

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
ENP D'ORAN « MAURICE AUDIN »

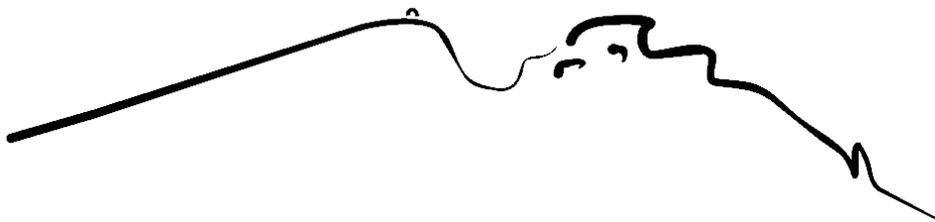
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



SUPPORT DE COURS N° 1

Complément de Master

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE



Enseignant : M. Sid Ali LITIM

Rappels de Thermodynamique

I. Introduction générale

La thermodynamique, branche essentielle de l'énergétique, est la science qui étudie les lois qui précèdent aux échanges d'énergie; notamment celles qui concernent les transformations de l'énergie calorifique ou thermique en une autre forme d'énergie (mécanique, chimique, etc.)

II. Thermodynamique Classique et Statistique

La Thermodynamique, c'est l'étude des systèmes macroscopiques en termes d'échange d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur.

Il existe deux types de thermodynamiques :

- **Classique** : qui décrit les relations entre les différentes propriétés macroscopiques.
- **Statistique** : qui explique les lois de la mécanique à l'échelle microscopique.

La Thermodynamique repose sur deux principes fondamentaux :

- La conservation de l'énergie.
- Le sens de la transformation.

II.1. Le Système Thermodynamique

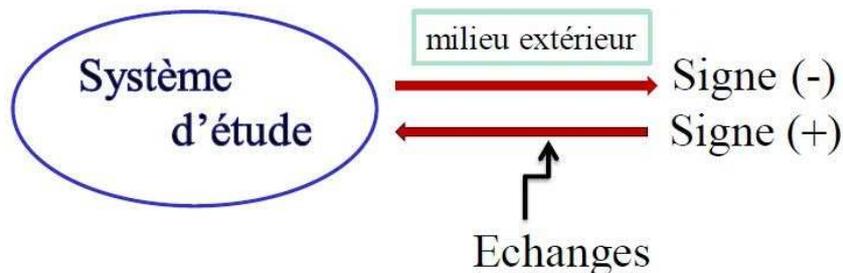
Voici les différents systèmes dans lesquels on étudie la Thermodynamique :

Système	Échange de matière	Échange d'énergie
Isolé	-	-
Fermé	-	+
Ouvert	+	+

Lorsqu'il n'y a pas de transfert de chaleur, on parle de système adiabatique.

- **$Q = 0$: Adiabatique**
- **$Q > 0$: Apport de Chaleur** (Selon la convention du Banquier)
- **$Q < 0$: Perte de Chaleur** (Selon la convention du Banquier)

On établit les relations entre des Variables d'état qui peuvent être de différentes natures extensive ou intensive.



II.1.1. Convention de signe d'un système thermodynamique lors des échanges

Lorsque le système reçoit de l'énergie ou de la matière avec le milieu extérieur, le signe est par convention positif (+).

Lorsque le système perd de l'énergie ou de la matière avec le milieu extérieur, le signe est par convention négatif (-).

II.1.2. Nature des échanges

Échanges mécaniques : dus à des forces de pression ($w...$) ou à d'autres forces comme les forces électromagnétiques.

Échanges thermiques : dus à des transfères de chaleur (variation de température)

Échange chimiques : dus à des transfères de matière (variation de la masse (m), du nombre de moles (n), ou du potentiel chimique (μ)).

II.1.3. Paramètres d'état

Les paramètres d'état sont appelés aussi variables d'état ou grandeurs d'état et qui sont des variables mesurables qui définissent l'état du système et qui ne dépendent que de l'état macroscopique de ce système.

