constante des gaz parfaits. A l'état initial, le gaz occupe un volume $V_0 = 25,5 \text{ l}$ à la température $T_0 = 27^\circ\text{C}$ et sous la pression $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$.

1/ Quelle est la dimension de b ?

Chapitre IV : Fonctions et potentiels thermodynamiques

2/ Pour une transformation élémentaire réversible, la quantité de chaleur δQ échangée entre le gaz et le milieu extérieur est donnée par :

$$\delta Q = \frac{3}{2}R dT + PdV$$

Déterminer la relation qui lie T et V dans le cas où on ferait subir à ce gaz une compression isentropique.

3/ En déduire la température T_1 atteinte par le gaz sachant que son volume finale est $V_1 = 4 \text{ l}$.

On donne : $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Solution

$$b = V \text{ (m}^3\text{)}$$

$$P_0(V_0 - b) = RT_0$$

$$(V_0 - b) = \frac{RT_0}{P_0}$$

$$b = V_0 - \frac{RT_0}{P_0}$$

$$b = 25,5 \times 10^{-3} - \frac{8,32 (27 + 273)}{10^5} = 0,54 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$b = 0,54 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \frac{\frac{3}{2}R dT + PdV}{T} = 0 \rightarrow \text{(isentropique)}$$

$$P(V - b) = RT \rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{(V - b)}$$

$$\frac{\frac{3}{2}R dT + PdV}{T} = Cte \rightarrow \frac{3}{2}R \frac{dT}{T} + \frac{P}{T}dV = Cte$$

$$\frac{3}{2}R \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{(V - b)} = Cte$$

$$\frac{3}{2}R \ln T + R \ln (V - b) = Cte$$

$$\frac{3}{2} \ln T + \ln (V - b) = Cte$$

$$\ln T^{\frac{3}{2}} + \ln (V - b) = Cte$$

$$\ln T^{\frac{3}{2}} (V - b) = Cte$$

$$T^{\frac{3}{2}} (V - b) = Cte$$

$$T (V - b)^{\frac{2}{3}} = Cte$$

$$T_0 (V_0 - b)^{\frac{2}{3}} = T_1 (V_1 - b)^{\frac{2}{3}} = Cte$$

$$T_1 = T_0 \frac{(V_0 - b)^{\frac{2}{3}}}{(V_1 - b)^{\frac{2}{3}}}$$

$$T_1 = T_0 \left(\frac{V_0 - b}{V_1 - b} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$T_1 = (27 + 273) \left(\frac{25,5 - 0,54}{4 - 0,54} \right)^{\frac{2}{3}} = 1120K$$

$$T_1 = 1120K$$

Exercice 5

Dans une transformation infinitésimale réversible, la quantité de chaleur reçue par une mole d'oxygène (L'oxygène est considéré comme un gaz parfait) s'écrit sous la forme :

$$\delta Q = C_p dT - V dP$$

1/ Ecrire la variation élémentaire d'entropie dS de l'oxygène.

2/ La chaleur spécifique molaire de l'oxygène à pression constante suit une loi de la forme:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

Calculer la pression finale de l'oxygène comprimée d'une manière adiabatique réversible (isentropique) depuis l'état initial ($T_0 = 273K, P_0 = 1 atm$) jusqu'à la température $T = 1000K$.

On donne : $R = 8,32 J.mol^{-1}.K^{-1}, a = 26,2 J.mol^{-1}.K^{-1}, b = 11,493 \times 10^{-3} J.mol^{-1}.K^{-2}, c = -3,222 \times 10^{-6} J.mol^{-1}.K^{-3}$

Solution

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT - V dP}{T}$$

$$\begin{cases} dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP \\ PV = RT \rightarrow \frac{V}{T} = \frac{R}{P} \end{cases} \rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$dS = (a + bT + cT^2) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$dS = \left(\frac{a}{T} + b + cT \right) dT - R \frac{dP}{P}$$

$$dS = \left(\frac{a}{T} + b + cT \right) dT - R \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow (\text{isentropique})$$

$$\left(\frac{a}{T} + b + cT\right) dT = R \frac{dP}{P}$$

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{a}{T} dT + b dT + cT dT = \int_{P_0}^{P_1} R \frac{dP}{P}$$

$$a \ln \frac{T_1}{T_0} + b(T_1 - T_0) + \frac{c}{2}(T_1^2 - T_0^2) = R \ln \frac{P_1}{P_0}$$

$$26,2 \ln \frac{1000}{273} + 11,493 \times 10^{-3}(1000 - 273) - \frac{3,222 \times 10^{-6}}{2}((1000)^2 - (273)^2)$$

$$= 8,314 \ln \frac{P_1}{1}$$

$$P_1 = 136,1 \text{ atm}$$

Exercice 6

On considère une mole de méthane assimilé à un gaz de Van der Waals dont l'équation d'état s'écrit :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Avec **a** et **b** sont des constantes positives.

On donne la quantité de chaleur échangée par le gaz lors d'une transformation élémentaire réversible :

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

La capacité thermique C_V est supposée constante.

1/ Calculer les variations d'énergie interne dU et d'entropie dS , déterminer la relation qui exprime le coefficient calorimétrique l en fonction de T et d'une dérivée partielle de P .

2/ Calculer l pour le méthane. En déduire la fonction entropie en fonction de T et V .

3/ Calculer la variation d'énergie interne ΔU du méthane entre l'état initial $A(V_1, T_1)$ et l'état final $B(V_2, T_2)$.

4/ Déterminer la variation de température $\Delta T = (T_2 - T_1)$ lors d'une détente isoénergétique ($U = \text{cte}$) qui fait passer le volume du gaz de V_1 à $V_2 = 10V_1$. Conclusion ?

Solution

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$P(V - b) + \frac{a}{V^2}V - \frac{a}{V^2}b = RT$$

$$RT = P(V - b) + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2}$$

$$dRT = \left(\frac{\partial \left(P(V-b) + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} \right)}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial \left(P(V-b) + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} \right)}{\partial P} \right)_V dP$$

$$RdT = \left(P - \frac{a}{V^2} + 2\frac{ab}{V^3} \right) dV + (V-b) dP$$

$$RdT = PdV + (V-b) dP - \frac{a}{V^2} dV + 2\frac{ab}{V^3} dV$$

A $V = Cte \rightarrow dV = 0$

$$RdT = (V-b) dP$$

$$\frac{R}{(V-b)} = \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\left\{ \begin{array}{l} l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{(V-b)} \rightarrow l = \frac{TR}{(V-b)} = P + \frac{a}{V^2} \\ \left(P + \frac{a}{V^2} \right) = \frac{RT}{(V-b)} \end{array} \right.$$

$$l = P + \frac{a}{V^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \delta W + \delta Q \rightarrow dU = -PdV + (C_V \cdot dT + l \cdot dV) \rightarrow \\ \delta Q = C_V \cdot dT + l \cdot dV \\ \delta W = -PdV \\ l = P + \frac{a}{V^2} \rightarrow l - P = \frac{a}{V^2} \end{array} \right. \quad dU = C_V \cdot dT + \left(\frac{a}{V^2} \right) dV$$

$$dU = C_V \cdot dT + \left(\frac{a}{V^2} \right) dV$$

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 C_V \cdot dT + \left(\frac{a}{V^2} \right) dV$$

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 C_V \cdot dT + \int_1^2 \left(\frac{a}{V^2} \right) dV$$

$$U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Lors d'une détente isoénergétique ($U = Cte$) qui fait passer le volume du gaz de V_1 à $V_2 = 10V_1$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0$$

$$C_V \Delta T - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0$$

$$C_V \Delta T = a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$\Delta T = \frac{a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)}{C_V}$$

$$\Delta T = \frac{a \left(\frac{1}{10V_1} - \frac{1}{V_1} \right)}{C_V}$$

$$\Delta T = \frac{a \left(\frac{1-10}{10V_1} \right)}{C_V}$$

$$\Delta T = -a \left(\frac{9}{10V_1} \right) \frac{1}{C_V}$$

$$\Delta T = -\frac{9a}{10V_1} \frac{1}{C_V}$$

La détente isoénergétique du méthane a provoquée un refroidissement du méthane $\Delta T < 0$.



