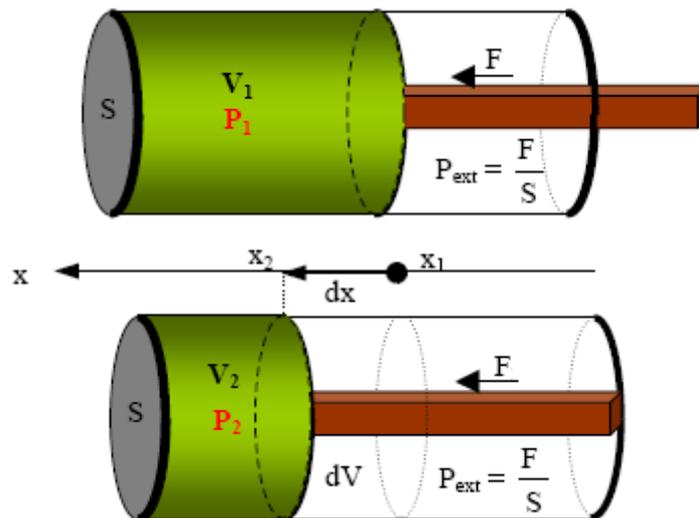


RAPPELS SUR LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE ET APPLICATIONS

1. Travail de la force de pression

Considérons le dispositif suivant formé d'un fluide enfermé dans un cylindre rigide et fermé par un piston de masse négligeable que l'on déplace



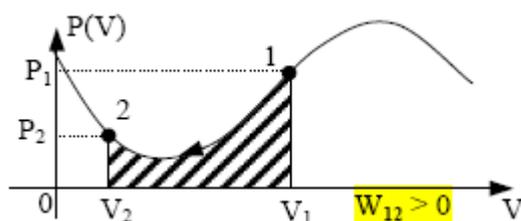
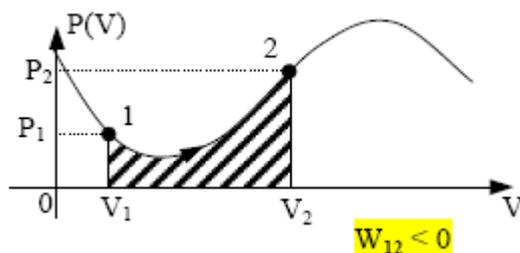
Le travail reçu par le gaz est:

$$W_{12} = \int_{x_1}^{x_2} F \cdot dx = \int_{x_1}^{x_2} P \cdot S \cdot dx = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot (-dV)$$

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

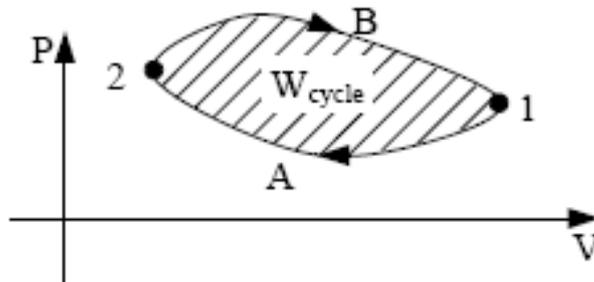
1.1. Diagramme de Clapeyron

La relation $W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$ indique que le travail développé par le gaz est simplement la surface engendrée par la courbe $P(V)$ (diagramme de Clapeyron)



1.2. Cycle de transformation

La série de transformations est dite "cyclique": il faut au moins 2 transformations pour effectuer un cycle, c'est-à-dire une série de transformations dont l'état final est égal à l'état initial du gaz:



- $W_{cycle} < 0$ pour un parcours trigo: cycle moteur
- $W_{cycle} > 0$ pour un parcours horaire: cycle récepteur

2. Chaleur échangée par un système

Considérons un échantillon de fluide dont les propriétés macroscopiques sont bien définies par les variables d'état P , V , T liées par une équation d'état $f(P, V, T)=0$. Au cours d'une transformation élémentaire réversible, la quantité de chaleur échangée peut donc se mettre sous l'une des 3 formes suivantes:

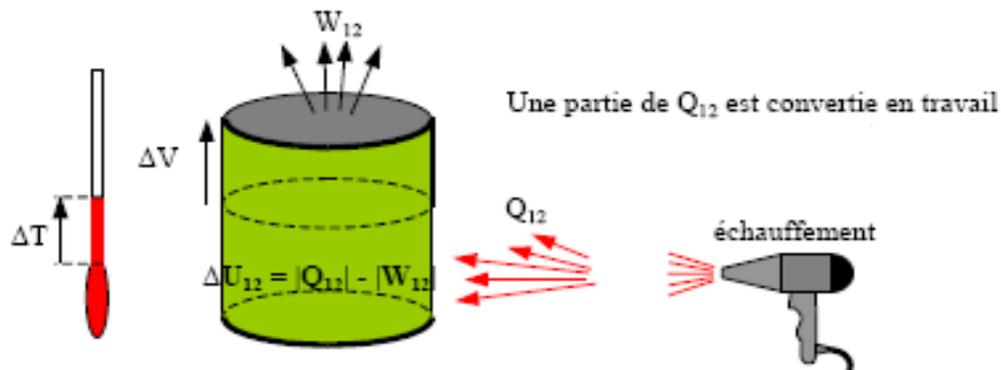
$$\delta Q_{rév} = \begin{cases} C_V dT + l dV \\ C_P dT + h dP \\ \lambda dV + \mu dP \end{cases}$$

où les coefficients calorimétriques C_V , C_P , l , h , λ et μ sont des fonctions de P, V, T .