Ces paramètres d'état sont : la pression p , le volume V , le nombre de moles n ou la température T . Certaines peuvent être reliées par une ou plusieurs équations qui sont des équations d'état ou fonctions d'état.

Exemple : équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$

Il existe deux types de variables d'état (ou grandeurs d'état) :

- Variables intensives

Sont indépendantes de la quantité de matière du système, non additives, définies en chaque point d'un système ($P, T...$)

- Variables extensives

Dépendent de la quantité de matière du système, additives (M, V, n , toutes les fonctions d'états (U, S, H, G, F)).

II.1.4. Fonctions d'états

Les fonctions d'état (notées J) $J = U, H, G, F, S, \dots$

Elles décrivent le système et permettent de prévoir son état d'évolution lorsqu'il passe de l'état initial vers l'état final.

- Les fonctions d'état s'expriment en fonction des paramètres d'états.
- Le passage du système de l'état initial **EI** vers l'état final **EF** est appelé transformation ou processus.
- **J** est une fonction extensive (elle dépend de la quantité de matière)
- La variable infinitésimale **dJ** est une différentielle totale exacte.

II.1.5. État d'équilibre

Lorsque deux corps de températures différentes entrent en contact, ils échangent de l'énergie thermique de sorte à ce que leurs températures respectives s'égalisent. En thermodynamique, l'équilibre thermique représente la situation où la température au sein d'un système est uniforme.

Les variables macroscopiques pour définir un état d'équilibre ont des valeurs fixes, définies et mesurables.

II.1.6. Transformations

- **Réversibles** : - *État très proche de l'équilibre*
 - Les conditions extérieures doivent changer peu.
 - Transformation lente.
- **Irréversibles** : - *Se déroule spontanément dans la nature.*

III. Température & Chaleur

La Température est une notion subjective qui découle du sens du toucher. Ce qu'on ressent ce n'est pas une différence de Température, mais de Chaleur que l'on évacue.

III.1. Température et Chaleur

La mesure de la température nécessite une échelle. Celle-ci est basée sur les fonctions de la température de Fusion et d'ébullition de l'eau à P_{atm} . $T_f = 0^\circ C$ et $T_{eb} = 100^\circ C$.

Pour les échelles Celsius (t), Kelvin (T), Fahrenheit (F) et Réaumur (R), seule diffère dans la définition la fonction monotone qui reste linéaire mais de la forme : $PV = a\theta + b$.

Les correspondances sont souvent établies de la manière suivante :

$$\frac{PV - (PV)_0}{(PV)_{100} - (PV)_0} = \frac{T - 273,15}{100} = \frac{t - 0}{100} = \frac{F - 32}{180} = \frac{R - 0}{80}$$

III.2. Échelle de Température pour un gaz parfait

A partir du constat précédent, on peut lier les deux unités de la Température (K et °C) par la relation : $T_K = T_C + 273,15$

On rappelle que le Kelvin est utilisé comme unité du SI. Il doit, par conséquent, être utilisé pour la relation des gaz parfaits et dans la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) [1]

IV. Principe zéro de la thermodynamique.

Si deux corps sont en équilibre thermique avec un troisième corps, alors ils sont en équilibre thermique entre eux.

V. Gaz Parfaits et Réels

V.1. Modèle du gaz parfait

Un gaz parfait est un état idéal vers lequel tendent les gaz à densité faible.

Les molécules sont des points matériels qui n'ont pas d'énergie interne et qui ne développent par conséquent qu'une énergie cinétique (énergie dépendant d'un mouvement.) Ces molécules vont sous l'effet de leur mouvement venir se heurter à la paroi du système et créer une force que l'on appelle la Pression.

L'ensemble des variables d'état des gaz parfaits sont liées par la relation des gaz parfaits.