Chapitre V
Théorie Cinétique Des Gaz



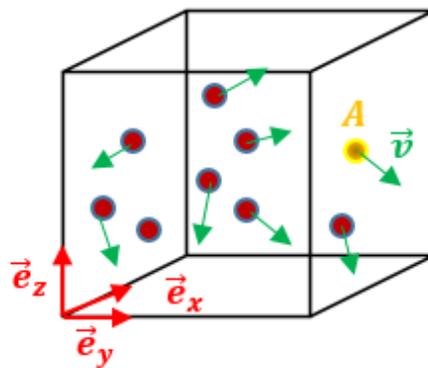
Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

V.1. Gaz parfait

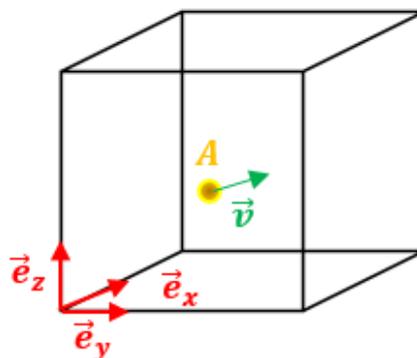
V.1.1. Hypothèse du gaz parfait monoatomique

Le gaz parfait est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes :

- ❖ Les particules du gaz sont identiques et ponctuelles.
- ❖ Les particules, sont en agitation et ont des collisions (chocs) entre elles et contre les parois du récipient qui contient le gaz.
- ❖ Ces chocs doivent être parfaitement élastiques.
- ❖ Les particules sont sans interaction entre elles, l'énergie potentielle est nulle.
- ❖ Entre deux collisions, les molécules ont des trajectoires rectilignes.
- ❖ Les molécules se répartissent uniformément dans tout le volume du récipient qui contient le gaz (densité homogène $n^* = \frac{N}{V}$).



On s'intéresse au mouvement de la particule A et à sa collision avec la paroi :



La vitesse de la molécule A est : $\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y + \vec{v}_z$

$$\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$

Si la répartition des vitesses est isotrope et homogène alors la vitesse moyenne de toutes les molécules est :

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$\langle \vec{v} \rangle = \mathbf{0}$$

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} > 0$$

La norme de la vitesse individuelle des particules est non-nulle :

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

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

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

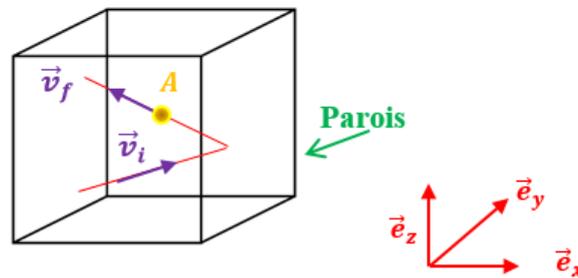
$$\frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

On définit la vitesse quadratique moyenne v^* par :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

V.1.2. Pression cinétique



$$\vec{v}_i = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$

$$\vec{v}_f = v_x \vec{e}_x - v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$

La quantité de mouvement du système (molécule + paroi) est :

Avant le choc : $\vec{P}_i = \vec{P}_{i\text{paroi}} + \vec{P}_{i\text{molecule}}$

Après le choc : $\vec{P}_f = \vec{P}_{f\text{paroi}} + \vec{P}_{f\text{molecule}}$

$$\Delta \vec{P}_{\text{paroi}} = \vec{P}_{f\text{paroi}} - \vec{P}_{i\text{paroi}}$$

La conservation de la quantité de mouvement :

$$\vec{P}_i = \vec{P}_f \rightarrow \vec{P}_{i\text{paroi}} + \vec{P}_{i\text{molecule}} = \vec{P}_{f\text{paroi}} + \vec{P}_{f\text{molecule}}$$

$$\vec{P}_{f\text{paroi}} = \vec{P}_{i\text{paroi}} + \vec{P}_{i\text{molecule}} - \vec{P}_{f\text{molecule}}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$\Delta \vec{P}_{paroi} = \vec{P}_{f_{paroi}} - \vec{P}_{i_{paroi}} \rightarrow \Delta \vec{P}_{paroi} = \vec{P}_{i_{paroi}} + \vec{P}_{i_{molecule}} - \vec{P}_{f_{molecule}} - \vec{P}_{i_{paroi}}$$

$$\Delta \vec{P}_{paroi} = \vec{P}_{i_{molecule}} - \vec{P}_{f_{molecule}}$$

$$\Delta \vec{P}_{paroi} = m \vec{v}_i - m \vec{v}_f$$

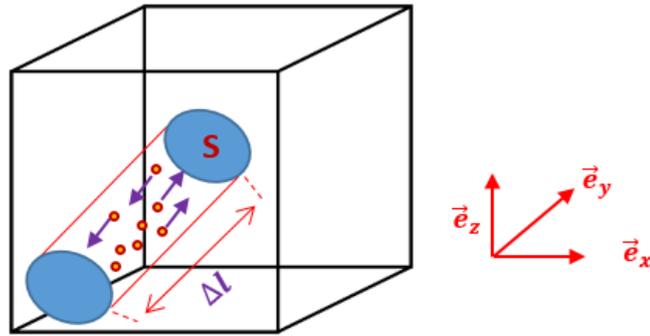
$$\Delta \vec{P}_{paroi} = m (v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z) - m (v_x \vec{e}_x - v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z)$$

$$\Delta \vec{P}_{paroi} = m v_y \vec{e}_y + m v_y \vec{e}_y$$

$$\Delta \vec{P}_{paroi} = 2m v_y \vec{e}_y$$

On suppose que toutes les particules se déplacent avec la même vitesse en norme v . Les particules qui pourront atteindre la surface s pendant l'intervalle de temps Δt se trouvent initialement dans le cylindre de base s et de longueur Δl ($\Delta l = v_y \Delta t$). Le volume de ce cylindre est :

$$v' = s v_y \Delta t$$



La moitié ($\frac{1}{2}$) des particules contenues dans le volume v' ($v' = s \Delta l = s v_y \Delta t$) peut atteindre la paroi, les autres se dirigent dans l'autre sens.

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

où δn : est le nombre de particules par unité de volume qui se déplacent dans le bon sens pour produire une collision.

Le nombre de particules venant frapper la paroi pendant Δt est donc :

$$\begin{cases} v' = s v_y \Delta t \\ n^* = \frac{N}{V} \\ \delta n = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \end{cases}$$

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

$$n = s v_y \Delta t \frac{1}{2} \frac{N}{V}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

La quantité de mouvement totale reçue par la paroi Pendant le temps Δt est donc :

$$\begin{aligned}\Delta \vec{P}_{paroi(tot)} &= n \Delta \vec{P}_{paroi} \\ \Delta \vec{P}_{paroi(tot)} &= n 2m v_y \vec{e}_y \\ \Delta \vec{P}_{paroi(tot)} &= (s v_y \Delta t) \frac{1}{2} \frac{N}{V} 2m v_y \vec{e}_y \\ \Delta \vec{P}_{paroi(tot)} &= s \Delta t \frac{1}{2} \frac{N}{V} 2m v_y^2 \vec{e}_y \\ \Delta \vec{P}_{paroi(tot)} &= \frac{N}{V} m v_y^2 s \Delta t \vec{e}_y \\ \frac{\Delta \vec{P}_{paroi(tot)}}{\Delta t} &= \frac{N}{V} m v_y^2 s \vec{e}_y \\ \vec{F}_{ext} &= \frac{\Delta \vec{P}_{paroi(tot)}}{\Delta t} = \left(\frac{N}{V} m v_y^2 \right) s \vec{e}_y \\ F_{ext} \vec{e}_y &= \left(\frac{N}{V} m v_y^2 \right) s \vec{e}_y \\ F_{ext} &= \left(\frac{N}{V} m v_y^2 \right) s\end{aligned}$$

Pression

$$\begin{aligned}P &= \frac{F}{s} \rightarrow P = \frac{N}{V} m v_y^2 \\ P &= \frac{N}{V} m v_y^2 \\ \langle v_x^2 \rangle &= \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle\end{aligned}$$

Pression cinétique

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

Energie cinétique de translation moyenne des particules est : $\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

$$\begin{aligned}P &= \frac{2N}{2V} m \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \rightarrow P = \frac{2N}{3V} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \\ P &= \frac{2N}{3V} \langle \epsilon_c \rangle\end{aligned}$$

