

Chapitre 1

Rappels de thermodynamique

I. Généralités

1. Définition d'un système thermodynamiques

Un système thermodynamique est une partie de l'univers limitée par une surface fermée réelle ou fictive. A travers cette surface, se font les échanges d'énergie.

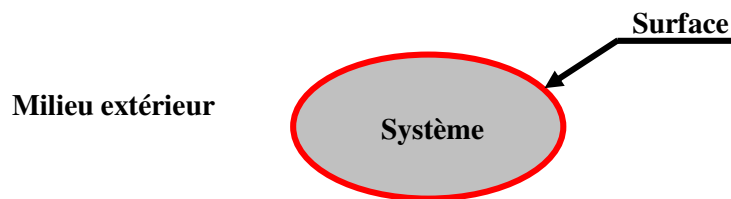


Figure 1: Système thermodynamique

2. Types de systemes

On distingue trois types de systèmes:

- **Un système fermé** : s'il permet l'échange d'énergie sans échange de matière avec le milieu extérieur.
- **Un système ouvert** : s'il permet les échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur.
- **Un système isolé** : aucun échange avec le milieu extérieur

3. Etat d'un système

L'état d'un système est l'ensemble des paramètres thermodynamiques nécessaires à sa description (pression P , température T , volume V ...).

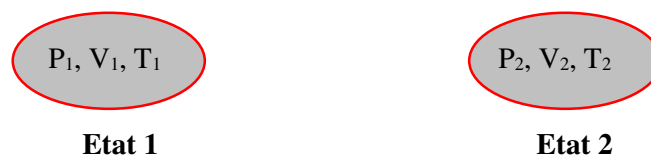


Figure 2: Etats d'un système thermodynamique

4. Les variables d'état

Les variables thermodynamiques sont classées en deux catégories :

- **les variables intensives** qui ne dépendent pas de la taille d'un système : par exemple la pression P , la masse volumique ρ et la température T .
- **les variables extensives** qui dépendent de la taille d'un système : par exemple la masse m , le volume V ...

Les principaux paramètres (P , V , T , ...) sont liés entre eux par une équation appelée équation d'état.

La variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi mais uniquement de l'état initial et de l'état final.

Exemple de fonctions d'état :

U : énergie interne H : enthalpie
 S : entropie G : enthalpie libre

5. Transformation d'un système

Lorsqu'une ou plusieurs variables d'état d'un système sont modifiées, on dit que le système subit un changement d'état. La succession des états par lequel passe un système entre un état initial et un état final est appelée transformation ou évolution du système.

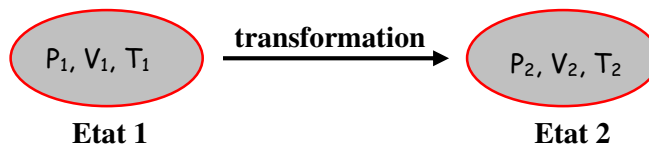


Figure 3: Transformation d'un système de l'état (1) à l'état (2)

Au cours d'une transformation, on peut envisager deux possibilités :

- le système évolue spontanément selon un processus naturel irréversible jusqu'à un nouvel état d'équilibre stable.
- le système évolue infiniment lentement selon une transformation quasi-statique, constituée d'une suite d'états d'équilibre thermodynamique infiniment proches les uns des autres, dans un processus réversible.

Lorsqu'au cours d'une transformation, un système retourne finalement à son état initial après une succession d'états intermédiaires distincts, la transformation est appelée cycle. Au contraire, si l'état final diffère de l'état initial, on parle de transformation ouverte.

6. Loi des gaz parfaits

La loi des gaz parfaits est :

$$PV = nRT \quad \text{Équation 1}$$

Avec

P : la pression en Pascals (N/m²),

V : le volume en m³,

n : le nombre de moles,

R : la constante égale à 8,315 J/mole.K,

T : la température en Kelvin (rappel : pour convertir une température θ en °C en Kelvin $T = \theta + 273,15$).