V.1.1. Équation d'état

Les différentes variables ne sont pas toutes indépendantes. En effet, il existe une relation entre le Pression (« P »), le Volume (« V ») et la Température (« T ») :

La Relation des Gaz Parfaits s'écrit :

$$PV = nRT$$

Avec :

n : Quantité de Matière ou nombre de moles de gaz (en Mole) [1 mole = $6,02 \cdot 10^{23}$ molécules]

m : Masse en kg

M : la masse molaire d'un gaz (Pour l'air Mair = 28,9644 g/mol = 0,0289644 kg/mol)

T : Température (en Kelvin)

R : Constante des gaz Parfait = 8,314 (en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

N_a : constante d'Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$ (en molécules/mol)

k : constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ (en $J/^\circ K$)

P : Pression (en Pascal)

V : Volume (en m^3)

N : le nombre de molécules d'où $N = n \cdot N_a$

La relation **PV = nRT** génère plusieurs autres lois. En effet, on peut considérer dans certains cas que la Pression, la Température ou le Volume soit constant (Pas les 3 à la fois !!!). On obtient dès lors :

- La loi de **Boyle Mariotte (Isotherme)** : **PV = Constant**.

- La loi de **Gay-Lussac (Isobare)** : $\frac{T}{V} = \text{Constant}$

- La loi de **Charles (Isochore)** : $\frac{P}{T} = \text{Constant}$

Remarque : Volume occupée par une mole de gaz parfait à $20^\circ C$ = 22,4 L = $2,24 \cdot 10^{-4} m^3$

V.1.1.1. Équation d'état à l'échelle microscopique

A cette échelle, nous n'utilisons plus :

- La constante des gaz parfaits mais la constante de Boltzmann « k ».

- Le nombre de moles mais le nombre de molécules « N ».

$$PV = NkT$$

Selon Thomson, à l'échelle microscopique, lorsque l'on apporte (Apport de Chaleur), le degré d'agitation des molécules s'élève est ce qui explique l'augmentation de la température.

En effet, on rappelle que l'énergie cinétique = Température.

Démonstration :

$$PV = \frac{2}{3} N E_c \quad \text{or} \quad E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T \quad PV = (\frac{2}{3} N) \times (\frac{3}{2} k T) = NkT$$

V.1.1.2. Équivalence microscopique et macroscopique

On peut passer de la formule macroscopique ($PV = nRT$) à la formule microscopique ($PV = NkT$) en utilisant le nombre d'Avogadro N_a .

En posant :

$$n = \frac{N}{N_a} = \frac{m}{M} \quad \text{et} \quad R = k \cdot N_a$$
$$PV = n \cdot R \cdot T \quad \times (\frac{N_a}{N_a}) \quad PV = \frac{n \cdot N_a \cdot R}{N_a} \cdot T \quad PV = N \cdot k \cdot T$$

Pour une masse m de gaz la loi des gaz parfait peut aussi s'écrire :

$$PV = mrT$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad P \cdot V = (\frac{m}{M}) \cdot R \cdot T \quad P \cdot V = m \cdot r \cdot T \quad \text{car } r = R/M$$

$r = R/M$ désignant la constante individuelle ou spécifique du gaz (parfois nous écrivons **Rs** au lieu de r)

V.1.2. Énergie interne du gaz parfait

Comme il a été cité auparavant l'énergie interne U est la somme des énergies cinétiques (car $E_p = 0$) des N molécules constituant le gaz, soit :

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} N m v^2$$

Pour un gaz monoatomique : $U = \frac{3}{2} nRT$

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

Pour un gaz diatomique : $U = \frac{5}{2} nRT$

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{5}{2} kT$$

V.1.3. Mélange de gaz parfait

Un mélange de gaz est formé de différents gaz (n_i, M_i) occupant le même volume V : à l'équilibre thermique ces différents gaz sont à la même température T . On définit alors pour chaque gaz une pression partielle p_i .

Remarque : lors d'une association de gaz parfaits :

- Les gaz n'interagissent pas.
- on peut calculer la pression partielle de chaque gaz telle que : $PV = n.R.T$

V.1.3.1. Loi de Dalton

Selon la loi de Dalton, la Pression totale exercée sur les parois du système est égale à la somme des pressions partielles des gaz constituant le mélange présent au sein du système.