V.1.3. Température cinétique

$$\begin{aligned}PV &= nRT \\ PV &= \frac{N}{N_A} RT\end{aligned}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$PV = N \frac{R}{N_A} T$$

où $\frac{R}{N_A} = k_B$: Constante de Boltzmann ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

$$PV = Nk_B T$$

$$\begin{cases} PV = Nk_B T \\ PV = N m \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \end{cases} \rightarrow N m \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = Nk_B T$$

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

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

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} m (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

$\frac{1}{2} k_B T$: Énergie thermique

3 : Degré de liberté (x, y, z)

Pour un gaz diatomique, il faut considérer (2) deux degrés de libertés liés aux rotations de la molécule :

$$E = (3 + 2) \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

$$E = 5 \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

V.1. 4. Vitesse quadratique moyenne

$$\begin{cases} PV = Nk_B T \\ PV = N m \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \end{cases} \rightarrow N m \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = Nk_B T$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m}$$

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{\text{masse molaire}}{\text{nombre d'avogadro}}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

N_A : Nombre d'Avogadro ($N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$$v^* = \sqrt{\frac{3 k_B T}{M} N_A}$$
$$v^* = \sqrt{\frac{3(N_A k_B) T}{M}} \rightarrow v^* = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

V.1. 5.Énergie interne d'un gaz parfait

Energie cinétique de translation moyenne des particules est : $\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

$$\langle \varepsilon_c \rangle = 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

$$U = N \langle \varepsilon_c \rangle$$

$$U = N 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

$$U = \frac{3}{2} N \frac{N_A}{N_A} k_B T$$

$$U = \frac{3}{2} (N N_A) \left(\frac{k_B}{N_A} \right) T$$

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

Pour un gaz diatomique, il faut considérer (2) deux degrés de libertés liés aux rotations de la molécule :

$$U = \frac{5}{2} n R T$$

On à trouver que l'énergie interne d'un gaz parfait est une fonction d'un seul variable T

$$\begin{cases} U = \frac{3}{2} n R T (\text{gaz monoatomique}) \rightarrow C_V = \frac{3}{2} R \\ U = \frac{5}{2} n R T (\text{gaz diatomique}) \rightarrow C_V = \frac{5}{2} R \end{cases} \rightarrow U = C_V n T$$

$$U = n C_V T$$

C_V : Capacité calorifique molaire à volume constant.

V.1.6. Exercices corrigés

Vingt particules de masse m contenues dans un volume V sont animées de vitesses suivantes : deux particules se déplacent à une vitesse v ; trois particules à une vitesse $2v$; cinq particules à $3v$; quatre particules à $4v$; trois particules à $5v$; deux particules à $6v$; une particule à $7v$. Déterminer

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

- 1/ La vitesse moyenne
- 2/ La vitesse quadratique moyenne
- 3/ La vitesse la plus probable
- 4/ La pression qu'elles exercent sur les parois du récipient en fonction de m , V et v

On donne :

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

où $n = \frac{N}{V}$ est la densité de particules.

Vitesse moyenne :

$$\langle v \rangle = \frac{2 \times v + 3 \times 2v + 5 \times 3v + 4 \times 4v + 3 \times 5v + 2 \times 6v + 1 \times 7v}{20} = 3,65 v$$

Valeur moyenne du carré de la vitesse :

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{2 \times v^2 + 3 \times (2v)^2 + 5 \times (3v)^2 + 4 \times (4v)^2 + 3 \times (5v)^2 + 2 \times (6v)^2 + 1 \times (7v)^2}{20} \\ \langle v^2 \rangle &= 15,95 v^2 \end{aligned}$$

Vitesse quadratique moyenne :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{15,95 v^2} = 3,99 \sqrt{v}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{la probabilité d'obtenir la vitesse } 1v \text{ est } P(1v) = \frac{2}{20} \\ \text{la probabilité d'obtenir la vitesse } 2v \text{ est } P(2v) = \frac{3}{20} \\ \text{la probabilité d'obtenir la vitesse } 3v \text{ est } P(3v) = \frac{5}{20} \\ \text{la probabilité d'obtenir la vitesse } 4v \text{ est } P(4v) = \frac{4}{20} \\ \text{la probabilité d'obtenir la vitesse } 5v \text{ est } P(5v) = \frac{3}{20} \\ \text{la probabilité d'obtenir la vitesse } 6v \text{ est } P(6v) = \frac{2}{20} \\ \text{la probabilité d'obtenir la vitesse } 7v \text{ est } P(7v) = \frac{1}{20} \end{array} \right.$$

La vitesse la plus probable est $3v$

$$\begin{aligned} P &= n m \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \\ P &= \frac{N}{V} m \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \\ P &= \frac{20}{V} m \frac{1}{3} 15,95 v^2 \end{aligned}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$P = \frac{20}{V} m \frac{1}{3} 5,95 v^2$$

$$P = \frac{106}{V} m v^2$$

V.2.Loi de distribution des vitesses de Maxwell

La vitesse d'une seule molécule est : $\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y + \vec{v}_z$

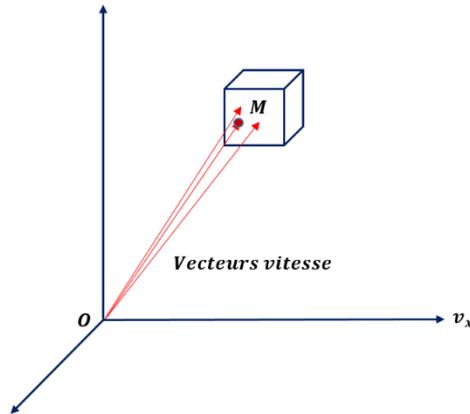
$$\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$

Si la répartition des vitesses est isotrope et homogène alors la vitesse moyenne (totale) de toutes les molécules est :

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

La vitesse de la molécule en M est : $\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y + \vec{v}_z$

$$\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$



Δv : Volume dans l'espace des vitesses et N le nombre de particule totale

Soit ΔN le nombre de particules dont les extrémités de leurs vecteurs vitesses se trouvent dans le domaine Δv . on définit la fonction de distribution des vitesses :

$$F(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{N} \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta v}$$

$$F(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{N} \lim_{\substack{\Delta v_x \rightarrow 0 \\ \Delta v_y \rightarrow 0 \\ \Delta v_z \rightarrow 0}} \frac{\Delta N}{\Delta v_x \cdot \Delta v_y \cdot \Delta v_z}$$

$$F(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv_x dv_y dv_z}$$

$$dN = N F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

On appelle $F(v_x, v_y, v_z) = F(v)$ la densité de probabilité de trouver une particule avec le vecteur vitesse \vec{v} compris entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$.

La probabilité que la vitesse de la particule soit comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$ est :

$$F(v_x, v_y, v_z) d^3v$$

Le produit $F(v)d^3v$ grandeur sans dimension.

$$d^3v = dv_x dv_y dv_z$$

$$F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Avec

$$\begin{cases} -\infty < v_x < +\infty \\ -\infty < v_y < +\infty \\ -\infty < v_z < +\infty \end{cases}$$

$$\iiint dN = N = \int_{-\infty}^{+\infty} N F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$N = N \int_{-\infty}^{+\infty} F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$\frac{N}{N} = 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1 \rightarrow \text{condition de normalisation}$$

Si nous sommions la probabilité $F(v_x, v_y, v_z) d^3v$ sur toutes les valeurs possibles de la vitesse, c'est à dire entre $-\infty$ et $+\infty$, nous obtenons :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(v_x, v_y, v_z) d^3v = 1$$

Donc la densité de probabilité ne peut dépendre que de la, vitesse totale v de la particule

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v)$$

Remarque (Théorie de probabilité)