3. Premier principe de la thermodynamique

3.1. Enoncé du premier principe

Faisons l'expérience élémentaire suivante destinée à mesurer la variation de l'énergie interne d'un gaz soumis à des transformations bien calibrées. On va supposer que la variation d'énergie interne du gaz est mesurable grâce à sa variation de température (cas d'un gaz parfait).



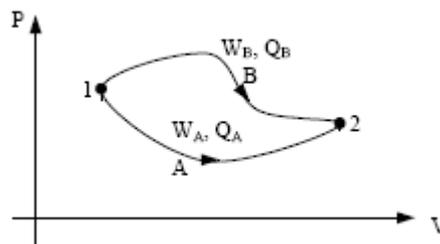
Enoncé: la variation d'énergie interne ΔU est égale à la somme des échanges énergétiques du système avec l'extérieur effectués sous forme de travail et chaleur

$$\Delta U = W + Q$$

Pour une transformation infinitésimale on a $dU = \delta W + \delta Q$

Remarques;

- Pour un cycle;



$$\Delta U_{cycle} = 0 \Rightarrow W_A + W_B + Q_A + Q_B = 0$$

- ΔU_{12} est indépendante du chemin suivi, elle est donc appelée fonction d'état, donc on peut écrire $\Delta U_{12} = U_2 - U_1 = W_{12} + Q_{12}$

3.2. Cas d'un gaz parfait

3.2.1. Lois de joule

a- Première loi de Joule

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

$$dU = C_V dT$$

$$\Delta U_{12} = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

C_V est la capacité calorifique à volume constant

b- Seconde loi de Joule

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

$$H = U + PV$$

$$dH = C_p dT$$

$$\Delta H_{12} = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

C_p est la capacité calorifique à pression constante

Ces deux lois, permet de calculer les coefficients thermiques pour un gaz parfait;

$$dU = C_v dT = \delta W + \delta Q = \delta Q - PdV$$

Par ailleurs, on a $\delta Q = C_v dT + l dV$ donc

$$dU = C_v dT = \delta Q - PdV = C_v dT + l dV - PdV$$

$$C_v dT = C_v dT + (l - P)dV$$

$$l = P$$

De la même manière pour l'enthalpie, on aura $h = -V$

3.2.2. Conséquences pour les 4 transformations de base (pour un gaz parfait)

- **Transformation isochore** ($W_{12} = 0$)

$$\Delta U_{12} = Q_{12} + 0 = C_v dT$$

$$Q_{12} = mc_v dT = C_v dT$$

$$\text{donc } \Delta U_{12} = mc_v dT = C_v dT$$

sachant que $C_p - C_v = nR$ (relation de Mayer)

- **Transformation isobare** ($W_{12} = -P\Delta V$)

$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} = C_v dT$$

$$Q_{12} = mc_p dT = C_p dT$$

$$W_{12} = -P\Delta V$$

$$\Delta U_{12} = C_p dT - P\Delta V = C_v dT$$

- **Transformation isotherme**

$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} = C_v dT = 0$$

$$Q_{12} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- **Transformation adiabatique** ($Q_{12} = 0$)

$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} = C_v dT$$

$$Q_{12} = 0$$

$$W_{12} = -C_v dT$$

3.2.3. Lois de Laplace

Les lois de Laplace sont applicables que pour un gaz parfait subissant une transformation adiabatique réversible.

- **Première loi de Laplace**

$$dU = Q + W = C_V dT = -PdV \text{ car } Q = 0$$

$$\text{D'autre part } P = \frac{nRT}{V} \text{ donc } C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

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

$$\int \frac{dV}{V} + \int \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = 0$$

$$\ln T \cdot V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cst}$$

- **Seconde loi de Laplace**

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

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cst} \Rightarrow T \cdot \left(\frac{nRT}{P}\right)^{\gamma-1} = \text{cst} \Rightarrow T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = \text{cst} \text{ sachant que } (nR)^{\gamma-1} = \text{cst}$$

- **Troisième loi de Laplace**

$$T = \frac{PV}{nR}$$

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

4. Second principe de la thermodynamique

4.1. Insuffisance du 1^{er} principe de la thermodynamique.

- L'énergie thermique se transfère spontanément du corps chaud vers le corps froid.
- Lors du freinage d'une voiture la température des freins s'élèvent; de l'énergie cinétique a été transférée sous forme thermique au système de freinage.

Le 1^{er} principe de la thermodynamique est simplement un principe de conservation de l'énergie (rien ne se perd, rien ne se crée, mais ne permet pas de prévoir le sens de l'échange ou l'évolution thermodynamiques des systèmes. Il est donc nécessaire d'introduire un Second Principe.