La loi des gaz parfaits peut aussi être exprimée en unité de masse :

$$PV = mrT \quad \text{Équation 2}$$

Où r est la constante R ramenée à un kg de gaz : $r = R/M$ et M est la masse molaire du gaz. Pour l'air, la masse molaire est de $M = 29 \cdot 10^{-3}$ kg/mol, et $r = 287$ J/kg.K.

7. Chaleur et travail

7.1. Chaleur

7.1.1. Chaleur échangée à pression constante

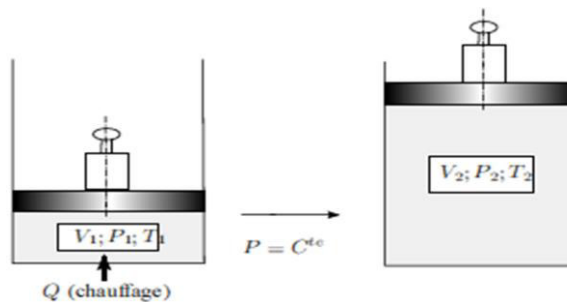


Figure 4: Chaleur échangée à $P = Cte$

Soit un gaz qui est emprisonné dans une enceinte déformable. Une résistance électrique placée dans l'enceinte fournit une quantité de chaleur Q, et chauffe le gaz d'une température initiale T_1 à une température finale T_2 . Comme le gaz se dilate le volume de l'enceinte augmente mais la pression du gaz reste constante. La chaleur massique Q qui a été fournie au gaz pour élever sa température est :

$$Q = mc_p(T_2 - T_1) \text{ ou } \delta Q = mc_p dT \quad \text{Équation 3}$$

Q : quantité de chaleur échangée, exprimée en J ou kcal

m : la masse du gaz exprimée kg

c_p : capacité calorifique massique à pression constante, exprimée en J/kg.K ou kcal/ kg.K ,

T_1 et T_2 : températures initiales et finales en K.

Si C_p est exprimée en J/mol.K ou kcal/ mol.K, la quantité de chaleur échangée Q est donnée par la relation

$$Q = nC_p(T_2 - T_1) \text{ ou } \delta Q = nC_p(T_2 - T_1) \quad \text{Équation 4}$$

* $C_p = M \cdot c_p$

* n est le nombre de moles du gaz, M est lamasse molaire.

Pour un système ouvert la puissance échangée (exprimée en Watt) est donnée par la relation :

$$\dot{Q} = mC_p(\dot{T}_2 - T_1) \quad \text{Équation 5}$$

Avec \dot{m} est le débit massique du fluide écoulé.

7.1.2. Chaleur échangée à volume constant

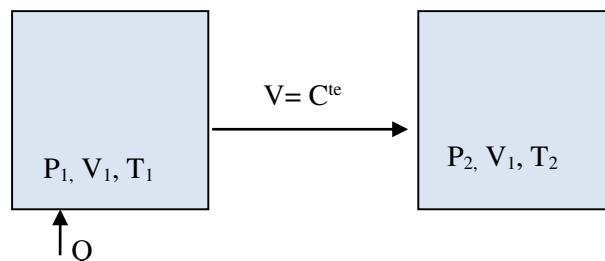


Figure 5: Chaleur échangée à $V = Cte$

Soit un gaz qui est emprisonné dans une enceinte non-déformable. La quantité de chaleur Q chauffe le gaz d'une température initiale T_1 à une température finale T_2 . Comme le gaz se dilate mais le volume de l'enceinte reste constant, la pression du gaz augmente. Dans ce cas, la chaleur qui a été échangée pour élever la température du gaz est :

$$Q = mc_v(T_2 - T_1) \text{ ou } \delta Q = mc_v(T_2 - T_1) \quad \text{Équation 6}$$

c_v : capacité calorifique massique à volume constant, exprimée en J/kg.K ou kcal/ kg.K,

Si C_v est exprimée en J/mol.K ou kcal/ mol.K, la quantité de chaleur échangée Q est donnée par la relation

$$Q = nC_v(T_2 - T_1) \text{ ou } \delta Q = nC_v(T_2 - T_1) \quad \text{Équation 7}$$

$C_v = M \cdot c_v$

n est le nombre de moles du gaz et M est la masse molaire.