A et B deux événements sont indépendants si $P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B)$

$$\ln F(v_x, v_y, v_z) = \ln[f(v_x)f(v_y)f(v_z)]$$

$$\ln F(v_x, v_y, v_z) = \ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \ln F(v)}{\partial v_x} = \frac{\partial [\ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z)]}{\partial v_x} = \frac{\partial \ln f(v_x)}{\partial v_x} = \frac{d \ln f(v_x)}{d v_x} \\ \frac{\partial \ln F(v)}{\partial v_y} = \frac{\partial [\ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z)]}{\partial v_y} = \frac{\partial \ln f(v_y)}{\partial v_y} = \frac{d \ln f(v_y)}{d v_y} \\ \frac{\partial \ln F(v)}{\partial v_z} = \frac{\partial [\ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z)]}{\partial v_z} = \frac{\partial \ln f(v_z)}{\partial v_z} = \frac{d \ln f(v_z)}{d v_z} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \ln F(v)}{\partial v_x} \frac{\partial v}{\partial v} = \frac{d \ln f(v_x)}{d v_x} \\ \frac{\partial \ln F(v)}{\partial v_y} \frac{\partial v}{\partial v} = \frac{d \ln f(v_y)}{d v_y} \\ \frac{\partial \ln F(v)}{\partial v_z} \frac{\partial v}{\partial v} = \frac{d \ln f(v_z)}{d v_z} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \ln F(v)}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{d \ln f(v_x)}{d x} \\ \frac{\partial \ln F(v)}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_y} = \frac{d \ln f(v_y)}{d v_y} \\ \frac{\partial \ln F(v)}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_z} = \frac{d \ln f(v_z)}{d v_z} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d \ln F(v)}{d v} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{d \ln f(v_x)}{d v_x} \\ \frac{d \ln F(v)}{d v} \frac{\partial v}{\partial v_y} = \frac{d \ln f(v_y)}{d v_y} \\ \frac{d \ln F(v)}{d v} \frac{\partial v}{\partial v_z} = \frac{d \ln f(v_z)}{d v_z} \end{array} \right.$$

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\partial \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}{\partial v_x} = \frac{\partial (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}}}{\partial v_x} = \frac{1}{2} \times 2 \times v_x \times (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}-1} \\ \frac{\partial v}{\partial v_y} = \frac{\partial \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}{\partial v_y} = \frac{\partial (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}}}{\partial v_y} = \frac{1}{2} \times 2 \times v_y \times (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}-1} \\ \frac{\partial v}{\partial v_z} = \frac{\partial \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}{\partial v_z} = \frac{\partial (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}}}{\partial v_z} = \frac{1}{2} \times 2 \times v_z \times (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}-1} \end{array} \right.$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = v_x \times (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{v_x}{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{v_x}{v}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v_y} = v_y \times (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{v_y}{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{v_y}{v}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v_z} = v_z \times (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{v_z}{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{v_z}{v}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v_y} = \frac{v_y}{v}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v_z} = \frac{v_z}{v}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d \ln F(v) v_x}{\partial v} = \frac{d \ln f(v_x)}{d v_x} \\ \frac{d \ln F(v) v_y}{\partial v} = \frac{d \ln f(v_y)}{d v_y} \\ \frac{d \ln F(v) v_z}{\partial v} = \frac{d \ln f(v_z)}{d v_z} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d \ln F(v) 1}{\partial v} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln f(v_x)}{d v_x} \\ \frac{d \ln F(v) 1}{\partial v} = \frac{1}{v_y} \frac{d \ln f(v_y)}{d v_y} \\ \frac{d \ln F(v) 1}{\partial v} = \frac{1}{v_z} \frac{d \ln f(v_z)}{d v_z} \end{array} \right.$$

$$\frac{d \ln F(v) 1}{\partial v} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln f(v_x)}{d v_x} = \frac{1}{v_y} \frac{d \ln f(v_y)}{d v_y} = \frac{1}{v_z} \frac{d \ln f(v_z)}{d v_z} = A$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{v_x} \frac{d \ln f(v_x)}{d v_x} = A \rightarrow d \ln f(v_x) = A v_x d v_x \\ \frac{1}{v_y} \frac{d \ln f(v_y)}{d v_y} = A \rightarrow d \ln f(v_y) = A v_y d v_y \\ \frac{1}{v_z} \frac{d \ln f(v_z)}{d v_z} = A \rightarrow d \ln f(v_z) = A v_z d v_z \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d \ln f(v_x) = A v_x d v_x \rightarrow \ln f(v_x) = A \frac{v_x^2}{2} + \ln B \\ d \ln f(v_y) = A v_y d v_y \rightarrow \ln f(v_y) = A \frac{v_y^2}{2} + \ln B \\ d \ln f(v_z) = A v_z d v_z \rightarrow \ln f(v_z) = A \frac{v_z^2}{2} + \ln B \end{array} \right.$$

$$\begin{cases} f(v_x) = A \frac{v_x^2}{2} + \ln B \\ f(v_y) = A \frac{v_y^2}{2} + \ln B \\ f(v_z) = A \frac{v_z^2}{2} + \ln B \end{cases}$$

$$\begin{cases} f(v_x) = e^{(A \frac{v_x^2}{2} + \ln B)} = e^{(A \frac{v_x^2}{2})} e^{(\ln B)} \\ f(v_y) = e^{(A \frac{v_y^2}{2} + \ln B)} = e^{(A \frac{v_y^2}{2})} e^{(\ln B)} \\ f(v_z) = e^{(A \frac{v_z^2}{2} + \ln B)} = e^{(A \frac{v_z^2}{2})} e^{(\ln B)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} f(v_x) = C e^{(A \frac{v_x^2}{2})} \\ f(v_y) = C e^{(A \frac{v_y^2}{2})} \\ f(v_z) = C e^{(A \frac{v_z^2}{2})} \end{cases}$$

$$F(v) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \left(C e^{A \frac{v_x^2}{2}} \right) \left(C e^{A \frac{v_y^2}{2}} \right) \left(C e^{A \frac{v_z^2}{2}} \right)$$

$$F(v) = C^3 e^{A \frac{v_x^2}{2} + A \frac{v_y^2}{2} + A \frac{v_z^2}{2}}$$

$$F(v) = C^3 e^{A \frac{1}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

$$F(v) = C^3 e^{A \frac{1}{2} v^2}$$

Remarque

La loi de probabilité ne peut donner plus de poids aux grandes vitesses. Donc on pose $A < 0$ (A Négatif) et $\frac{A}{2} = -\beta$.

$$F(v) = C^3 e^{-\beta v^2}$$

La fonction de distribution est :

$$F(v_x, v_y, v_z) = F(v) = C^3 e^{-\beta v^2}$$

$F(v_x, v_y, v_z) d^3v$: Correspond à la probabilité qu'une particule ait une vitesse selon composantes de vitesse comprises entre $v_x + dv_x$, $v_y + dv_y$ et $v_z + dv_z$

$$F(v_x, v_y, v_z) d^3v = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$F(v_x, v_y, v_z) d^3v = f(v_x) dv_x f(v_y) dv_y f(v_z) dv_z$$

$$\begin{cases} f(v_x) dv_x : \text{correspond à la probabilité que } v_x \text{ soit entre } v_x \text{ et } v_x + dv_x \\ f(v_y) dv_y : \text{correspond à la probabilité que } v_y \text{ soit entre } v_y \text{ et } v_y + dv_y \\ f(v_z) dv_z : \text{correspond à la probabilité que } v_z \text{ soit entre } v_z \text{ et } v_z + dv_z \end{cases}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

La probabilité pour une molécule d'avoir une composante de vitesse comprise entre $-\infty$ et $+\infty$ est égale à 1.

$$F(v_x, v_y, v_z) d^3v = \left(C e^{A \frac{v_x^2}{2}} \right) \left(C e^{A \frac{v_y^2}{2}} \right) \left(C e^{A \frac{v_z^2}{2}} \right) dv_x dv_y dv_z$$

$$F(v_x, v_y, v_z) d^3v = (C e^{-\beta v_x^2}) dv_x (C e^{-\beta v_y^2}) dv_y (C e^{-\beta v_z^2}) dv_z$$

$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-\beta v_x^2} dv_x = 1 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y) dv_y = \int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-\beta v_y^2} dv_y = 1 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z = \int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-\beta v_z^2} dv_z = 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x = 1 = C \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y) dv_y = C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v_y^2} dv_y = 1 = C \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}} \rightarrow C = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z = C \int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-\beta v_z^2} dv_z = 1 = C \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \end{cases}$$