Autrement dit, $P_{\text{totale}} = \sum P_{\text{partielles}}$

De plus, dans le calcul de la relation des gaz parfaits, $n_{\text{total}} = n_{\text{gaz}}$

Exemple d'application de la loi de Dalton :

Quelle est la valeur de la Pression de O_2 au niveau de la mer et à une altitude de 7000m où $P=0,45$ atm ?

Données : Dans une mole d'air sec, on a 0,21 moles d' O_2 Valeur constante jusqu'à 80 km d'altitude.

Réponses :

$$\frac{PO_2}{P} = \frac{nO_2}{n} \Leftrightarrow PO_2 = \frac{nO_2}{n} \times P = \frac{0,21}{1} \times P$$

1) Au niveau de la mer : $P = 1 \text{ atm} \Leftrightarrow PO_2 = 0,21 \times 1 = 0,21 \text{ atm} = 2,1 \times 10^4 \text{ Pa}$

2) A 7000m : $P = 0,45 \text{ atm} \Leftrightarrow PO_2 = 0,21 \times 0,45 = 0,0945 \text{ atm} = 9450 \text{ Pa}$

V.1.4. Diagrammes des gaz parfaits

Deux diagrammes sont principalement utilisés pour représenter l'état d'un gaz : les diagrammes de Clapeyron (p, V) et d'Amagat (pV, V).

Pour un gaz parfait, les isothermes sont des hyperboles d'équation $P.V = n.R.T$, (Fig. 1.)

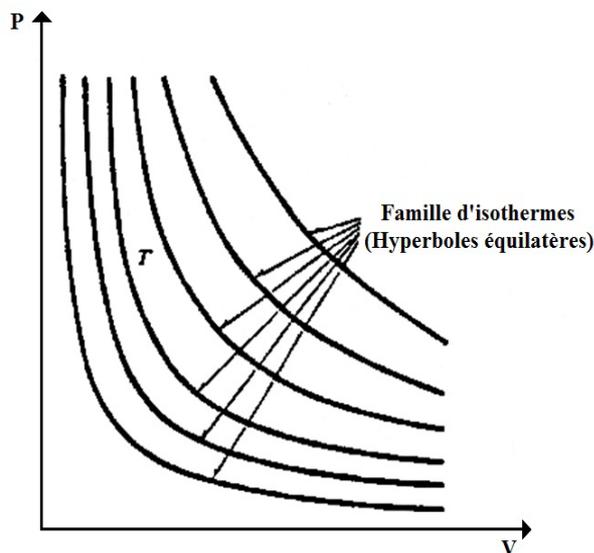


Fig. 1 : Diagramme de Clapeyron du gaz parfait

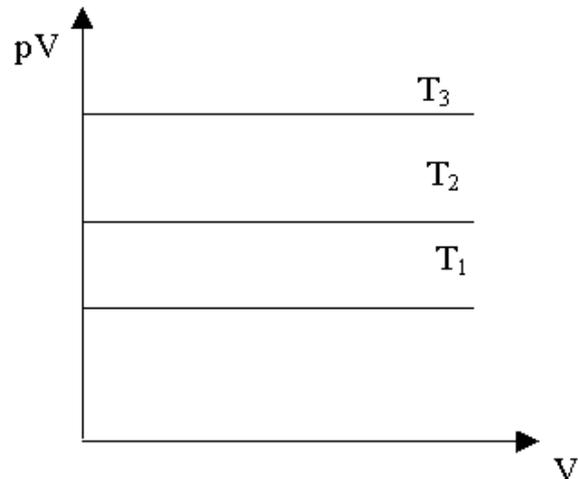


Fig. 2 : Diagramme d'Amagat du gaz parfait

L'avantage du diagramme d'Amagat (Fig. 2) est qu'il met bien en évidence les écarts d'un gaz réel par rapport au gaz parfait, surtout aux hautes pressions [2].

Industriels, Université Louis Pasteur, Strasbourg 1 - France.

VI. Le Premier principe de la Thermodynamique (l'enthalpie)

VI.1. Présentation générale

La Variation d'énergie interne d'un système est la somme des quantités d'énergie apportées par le milieu extérieur. Soit,

$$U = Q + W = \delta Q - PdV$$

Ce fonctionnement est valable pour les transformations réversibles et irréversibles.