7.1.3. Chaleur latente

Quand il y a changement de phase (solide-liquide, liquide-vapeur) la quantité de chaleur échangée par un système s'écrit :

$$Q = m \times L \quad \text{Équation 8}$$

Où L est la chaleur latente massique de changement de phase est exprimée en J/kg.

7.2. Travail

Le travail est une autre forme d'énergie que la chaleur, c'est l'énergie qui intervient dès qu'il y a mouvement ou déformation d'un corps.

7.2.1. Travail échangé pour un système fermé

Si un piston se déplace sous l'action de la pression P, le travail peut s'écrire :

$$\delta W = -PdV \quad \text{Équation 9}$$

dV étant le volume balayé par le piston.

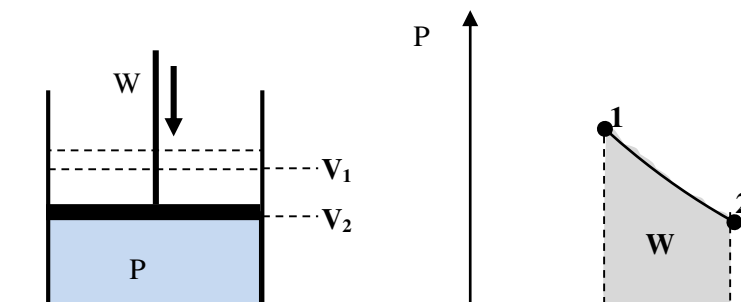


Figure 6: Travail échangé avec un système fermé, diagramme (P, V)

Si la pression reste constante pendant la transformation:

$$W = -P(V_2 - V_1) \text{ ou } W = -P\Delta V \quad \text{Équation 10}$$

7.2.2. Travail échangé pour un système ouvert

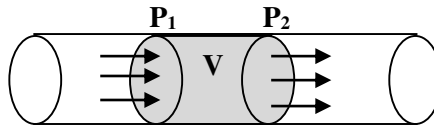


Figure 7: Travail échangé avec un système ouvert

Pour un système ouvert, le travail est donné par la relation suivante :

$$W = \int V dP \quad \text{Équation 11}$$

N.B. la chaleur ou le travail a un signe positif s'il est reçu par un système, et de signe négatif s'il est perdu par le système (voir figure 8).

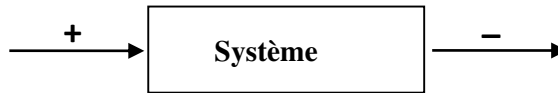


Figure 8: Convention de signe

II. Le premier principe de la thermodynamique

1. Energie interne U

L'énergie interne notée U est une fonction d'état. Elle est constituée par la somme des énergies cinétiques et des énergies potentielles d'interaction entre les molécules.

L'énergie interne d'un gaz parfait, ne dépend que de la température, soit $U = f(T)$

La variation élémentaire d'énergie interne est :

$$dU = mC_v dT \quad \text{Équation 12}$$

2. Enthalpie H

Par définition, l'enthalpie d'un système thermodynamique est donnée par la relation

$$H = U + P.V \quad \text{Équation 13}$$

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température, soit $H=f(T)$. La variation élémentaire de l'enthalpie est :

$$dH = \delta Q_p = mc_p dT \quad \text{Équation 14}$$

3. Enoncé du premier principe

"La variation de l'énergie interne d'un système fermé, entre l'état d'équilibre initial (1) et l'état d'équilibre final (2), est égale à la somme algébrique du travail W et de la chaleur Q échangés avec le milieu extérieur"