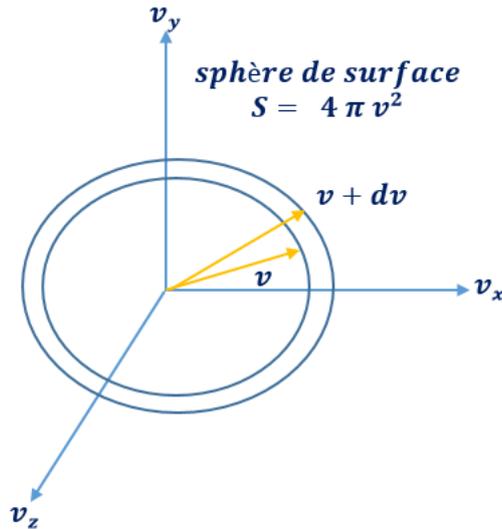
$$C = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$F(v) d^3v = C^3 e^{\frac{1}{2} \beta (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

$$F(v) d^3v = \left(\left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^3 e^{-\beta (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$F(v) d^3v = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$dN(v)$: le nombre de molécules dont le module de vitesse est comprise entre v et $v + dv$
c'est-à-dire $v_x \in [v_x, v_x + dv_x]$, $v_y \in [v_y, v_y + dv_y]$ et $v_z \in [v_z, v_z + dv_z]$.



dv : Volume compris entre les deux sphères ($dv = 4\pi v^2 dv$).

$$v = \frac{4}{3}\pi v^3 \rightarrow dv = \frac{4}{3}3\pi v^2 dv$$

$$dv = 4\pi v^2 dv$$

$$dN(v) = N F(v) d^3v$$

$$d^3v = dv_x dv_y dv_z = dv = 4\pi v^2 dv$$

$$F(v) d^3v = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$F(v) d^3v = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta v^2} 4\pi v^2 dv$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\iiint v^2 F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z}{\iiint F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z} = \frac{\iiint v^2 F(v) d^3v}{\iiint F(v) d^3v} = \frac{\iiint v^2 F(v) d^3v}{1}$$

$$\iiint F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

$$\langle v^2 \rangle = \iiint v^2 F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \iiint v^2 F(v) d^3v$$

$$\langle v^2 \rangle = \iiint v^2 F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$\langle v^2 \rangle = \iiint v^2 \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta v^2} dv_x dv_y dv_z$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \iiint v^2 e^{-\beta v^2} dv_x dv_y dv_z$$

Energie cinétique de translation moyenne des particules est : $\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \iiint v^2 e^{-\beta v^2} dv_x dv_y dv_z$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \iiint v^2 e^{-\beta v^2} dv_x dv_y dv_z$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-\beta v^2} dv_z$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = -\frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v^2} dv_z$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = -\frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v^2} dv_z = -\frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{d}{d\beta} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\right)^3$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = -\frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{d}{d\beta} \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = -\frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{d}{d\beta} \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = -\frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \left(-\frac{\pi}{\beta^2}\right) \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}-1}$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = -\frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \left(-\frac{\pi}{\beta^2}\right) \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = -\frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \left(-\frac{\pi}{\beta^2}\right) \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{\beta}\right) \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\beta}$$

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\beta}$$

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$$

$$\begin{cases} \langle \varepsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \\ \langle \varepsilon_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \end{cases} \rightarrow \frac{1}{2} m \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\frac{1}{2} m \frac{1}{\beta} = k_B T \rightarrow \beta = \frac{m}{2 k_B T}$$

$$\beta = \frac{m}{2 k_B T}$$

$$F(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = \left(\frac{m}{2 k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\pi} e^{-\frac{m}{2 k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$F(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = \left(\frac{m}{2 k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\pi} e^{-\frac{m}{2 k_B T} v^2} dv_x dv_y dv_z$$

$$F(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}$$

$$F(\mathbf{v}) = F(v_x, v_y, v_z) \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}$$

Rappel

Calcul de l'intégrale : $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx$

$$\begin{cases} I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \\ I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy \end{cases} \rightarrow I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy$$

Coordonnées polaires

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x^2 = r^2 \cos^2 \theta \\ y^2 = r^2 \sin^2 \theta \end{cases} \rightarrow x^2 + y^2 = r^2$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy$$

$$I^2 = \int_0^{+\infty} e^{-\alpha r^2} r dr \int_0^{2\pi} d\theta$$

$$I^2 = 2\pi \int_0^{+\infty} e^{-\alpha r^2} r dr$$

$$I^2 = 2\pi \int_0^{+\infty} e^{-\alpha r^2} r dr \rightarrow I^2 = 2\pi \frac{1}{2\alpha} [-e^{-\alpha r^2}]_0^{+\infty}$$

$$I^2 = \frac{\pi}{\alpha} \rightarrow I = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

V.2. 1.Exercices corrigés

Exercice 1

La théorie cinétique des gaz stipule que la distribution des vitesses suit une loi statistique de Maxwell-Boltzmann telle que :

$$f(v_x) dv_x = A e^{\left(-\frac{m}{2kT} v_x^2\right)} dv_x$$

Ou $f(v_x)dv_x$ est la probabilité pour la composante de la vitesse suivant l'axe Ox soit compris entre v_x et $v_x + dv_x$

- 1/ Déterminer la constante de normalisation A .
- 2/ Calculer l'énergie cinétique moyenne d'une molécule suivant l'axe Ox
- 3/ calculer l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules

Solution

1/ D'après la condition de normalisation, on peut écrire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} A e^{\left(-\frac{m}{2kT} v_x^2\right)} dv_x = 1$$

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\left(-\frac{m}{2kT} v_x^2\right)} dv_x = 1$$

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\left(-\frac{m}{2kT} v_x^2\right)} dv_x = 1$$

$$\frac{m}{2kT} = a$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$A\sqrt{\frac{\pi}{a}} = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{a}}}$$

$$A = \sqrt{\frac{a}{\pi}}$$

$$A = \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}}$$

$$A = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

$$A = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

2/ la vitesse quadratique moyenne v^* par :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

$$v_x^* = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{(-\frac{m}{2kT} v_x^2)} dv_x$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{(-\frac{m}{2kT} v_x^2)} dv_x$$

$$\frac{m}{2kT} = a$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-a v_x^2} dv_x$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-a v_x^2} dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{dI}{da} = \frac{d}{da} \left(\sqrt{\frac{\pi}{a}} \right)$$

Sans refaire l'intégration, on calcule l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx$ comme suit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{dI}{da} = \frac{d}{da} \left(\sqrt{\frac{\pi}{a}} \right) = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{1}{2} \frac{m}{2kT} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{m}{2kT}}}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{1}{\sqrt{2\frac{m}{2kT}}} \sqrt{\frac{\pi 2kT}{m}}$$
$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$
$$v_x^* = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Energie cinétique de translation moyenne d'une particule suivant Ox est : $\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle$

$$(v_x^*)^2 = \langle v_x^2 \rangle$$
$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m (v_x^*)^2$$
$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \left(\sqrt{\frac{kT}{m}} \right)^2$$
$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \frac{kT}{m}$$
$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} kT$$

Energie cinétique de translation moyenne des particules est : $\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$
$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$
$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle)$$
$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$
$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m \left(\frac{kT}{m} + \frac{kT}{m} + \frac{kT}{m} \right)$$
$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{2} m 3 \frac{kT}{m}$$
$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{3}{2} kT$$

V.3.Facteur de Boltzmann

Le nombre de particules ayant une énergie E est proportionnel à $e^{-\frac{E}{k_B T}}$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

Exemple

L'équation barométrique de l'atmosphère terrestre à température constante s'écrit sous la forme :

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{E(z)}{k_B T}}$$

Démonstration

$$P V = n R T$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$P V = \frac{m}{M} R T$$