4.2. Notion d'entropie et énoncé du second principe

4.2.1. Enoncé du second principe

Le second principe de la thermodynamique permet de définir le devenir des systèmes isolés en précisant quelles sont les transformations qui ont lieu spontanément et celles qui sont interdites

On s'aperçoit que, lors d'une transformation cyclique réversible réalisée avec deux thermostats ($T_2 = cst$ et $T_1 = cst$) une quantité reste constante, intégralement transférée de la source chaude vers la source froide. Cette quantité qui reste constante est le rapport Q_2/T_2 , ou Q_1/T_1 . On lui donne un nom: Entropie, notée S . Pour un système isolé:

- L'entropie est maximale à l'équilibre thermodynamique
- L'entropie augmente ($\Delta S > 0$) au cours d'une évolution irréversible
- L'entropie reste constante ($\Delta S = 0$) si la transformation est réversible.

L'entropie est une mesure du désordre, c'est-à-dire du nombre d'états microscopiques qui sont compatibles avec les informations dont on dispose à l'échelle macroscopique par l'intermédiaire des valeurs des variables d'état.

4.2.2. Expression de l'entropie

Considérons un système subissant une transformation élémentaire au cours de laquelle il reçoit une quantité de chaleur δQ de la part de la source dont la température est T_{source} . La variation de l'entropie du système dS est telle que:

Pour une transformation irréversible, on a $dS \geq \frac{\delta Q}{T_{source}}$.

Pour une transformation réversible, on a $\delta S_c = 0$ et $T_{source} = T$ du système ceci donne

$$dS = \frac{\delta Q_{réversible}}{T}$$

4.3. Entropie d'un gaz parfait subissant une transformation réversible

Nous considérons n moles de gaz parfaits dont la pression, la température et le volume évoluent respectivement de P_1 à P_2 , de T_1 à T_2 et de V_1 à V_2 . Nous supposons que transformations sont réversibles.

Dans ces conditions, lors d'une transformation élémentaire le travail reçu est $\delta W = -PdV$ et la chaleur $\delta Q = dU - \delta W = TdS$ où dS est la variation d'entropie.

On peut en déduire diverses expressions:

$$\delta Q = dU + PdV = nC_V dT + PdV$$

ou encore

$$H = U + PV$$

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

$$dH = \delta Q + \delta W + VdP + PdV$$

$$dH = \delta Q - PdV + VdP + PdV$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$\delta Q = dH - VdP$$

$$dH = nC_p dT$$

$$\delta Q = nC_p dT - VdP$$

Travail élémentaire reçu: $\delta W = -PdV$

Chaleur élémentaire reçue: $\delta Q = nC_V dT + PdV = nC_p dT - VdP$

Variation d'énergie interne: $dU = nC_V dT$

Variation d'enthalpie: $dH = nC_P dT$

Variation d'entropie: $dS = \delta Q/T$

4.3.1. Transformation isobare

Dans une transformation isobare la pression reste constante. La loi des gaz parfaits permet d'exprimer le volume en fonction de la température: $V = nRT/P$. Le travail reçu par n moles de gaz parfaits est donc $W = -P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$

La chaleur reçue dans une transformation élémentaire isobare est $\delta Q = nC_P dT$, la variation d'entropie est;

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

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_P \frac{dT}{T} = nC_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = nC_P \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Isobare	W	Q	ΔU	ΔS
$P = Cst$	$-P(V_2 - V_1)$ $nR(T_2 - T_1)$	$nC_P(T_2 - T_1)$	$nC_V(T_2 - T_1)$	$nC_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ $nC_P \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

4.3.2. Transformation isochore

Dans une transformation isochore le volume reste constant. La pression dépend donc de la température: $P = nRT/V$. Le travail élémentaire reçu est $\delta W = -PdV = 0$. La chaleur reçue est donc égale à la variation d'énergie interne :

$$\delta Q = dU = nC_V dT = nC_V(T_2 - T_1)$$

La variation d'entropie:

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

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_V \frac{dT}{T} = nC_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = nC_P \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Isochore	W	Q	ΔU	ΔS
$V = Cst$	0	$nC_V(T_2 - T_1)$	$nC_V(T_2 - T_1)$	$nC_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ $nC_P \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

4.3.3. Transformation isotherme

Dans une transformation isotherme la température reste constante. Le système formé par n moles de gaz parfait passe de la pression P_1 à la pression P_2 , le volume varie de V_1 à V_2 de telle sorte que:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT$$

Le travail reçu est:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

La température ne varie pas, l'énergie interne reste constante:

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

$$W = -Q$$

La variation d'entropie s'écrit:

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

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} \text{ car } T = \text{cst}$$

Isotherme	W	Q	ΔU	ΔS
$T = \text{Cst}$	$nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$	$nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$	0	$nC_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

5. Transformation isentropique (adiabatique)

Adiabatique	$W = \Delta U$	Q	ΔU	ΔS
$PV^\gamma = \text{cst}$ $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cst}$ $TV^{\gamma-1} = \text{cst}$	$nC_V(T_2 - T_1)$	0	$nC_V(T_2 - T_1)$	0