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q \quad \text{Équation 15}$$

Soit pour une variation infinitésimale :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{Équation 16}$$

Dans le cas d'un cycle : $\Delta U = 0$, donc : $Q + W = 0$

4. Application du premier principe pour un système ouvert

Considérons un système ouvert limité par une surface fixe et possédant une section d'entrée fixe (1) et une section de sortie fixe (2) et fonctionnant en régime permanent ($m_1 = m_2 = m$). Le système échange avec le milieu extérieur le travail W et la chaleur Q . la masse m du fluide entre en (1) avec une énergie interne U_1 , une pression P_1 , un volume V_1 et une vitesse v_1 et sort en (2) avec une énergie interne U_2 , une pression P_2 , un volume V_2 et une vitesse v_2 .

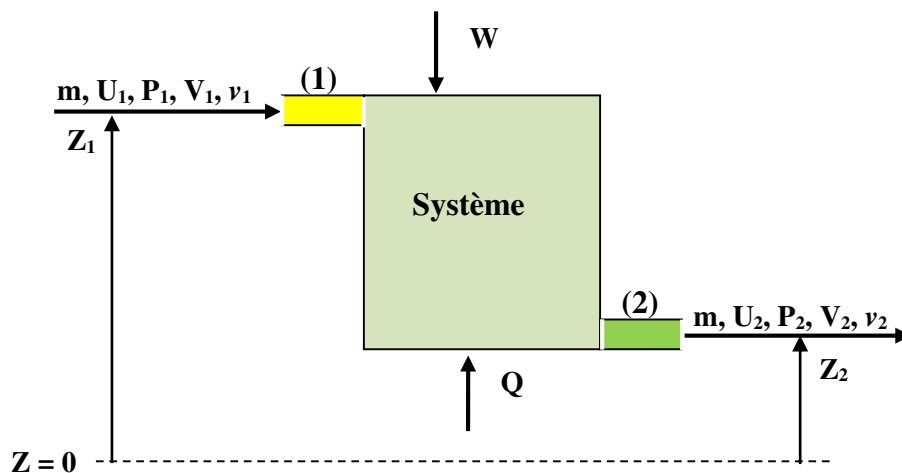


Figure 9:Premier principe : transfert d'énergie à un système ouvert

Le bilan d'énergie de ce système s'écrit :

$$U_2 + P_2 V_2 + \frac{1}{2} m \cdot v_2^2 + m \cdot g \cdot z_2 = U_1 + P_1 V_1 + \frac{1}{2} m \cdot v_1^2 + m \cdot g \cdot z_1 + W + Q \quad \text{Équation 17}$$

$$D'où : H_2 + E_{c2} + E_{p2} = H_1 + E_{c1} + E_{p1} + W + Q \quad \text{Équation 18}$$

Qui s'écrit sous forme différentielle :

$$\Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q \quad \text{Équation 19}$$

Dans l'étude des machines thermiques ΔE_c et ΔE_p sont souvent négligeables on obtient :

$$\Delta H = W + Q \quad \text{Équation 20}$$

III. Le second principe de la thermodynamique

Enoncés à la base du deuxième principe

- Enoncé de Clausius

Le passage de la chaleur d'une source chaude à une source froide n'a jamais lieu sans intervention du milieu extérieur.

- Enoncé de Kelvin

Un cycle monotherme (à une seule source de chaleur) ne peut pas fournir du travail.

Une autre formulation de l'énoncé de Kelvin :

Au cours d'un cycle, lorsqu'un système échange de la chaleur avec une seule source de chaleur il a nécessairement reçu de travail et donné de la chaleur ($W > 0$ et $Q < 0$)

Conséquence de l'énoncé de Kelvin

D'après le premier principe de la thermodynamique $\Delta U = W + Q$; $W = -Q$

Mathématiquement deux cas sont possibles :

$$\text{Cas (a) : } W \geq \text{ et } Q \leq 0$$

$$\text{Cas (b) : } W \leq 0 \text{ et } Q \geq 0$$

D'après l'énoncé de Kelvin, le cas (b) est exclu, seul le premier cas est permis.