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow m = \rho V$$

$$P V = \frac{\rho V}{M} R T$$

$$P = \frac{\rho}{M} R T$$

$$\rho = \frac{P M}{R T}$$

L'équation hydrostatique donne :

$$dP = -\rho g dz$$

$$dP = -\frac{P M}{R T} g dz$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{M g}{R T} dz$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_0^z -\frac{M g}{R T} dz$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{M g}{R T} \int_0^z dz$$

$$[\ln P]_{P_0}^P = -\frac{M g}{R T} [z]_0^z$$

$$\ln P - \ln P_0 = -\frac{M g}{R T} z$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{M g}{R T} z$$

$$\frac{P}{P_0} = e^{-\left(\frac{M g}{R T} z\right)}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$P = P_0 e^{\left(-\frac{Mg}{RT} z \frac{1}{N_A}\right)}$$

$$P = P_0 e^{\left(-\frac{\frac{M}{N_A}g}{\frac{R}{N_A}T} z\right)}$$

$$m = \frac{M}{N_A}$$

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

$$P = P_0 e^{\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)}$$

$$E(z) = mgz$$

$$P = P_0 e^{\left(-\frac{E(z)}{k_B T}\right)}$$

Toujours dans le cadre de la description microscopique, on peut faire intervenir la densité particulaire (nombre de particules par unité de volume)

$$n^* = \frac{N}{V}$$

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = nN_A$$

$$n^* = \frac{nN_A}{V} \rightarrow n = \frac{n^* V}{N_A}$$

$$n = \frac{n^* V}{N_A}$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{n RT}{V}$$

$$P = \frac{\left(\frac{n^* V}{N_A}\right) RT}{V}$$

$$P = n^* \left(\frac{R}{N_A}\right) T$$

$$\frac{R}{N_A} = k_B$$

$$P = n^* k_B T$$

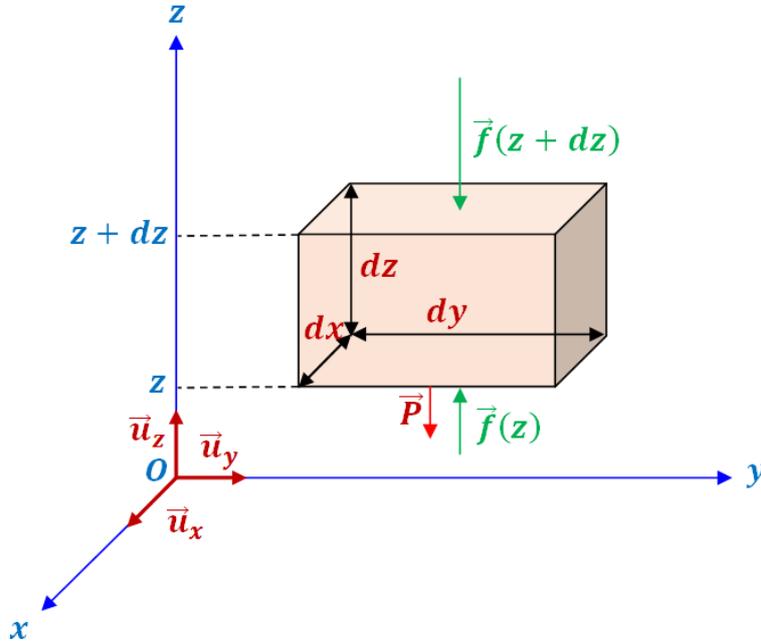
$$n^*(z) = n^* e^{\left(-\frac{E(z)}{k_B T}\right)}$$

Le terme exponentiel correspond au facteur de Boltzmann que l'on nomme aussi le poids de Boltzmann.

Rappel

Loi de la statique des fluides

Choisissons un élément de fluide cubique de volume élémentaire dV , tel que $dV = dx dy dz$. On note dm la masse élémentaire de l'élément de fluide :



Bilan des forces :

Poids de l'élément de fluide :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= dm \vec{g} \\ \rho &= \frac{m}{V} \rightarrow m = \rho V \\ dm &= \rho dV \\ dV &= dx dy dz \\ dm &= \rho dx dy dz \\ \vec{P} &= \rho dx dy dz \vec{g} \end{aligned}$$

Force de pression sur la face inférieure (en z) (action du milieu extérieur sur le fluide) :

$$\begin{aligned} \vec{F}(z) &= \vec{P}(z) ds \\ ds &= dx dy \\ \vec{F}(z) &= \vec{P}(z) dx dy \end{aligned}$$

-force de pression sur la face supérieure (en $z + dz$) (action du milieu extérieur sur le fluide) :

$$\vec{F}(z + dz) = \vec{P}(z + dz) ds$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$\vec{F}(z + dz) = \vec{P}(z + dz) dx dy$$

Principe fondamental de la statique appliqué à l'élément fluide :

$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{0}$$

$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{P} + \vec{F}(z) + \vec{F}(z + dz) = \vec{0}$$

Projection sur z :

$$-\rho dx dy dz g + P(z) dx dy - P(z + dz) dx dy = 0$$

$$-\rho dx dy dz g + (P(z) - P(z + dz)) dx dy = 0$$

Ecrivons le développement limité au 1er ordre de $P(z) - P(z + dz)$ pour $dz \rightarrow 0$, on obtient :

$$P(z) - P(z + dz) = -\frac{\partial P}{\partial z} dz$$

$$-\rho dx dy dz g + (P(z) - P(z + dz)) dx dy = 0$$

$$-\rho dx dy dz g - \frac{\partial P}{\partial z} dz dx dy = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} dz dx dy = -\rho dx dy dz g$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{dP}{dz} = -\rho g$$

$$dP = -\rho g dz$$

V.4. Transport dans les fluides

V.4.1. Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen est la distance parcourue moyenne entre 2 chocs successifs d'une particule de fluide. (Le libre parcours moyen pour un gaz $\approx 10^{-7} m$ et pour un liquide $\approx 10^{-10} m$).

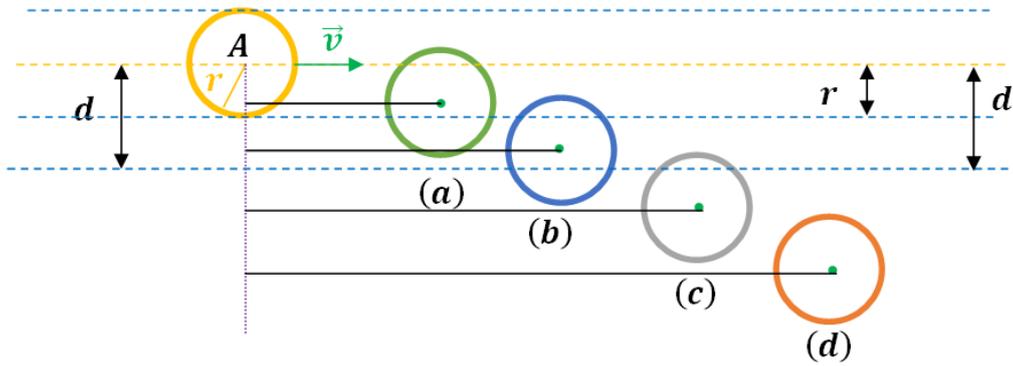
V.4.2. Modèle des sphères dures

On assimile un atome à une sphère dure de centre A et de rayon r . On considère qu'elle se déplace parmi les autres sphères supposées identiques et fixes.

La distance moyenne parcourue par un atome entre deux collisions successives est appelée libre parcours moyen.

Le libre parcours moyen dépend essentiellement du rayon de la sphère représentative des atomes : plus le rayon est grand, plus la probabilité de collision augmente et le libre parcours moyen diminue.

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz



On note $n^* = \frac{N}{V}$ le nombre d'atomes par unité de volume. Plus n^* sera élevé, plus le libre parcours moyen sera faible.

On considère l'axe défini par le point **A** et \vec{v} vitesses de déplacement de la sphère mobile.

Il est clair que pour qu'il y ait collision, il faut d'abord que \vec{v} soit dirigé de l'atome mobile vers l'atome fixe, autrement dit que les deux atomes se rapprochent l'un de l'autre, et d'autre part que la distance **d** soit inférieure à la somme des rayons des deux sphères (positions (a) et (b)) :

$$2r < d$$

Lorsque la sphère **A** parcourt une longueur **l** elle doit subir un choc et donc ne rencontrer qu'une seule sphère.

Le cylindre de longueur **l** et de rayon **2r** ne doit contenir qu'une seule sphère.

Soit σ l'aire de ce cylindre. Sa valeur est :

$$\sigma = \pi (2r)^2$$

Cette aire est appelée section efficace de collision entre les deux atomes, (cette grandeur est homogène à une surface).