VI.1.1. Énoncé du Premier Principe

L'énergie interne d'un système au repos est constante sauf s'il y a échange de matière, de travail ou de chaleur avec l'extérieur, la variation d'énergie interne pour un système au repos a pour expression :

$$U = Q + W$$

Q : quantité algébrique de transfert thermique ou chaleur échangée

et

W : quantité algébrique de travail échangé avec l'extérieur

VI.1.2. Cas d'un système

La variation d'énergie interne d'un système isolé est nulle $U = 0$ pour un système isolé

Remarque :

La variation U de cette fonction pour passer d'un état A à un état B ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

VI.2. Fonction Enthalpie H

L'enthalpie, H est une grandeur extensive comme l'énergie interne U ce sont des fonctions d'état, par définition cette fonction Enthalpie est définie par :

$$H = U + PV$$

On obtient alors facilement son expression différentielle :

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP \\ \text{Or } dU &= \delta Q + \delta W \quad \text{avec} \quad \delta W = - PdV \\ \text{d'où :} \quad dH &= \delta Q - PdV + PdV + VdP \\ dH &= \delta Q + VdP \end{aligned}$$

Si la transformation est isobare ($P = \text{Cste}$, $dP = 0$)

$$\text{soit : } dH = \delta Q$$

H correspond donc à la quantité de chaleur mise en jeu quand la transformation est effectuée à pression constante, donc :

$$H = Q_p$$

Dans le cas de la thermodynamique chimique :

Pour une réaction endothermique (qui se fait avec absorption de la chaleur), l'enthalpie correspondant $H > 0$.

Pour une réaction exothermique (qui se fait avec dégagement de la chaleur), l'enthalpie correspondant $H < 0$.

VI.3. Capacité Calorifique

C'est le rapport entre la chaleur et la différence de température $C = \frac{dQ}{dT}$

VI.3.1. A volume constant

$$dQ = dU, \text{ Soit } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

VI.3.2. A Pression constante

Cette expression est plus difficile à mettre en œuvre, car $W \neq 0$! On obtient ainsi :

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dPV}{dT}$$

Comme cette expression n'est pas très simple, on va donc introduire la fonction d'état : L'ENTHALPIE telle que $H = U + PV$.

Remarque : l'enthalpie H ne dépend que de T

$$\text{Dès lors, } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Massique

C'est la chaleur absorbée par un kg de substance pour produire un changement de température de 1 degré.

$$\text{Elle vaut, } C_p = \frac{dQ}{m \cdot dT} \quad (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Molaire

C'est la chaleur absorbée par une mole de substance pour produire un changement de température de 1 degré.

Elle vaut, $C_P = \frac{dQ}{n.dT}$ (J.mole⁻¹.K⁻¹)

Attention à ne pas se tromper entre :

- Capacité Calorifique (molaire ou massique) = $C_P = \frac{dQ}{n.dT}$ ou $C_P = \frac{dQ}{m.dT}$
- Chaleur Spécifique (molaire ou massique) = $\frac{Q}{n}$ ou $\frac{Q}{m}$

Définition : la chaleur spécifique est la chaleur qu'il faut apporter à une molécule-gramme de ce corps pour faire varier d'un degré Celsius sa température.

De plus, on peut définir à partir des capacités calorifiques à Volume et Pression constants une valeur que l'on nomme Constante adiabatique (notée « γ ») et qui nous servira plus tard.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

On peut remarquer, par le biais d'expériences, que $C_P > C_V$ dans le cas des gaz. Dans le cas des solides ou liquides, on considère que $C_P = C_V$ du fait de leur relative incompressibilité.

Les capacités C_P et C_V sont souvent considérées comme constantes et reliées par la relation de Mayer.

VI.3.3. Relation de Mayer

$$C_P - C_V = R \text{ (molaire)} \quad \text{et} \quad c_p - c_v = r \text{ (Cte massique)}$$

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

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{R \cdot \gamma}{\gamma - 1}$$

VI.3.4. Loi de Joule

Pour un gaz parfait l'énergie interne (et aussi l'enthalpie) ne dépend que de T c.à.d, $U = f(T)$ et $H = f(T)$ sont uniquement fonction de T.