2. Variation d'entropie d'un gaz parfait

Pour calculer l'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation réelle entre un état d'équilibre initial (T_i, V_i) et un état d'équilibre final (T_f, V_f) , il suffit d'imaginer une évolution réversible entre ces deux états, puisque l'entropie est une fonction d'état.

Effectuons le calcul de la variation d'entropie en imaginant une évolution réversible, entre les états initial et final. On a, entre deux états infiniment voisins :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{nC_v dT + pdV}{T} = \frac{nC_v dT}{T} + \frac{nRdV}{V} \quad \text{Équation 21}$$

En intégrant entre l'état initial et l'état final, on trouve :

$$\Delta S = n \cdot C_v \cdot \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{Équation 22}$$

IV. Fonctions Utiles

1. Variation d'énergie interne

Pour un gaz parfait, la variation d'énergie interne entre deux états d'équilibre voisins est donnée par la relation suivante :

$$dU = nC_v dT \quad \text{Équation 23}$$

Avec C_v la capacité calorifique molaire à volume constant (en J/mol.K).

Quelque soit le fluide (parfait ou réel), la variation d'énergie interne s'exprime aussi comme suit :

$$dU = TdS - PdV \quad \text{Équation 24}$$

La quantité ($-P dV$) représente le travail élémentaire en vase-clos (système fermé).

2. Variation d'enthalpie

Pour un gaz parfait, la variation d'enthalpie entre deux états d'équilibre voisins est donnée par la relation suivante :

$$dH = nC_p dT \quad \text{Équation 25}$$

Avec C_p la capacité calorifique molaire à volume constant (en J/mol.K).

Quelque soit le fluide (parfait ou réel), la variation élémentaire d'enthalpie s'exprime aussi comme suit :

$$dH = TdS + VdP \quad \text{Équation 26}$$

La quantité ($V.dP$) représente le travail de transvasement (système ouvert).

3. Relation de Mayer

La relation de Mayer lie C_p , C_v et R :

$$C_p - C_v = R \quad \text{Équation 27}$$

On introduit alors le rapport γ des capacités thermiques isobare et isochore. Ainsi le rapport

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ est sans dimension. On a les relations suivantes :

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

Pour les gaz monoatomiques on a : $C_p = \frac{5}{2}R$, $C_v = \frac{3}{2}R$ et $\gamma = \frac{5}{3}$

Pour les gaz diatomiques on a : $C_p = \frac{7}{2}R$, $C_v = \frac{5}{2}R$ et $\gamma = \frac{7}{5}$

Exercices d'applications

Exercice 1

Un pneu de voiture est gonflé à la température de 20°C sous la pression de 2,1 bar. Son volume intérieur, supposé constant, est de 30 l.

1. Quel quantité d'air contient-il ?
2. Après avoir roulé un certain temps, une vérification de la pression est effectuée: la pression est alors de 2,3 bar. Quelle est alors la température de l'air enfermé dans le pneu ? Exprimer le résultat dans l'échelle de température usuelle (°C).

Données:

Constante du gaz parfait, $R= 8,314$ SI

Masse molaire de l'air $M= 29$ g/mol

Réponse

1.

Soit une masse m (kg) de gaz contenue dans un récipient de volume $V(\text{m}^3)$ à la pression $P(\text{Pa})$ et à la température absolue $T(\text{K})$; M masse molaire du gaz (kg/mol)

Loi des gaz parfaits $PV= nRT = mRT/M$

$P= 2,1 \cdot 10^5$ Pa ; $V= 0,03 \text{ m}^3$; $T= 273+20=293$ K

Qté de matière d'air (mol) : $n= PV/(RT) = 2,1 \cdot 10^5 * 0,03/(8,31*293)=2,59$ mol

Masse molaire de l'air $M= 29$ g/mol

masse d'air $m= 2,59 * 29 = \underline{75 \text{ g}}$.