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{1}{V}$$

$$V = \sigma l$$

$$V = \pi (2r)^2 l$$

$$n^* = \frac{1}{\pi (2r)^2 l}$$

$$l = \frac{1}{\pi (2r)^2 n^*}$$

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{1}{V}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$V = \frac{1}{n^*}$$

Volume de cylindre

$$V = \sigma l$$

$$v_r = \frac{l}{\tau}$$

v_r : Le module de la vitesse relative des deux atomes

τ : est appelé temps de libre parcours moyen

$$l = v_r \tau$$

$$V = \sigma v_r \tau$$

$$V = \frac{1}{n^*}$$

$$\frac{1}{n^*} = \sigma v_r \tau$$

$$\tau = \frac{1}{n^* \sigma v_r}$$

On voit que le temps de libre parcours moyen est inversement proportionnel à σ . Lorsque $\sigma \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow \infty$; la probabilité de collision tend alors vers zéro.

Exemple

On prend $2r = 10^{-10} \text{ m}$; ($P = 1 \text{ bar}$ et $T = 293 \text{ K}$).

Déterminer le libre parcours moyen.

Calculons n^*

$$PV = nRT$$

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

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$P = \frac{N RT}{N_A V}$$

$$n^* = \frac{N}{V}$$

$$P = \frac{n^* RT}{N_A}$$

$$n^* = \frac{PN_A}{RT}$$

$$n^* = \frac{PN_A}{RT} = \frac{1 \times 10^5 \cdot 6.02 \times 10^{23}}{8.314 \times 293} = 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

Calculons n^*

$$l = \frac{1}{\pi (2r)^2 n^*}$$

$$l = \frac{1}{\pi (10^{-10})^2 2.5 \times 10^{25}}$$

$$l = 0.127 \times 10^{-5} \approx 1.3 \times 10^{-6}$$

$$l \approx 1.3 \mu m$$

Remarque

Dans un modèle plus précis, on attribue à la sphère la valeur moyenne de la vitesse relative entre deux sphères.

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n^* \sigma}$$

$$l \approx \frac{1.3}{\sqrt{2}} = 6.5 \times 10^{-7} m$$

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par chaque atome entre deux collisions successives dans le référentiel où le récipient enfermant le gaz est fixe. Soit v^* la vitesse moyenne d'un atome. Le libre parcours moyen λ est :

$$v^* = \frac{\lambda}{\tau}$$

$$\lambda = v^* \tau$$

$$\tau = \frac{1}{n^* \sigma v_r}$$

$$\lambda = v^* \frac{1}{n^* \sigma v_r}$$

$$\lambda = \frac{v^*}{v_r n^* \sigma}$$

Calculons le rapport $\frac{v^*}{v_r}$

Soient \vec{v}_1 et \vec{v}_2 les vitesses vectorielles des deux atomes entrant en collision dans le référentiel où le récipient est fixe.

La vitesse relative est :

$$\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

$$(\vec{v})^2 = (\vec{v}_1)^2 + (\vec{v}_2)^2 - 2 \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2$$

La valeur moyenne est :

$$\langle (\vec{v})^2 \rangle = \langle (\vec{v}_1)^2 \rangle + \langle (\vec{v}_2)^2 \rangle - 2 \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle$$

En supposant que la répartition des atomes est isotrope dans l'espace

Chapitre V: Théorie Cinétique Des Gaz

$$\langle (\vec{v}_1)^2 \rangle = \langle (\vec{v}_2)^2 \rangle$$

$$\langle (\vec{v})^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle$$

La moyenne de l'angle entre deux vitesses est nulle, aucune direction de la vitesse n'étant privilégiée par rapport à d'autres :

$$\langle 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = 0$$

$$\langle (\vec{v})^2 \rangle = \langle v^2 \rangle + \langle v^2 \rangle$$

$$\langle v_r^2 \rangle = 2 \langle v_1^2 \rangle$$

En identifiant $\langle (\vec{v})^2 \rangle \rightarrow v_r$ et $\langle v_1^2 \rangle \rightarrow (v^*)^2$

$$(\vec{v}_r)^2 = 2(v^*)^2$$

$$\vec{v}_r = v^* \sqrt{2}$$

$$\frac{v^*}{\vec{v}_r} = \sqrt{2}$$

$$\frac{\vec{v}_r}{v^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

L'expression du libre parcours moyen devient :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n^* \sigma}$$

Cas de gaz parfait

$$n^* = \frac{PN_A}{RT}$$

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

$$n^* = \frac{P}{k_B T}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\frac{P}{k_B T} \sigma}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_B T}{P \sigma}$$



Chapitre VI
Potentiel chimique et équilibres physiques



VI.1. Différents états d'un corps pur

Corps pur : c'est un système constitué d'une seule espèce chimique, il peut exister sous les trois phases : solide, liquide ou gazeux. Il existe d'autres états de la matière (plasmas, cristaux liquides, etc...). Le passage d'un état à l'autre est appelé changement de phase. Certains corps peuvent se trouver sous plusieurs formes différentes à l'état solide appelées allotropiques, par exemple le passage du fer α (cubique centré) au fer γ (cubique à faces centrées) à une température de 1176 K sous pression atmosphérique.

VI.2. Règle des phases

La variance d'un système : c'est le nombre maximal de variables intensives nécessaire et suffisant pour déterminer l'équilibre du système. C'est le nombre maximal de variables intensives indépendantes.

$$v = n + 2 - \varphi$$

Si $n = 1 \rightarrow v = 3 - \varphi$

- ❖ n : Nombre de corps purs en présence
- ❖ φ : Nombre de phases en équilibre
- ❖ 2 : Nombre de paramètres intensives pression et la température

$v = 0$: Équilibre invariant ; $\varphi = 3$ (triphasés)

$v = 1$: Équilibre monovariant ; $\varphi = 2$ (diphasés) une variable intensive (P ou T)

$v = 2$: Équilibre divariant ; $\varphi = 1$ (monophasé) deux variables intensives (P et T)

VI.3. Diagramme d'état $P = f(T)$ d'un corps pur

Le diagramme d'état d'un corps pur est l'ensemble des trois courbes de fusion, de sublimation et de vaporisation sur un même diagramme (T, P).

Remarque

Pour un corps pur monophasé la pression P et la température T sont indépendants.

Pour un corps pur diphasé, il existe une fonction $P = f(T)$, P et T ne sont plus indépendants.

La fonction $P = f(T)$ nous permet de calcul, soit la pression d'équilibre pour une température donnée, soit la température d'équilibre pour une pression donnée.

les 3 courbes d'équilibre $P=f(T)$ appelés :

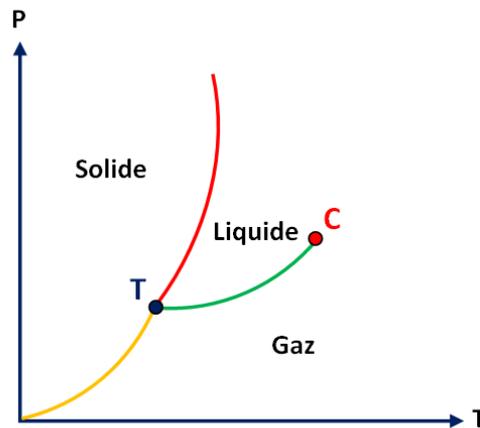
- ❖ Courbe de vaporisation: équilibre liquide-vapeur;
- ❖ Courbe de fusion: équilibre solide-liquide;

Chapitre VI : Potentiel chimique et équilibres physiques

❖ Courbe de sublimation: équilibre solide-vapeur

La courbe d'équilibre $P = f(T)$, est le lieu géométrique de coexistence des deux Phases 1 et 2.

Les courbes d'équilibre (courbes de saturation) entre les trois phases peuvent être représentées sur un diagramme (P, T).



- ❖ la courbe de fusion ou de solidification commence au point triple T.
- ❖ la courbe de vaporisation ou de liquéfaction commence au point triple T et se termine au point critique C.
- ❖ la courbe de sublimation ou de condensation. Elle passe par l'origine et se termine au point triple.
- ❖ Les trois courbes se rejoignent au point triple (T). Dans ce point les trois phases (solide, liquide, gaz) coexistent en équilibre.