Les variations U et H pour une transformation isotherme ($T = \text{cte}$) sont nulles $U=0$ et $H=0$

Conséquences

- **Pour un Gaz monoatomique (Ar, He, Ne, ...):**

$$U = 3/2 n.R.T$$

$$H = U + pV = 5/2 n.R.T$$

$$\text{Soit, } c_v = dU/dT = 3/2.n.R \quad , \quad c_p = dH/dT = 5/2 n.R \quad \text{et} \quad \gamma = 5/3 = 1,67$$

- **Pour un Gaz diatomique (H2, N2, O2, ...):**

$$U = 5/2.n.R.T$$

$$H = 7/2.n.R.T$$

$$\text{Soit, } c_v = 5/2.n.R \quad , \quad c_p = 7/2.n.R \quad \text{et} \quad \gamma = 7/5 = 1,4 \text{ (air)}$$

Pour solides et liquides : $c_p \approx c_v = c$
Pour les gaz $c_p > c_v \Rightarrow \gamma = c_p/c_v > 1$

VII. Deuxième principe de la thermodynamique

VII.1. Énoncé du second principe

Tout système thermodynamique possède une fonction d'état S appelée entropie qui est une grandeur extensive et non conservative [3].

Lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'entropie du système S_{sys} est la somme de l'entropie créée dans le système $dS_{\text{irr}}^{\text{év}}$ et l'entropie échangée $S_{\text{éch}}$ entre ce système et le milieu extérieur : $S_{\text{sys}} = S_{\text{irr}} + S_{\text{éch}}$

Pour une transformation infinitésimale quelconque qui se fait à une température T on a :

$$dS_{\text{éch}} = \frac{dQ_{\text{éch}}}{T}$$

$dS_{\text{irr}} = 0$ *Transformation réversible*

$dS_{\text{irr}} > 0$ *Transformation irréversible*

Pour une *transformation réversible* :

$$dS_{\text{sys}} - \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad dS_{\text{sys}} = \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$$

Pour une *transformation irréversible* :

$$dS_{\text{sys}} - \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} > 0 \quad \Rightarrow \quad dS_{\text{sys}} > \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$$

VII.2. Signification physique de l'entropie

L'entropie S mesure le désordre du système

Plus le désordre augmente, plus S croît et $S > 0$,

Plus le désordre diminue, plus S décroît et $S < 0$.

Les fonctions U , H , S du gaz parfait sont données par :

$$\diamond U = U_0 + n.C_v (T - T_0) \quad \Delta U = n.C_v . \Delta T = \frac{n.R}{\gamma-1} \Delta T = \frac{1}{\gamma-1} \Delta(PV)$$

$$\diamond H = H_0 + n.C_p (T - T_0) \quad \Delta H = n.C_p . \Delta T = \frac{n.R.\gamma}{\gamma-1} \Delta T = \frac{\gamma}{\gamma-1} \gamma . \Delta(U)$$

$$\diamond S = S_0 + n.C_v \ln (T/T_0) + nR \ln (V/V_0) = S_0 + nC_p \ln (T/T_0) - nR \ln (P/P_0)$$

$$\Delta S = n.C_v . \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + n.R . \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = n.C_p . \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - n.R . \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Insistons bien sur le fait que, par la nature même de fonction d'état :

Les variations U , H , S écrites ci-dessus sont vraies pour toute transformation du gaz parfait [4].