2.

$P= 2,1 \cdot 10^5$ Pa ; $V= 0,03 \text{ m}^3$; $T= 273+20=293$ K

Température de l'air : $T= PV/(nR) = 2,3 \cdot 10^5 * 0,03/(2,59*8,31)=320,6$ K

soit $320,6-273 = \underline{47,6 \text{ }^\circ\text{C}}$.

Exercice 2

Deux récipients sont reliés par un tube de volume négligeable muni d'un robinet. Les 2 récipients contiennent un gaz parfait. La température de 27°C ne varie pas pendant l'expérience.

La pression P_1 et le volume V_1 (récipient 1) sont respectivement : $2,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $2,0 \text{ l}$.

La pression P_2 et le volume V_2 (récipient 2) sont respectivement : $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $5,0 \text{ l}$.

$R = 8,31 \text{ S.I}$

1. Calculer les quantités de matière n_1 et n_2 de gaz dans chaque récipient.
2. On ouvre le robinet. En déduire le volume total V_t occupé par le gaz.
3. Déterminer P_t , la pression du gaz lorsque le robinet est ouvert.

Réponse

1.

Il faut utiliser l'équation d'état des gaz parfaits $PV = nRT$

$n_1 = P_1 V_1 / (RT)$ avec $V_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ et $T = 273 + 27 = 300 \text{ K}$

$n_1 = 2 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} / (8,31 \cdot 300) = \underline{0,16 \text{ mol}}$.

$n_2 = P_2 V_2 / (RT)$ avec $V_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ et $T = 273 + 27 = 300 \text{ K}$

$n_2 = 1 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3} / (8,31 \cdot 300) = \underline{0,2 \text{ mol}}$.

2.

Volume total V_t occupé par le gaz. = $V_1 + V_2 = \underline{7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}$.

3.

La quantité de matière présente est $n = n_1 + n_2 = 0,16 + 0,2 = 0,36 \text{ mol}$.

La pression finale est $P_f = nRT / V_t = 0,36 \cdot 8,31 \cdot 300 / 7 \cdot 10^{-3} = \underline{1,28 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$.

Exercice 3

Une bombe aérosol contient 50 ml de gaz (considéré parfait) à une pression de $1,0 \cdot 10^7$ Pa et à une température de 20°C .

1. Calculer la quantité de matière (en mol) de ce gaz.
2. En déduire son volume molaire dans ces conditions.
3. En appliquant la loi de Mariotte ($PV=P'V'$), calculer le volume de gaz que cette bombe est susceptible de dégager dans l'air à 20°C et à la pression atmosphérique.

Réponse

1.

Il faut utiliser l'équation d'état des gaz parfaits $PV = nRT$

$n = PV/(RT)$ avec $V = 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ et $T = 273 + 20 = 293 \text{ K}$

$n = 1 \cdot 10^7 * 5 \cdot 10^{-5} / (8,31 * 293) = \underline{\underline{0,205 \text{ mol.}}}$

2.

Volume molaire dans ces conditions $V = RT/P = 8,31 * 293 / 10^7 = 2,43 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{mol} = \underline{\underline{0,243 \text{ l/mol}}}$

Une autre méthode : volume du gaz (l) / qté de matière (mol) = $0,05 / 0,205 = \underline{\underline{0,243 \text{ l/mol.}}}$

3.

Loi de Mariotte $PV = P'V'$

$P = 10^7 \text{ Pa}$; $V = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$; $P' = 10^5 \text{ Pa}$ d'où $V' = PV/P' = 10^7 * 5 \cdot 10^{-5} / 10^5 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 5 \text{ l.}$

Volume auquel il faut retirer le volume de la bombe : $5 - 0,05 = \underline{\underline{4,95 \text{ l.}}}$

(La bombe n'est pas vide, elle contient encore 0,05 l de gaz)