VI.4. Equilibre de phase

Soit un système composé de deux phases 1 et 2 en état d'équilibre, La fonction enthalpie libre est définie par :

$$G = H - T S$$

$$dH = T dS + VdP$$

$$dG = dH - d(T S)$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = T dS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$G = G(T, P)$$

Les deux phases sont en équilibre, si les conditions suivantes sont satisfaites :

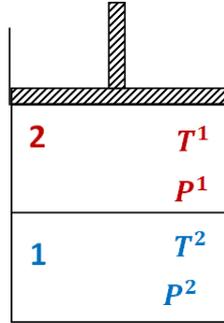
$$T^1 = T^2 = T \rightarrow \text{équilibre thermique}$$

Chapitre VI : Potentiel chimique et équilibres physiques

$$P^1 = P^2 = P \rightarrow \text{équilibre dynamique}$$

$$G_m^1 = G_m^2 = G_m \rightarrow \text{équilibre chimique}$$

où G_m : l'enthalpie libre molaire



à l'équilibre on a :

$$\Delta G = G_m^1(T, P) = G_m^2(T, P)$$

VI.5. Equations générales d'équilibre

Considérons un changement d'état réversible à température et pression constantes d'une phase 1 à une phase 2.

$$dG = VdP - SdT$$

$$G = G(T, P)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{array} \right. \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_m = -\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P \\ V_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T \end{array} \right.$$

où S_m : l'entropie molaire et V_m : volume molaire

Equation de Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_m^2 dT - V_m^2 dP + d\mu_m^2 = 0 \\ S_m^1 dT - V_m^1 dP + d\mu_m^1 = 0 \\ \mu_m^1 = \mu_m^2 \end{array} \right.$$

$$S_m^2 dT - V_m^2 dP = S_m^1 dT - V_m^1 dP$$

$$\begin{aligned}
 S_m^2 dT - S_m^1 dT &= V_m^2 dP - V_m^1 dP \\
 (S_m^2 - S_m^1) dT &= (V_m^2 - V_m^1) dP \\
 (S_m^2 - S_m^1) dT &= (V_m^2 - V_m^1) dP \\
 \frac{(S_m^2 - S_m^1)}{(V_m^2 - V_m^1)} dT &= dP \\
 \frac{(S_m^2 - S_m^1)}{(V_m^2 - V_m^1)} &= \frac{dP}{dT} \\
 \frac{(S_m^2 - S_m^1)}{(V_m^2 - V_m^1)} &= \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_2^2}{\Delta V_2^2}
 \end{aligned}$$

Pour un corps pur

$$\begin{aligned}
 \mu_m^2 &= G_m^2 = \mu_m^1 = G_m^1 \\
 G &= H - T S \\
 G_m &= H_m - T S_m \\
 dG_m &= dH_m - T dS_m \\
 \Delta G_m &= \Delta H_m - T \Delta S_m \\
 \Delta G_m &= \Delta H_m - T \Delta S_m = 0 \\
 \Delta H_m &= T \Delta S_m \\
 H_m^2 - H_m^1 &= T(S_m^2 - S_m^1) \\
 \Delta H_1^2 &= T \Delta S_1^2 \\
 \Delta S_1^2 &= \frac{\Delta H_1^2}{T} \\
 \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta S_2^2}{\Delta V_2^2} = \frac{\Delta H_1^2}{T \Delta V_2^2}
 \end{aligned}$$

La formule de Clapeyron (appliquée à l'équilibre solide-liquide) qui s'applique à tout changement de phase d'un corps pur à température et pression constantes est :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_1^2}{T \Delta V_2^2}$$

D'après cette équation la variation est faible et la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide est élevée.

VI.5.1. Équation de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

Loin du point critique :

- ❖ le volume molaire de la phase liquide est négligeable devant le volume de la phase gazeuse ;
- ❖ le gaz se comporte comme un gaz parfait.

$$\Delta V = V^g - V^l$$

$$V^l \approx 0$$

$$\Delta V = V^g = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \left(\frac{RT}{P} \right)}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$[\ln P]_{P_0}^P = \frac{\Delta H}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_0}^T$$

$$[\ln P]_{P_0}^P = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_0}^T$$

$$\ln P - \ln P_0 = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

VI.5.2. Équilibre liquide-vapeur (vaporisation)

Liquide : phase (1) → vapeur : phase (2)

Pour des faibles pressions (très inférieurs à la pression critique), on peut :

Pour des faibles pressions on peut :

- ❖ négliger le volume molaire de la phase liquide devant celui de la phase gazeuse
- ❖ le gaz se comporte comme un gaz parfait.

$$\Delta V = V^2 - V^1$$

$$V^1 \approx 0$$

$$\Delta V = V^2$$

L'enthalpie de vaporisation est indépendante de la température $\Delta H = \Delta H^V$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^V}{T\Delta V}$$

$$\ln P_1 - \ln P_0 = -\frac{\Delta H^V}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = -\frac{\Delta H^V}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

La représentation graphique de $P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ c'est une droite de pente :

$$\alpha = -\frac{\Delta H^V}{R}$$

❖ $\Delta H > 0$ et $\frac{dP}{dT} > 0$ la courbe de l'équilibre $P = f(T)$ liquide-vapeur est une fonction croissante.

❖ Plus la pente est faible plus ΔH est faible et plus le liquide est volatil

VI.5.3. Équilibre solide-liquide (fusion)

Solide : phase (1) → Liquide : phase (2)

$$\Delta V = V^2 - V^1$$

L'enthalpie de fusion est indépendante de la température $\Delta H^F(T) = \Delta H^F$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^F}{T\Delta V^F}$$

$$dP = \frac{\Delta H^F}{\Delta V^F} \frac{dT}{T}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^F}{\Delta V^F} \frac{dT}{T}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta H^F}{\Delta V^F} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^F}{\Delta V^F} \frac{dT}{T}$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H^F}{\Delta V^F} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln(1 \mp \varepsilon) \approx \mp \varepsilon$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \approx \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H^F}{(V_2 - V_1)} \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$P_2 = P_1 + \frac{\Delta H^F}{\Delta V^F} \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

❖ $\Delta H^F > 0$ et $\Delta V^F > 0 \rightarrow V^l > V^s \rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$; la courbe de l'équilibre $P = f(T)$ solide-liquide est une fonction croissante.

❖ $\Delta H^F > 0$ et $\Delta V^F < 0 \rightarrow V^l < V^s \rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$; la courbe de l'équilibre $P = f(T)$ solide-liquide est une fonction décroissante.

VI.5.3. Équilibre solide – vapeur (sublimation)

Solide : phase (1) \rightarrow vapeur : phase (2)

$\Delta V = V^2 - V^1$ L'enthalpie de **sublimation** est indépendante de la température

$$\Delta H^S(T) = \Delta H^S$$

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = -\frac{\Delta H^S}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$



Bibliographie



Bibliographie

1. Michel Hulin, Nicole Hulin et Madeleine Veyssié, Thermodynamique , Edition Dunod 1994
2. Claire Lhuillier , Jean Rous , Introduction à la thermodynamique : Cours et problèmes résolus, Edition Dunod, 1999
3. José-Philippe Pérez, Christophe Lagoute, Thermodynamique, fondements et applications, Edition Dunod, 2001
4. Anne-Marie Cazabat, Théorie Cinétique et Thermodynamique, Université Pierre et Marie Curie, 2000-2001
5. Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Thermodynamique, bases et applications, Edition Dunod, 2005
6. Frédéric Doumenc, Eléments de Thermodynamique et Thermique, Université Pierre et Marie Curie, 2008-2009
7. Olivier Perrot, Cours de Thermodynamique, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2010-2011
8. Nicolas Pavloff, Notes De Cours De Thermodynamique, Université Paris Sud, 2014
9. BERIACHE M'hamed, Thermodynamique, Appliquée, Université Hassiba Benbouali de Chlef, 2013-2014
10. Olivier Bonnefoy, Thermodynamique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2016
11. Chabane Mustapha, Notions Fondamentales en Thermodynamique, Centre Universitaire Salhi Ahmed de Naama, 2016-2017
12. Bermad-Guessoum Khadoudj, Thermodynamique chimique et diagrammes d'équilibres de phases, Université A.MIRA-BEJAIA-2017
13. P. Amiot, Thermodynamique, Université Laval, Québec, Canada, 2018