VIII. Application aux transformations

VIII.1. Transformation réversible

$$2^{\text{ème}} \text{ principe : } dS = \delta Q/T$$

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \delta Q = dU + PdV$$

$$\Rightarrow dS - \frac{dU}{T} - \frac{(P.dV)}{T} = 0$$

$$\text{Si } V=Cte \quad TdS - dU = 0$$

$$\text{Si } P=Cte \quad TdS - dH = 0$$

VIII.2. Transformation irréversible

1^{er} et 2^{ème} principe : $dS - dU/T - (P.dV)/T > 0$

$$\text{Si } V=\text{Cte} \quad TdS - dU > 0$$

$$\text{Si } P=\text{Cte} \quad TdS - dH > 0$$

IX. 3^{ème} principe (ou principe de NERST)

Énoncé : L'entropie de tout corps cristallisé pur, pris dans son état allotropique le plus stable, est nulle en 0°k absolu. $S_{(0^{\circ}k)}^{\circ} = 0$

X. Bilans associés aux transformations classiques

X.1. Transformations réversibles

Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales qui jouent un rôle important dans les processus thermodynamiques. On ne considère alors que des processus sans frottement c.à.d sans dissipation d'énergie, qui sont facilement calculables.

Le fonctionnement des machines thermiques est décrit par un cycle thermodynamique, formé de plusieurs transformations successives, qu'on suppose réversibles.

X.2. Systèmes Fermés

Dans les systèmes fermés, la masse de matière enfermée peut subir différentes transformations. On considère les différentes transformations simples et réversibles suivantes :

X.2.1. Transformation isochore (V = cte)

Soit un gaz supposé idéal et enfermé dans une enceinte rigide (non déformable $dV = 0$).

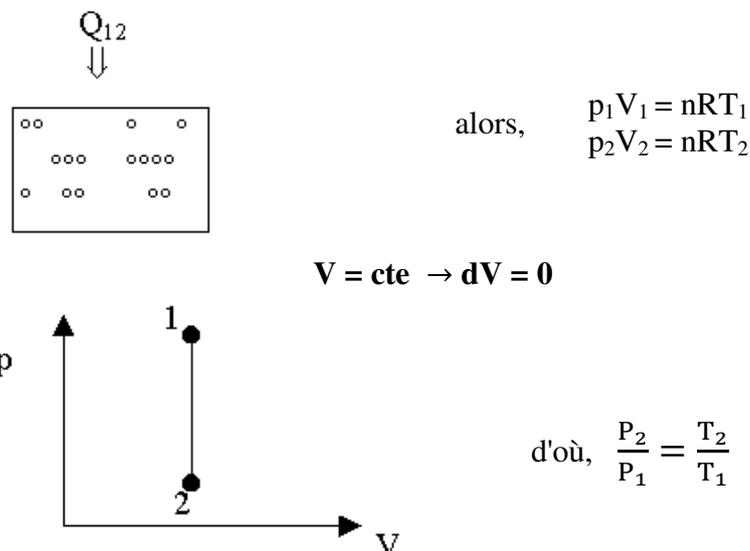


Fig.3 : Transformation isochore

- Travail :

$$\text{On a, } dW = - PdV \quad W_{12} = - \int_1^2 p. dV$$

L'enceinte étant indéformable ($dV = 0$), $W_{12} = 0$

- Chaleur

$$\text{on à, } U = W_{12} + Q_{12}$$

$$\text{soit, } Q_{12} = U_2 - U_1 = n.c_v.(T_2 - T_1)$$

- Énergie interne et enthalpie

On a, $U = Q_{12} + W_{12}$ (avec $W_{12} = 0$)

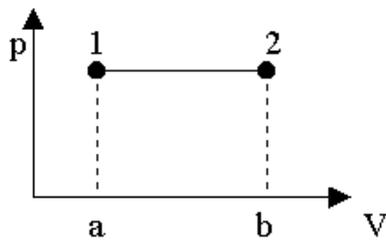
soit, l'énergie interne $U = Q_{12} = n.c_v.(T_2 - T_1)$
 et l'enthalpie, $H = H_2 - H_1 = n.c_p.(T_2 - T_1)$

X.2.2. Transformation isobare (p = cte)



$p_1 V_1 = nRT_1$
 $p_2 V_2 = nRT_2$

$p = \text{cte} , dp = 0$



d'où, $\Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$

Fig.4 : Transformation isobare

- Travail

$$W_{12} = - \int_1^2 P. dV = -P(V_2 - V_1)$$
 d'où, $W_{12} = -p(V_2 - V_1) = n.R.(T_1 - T_2) = \text{aire (a12b)}$

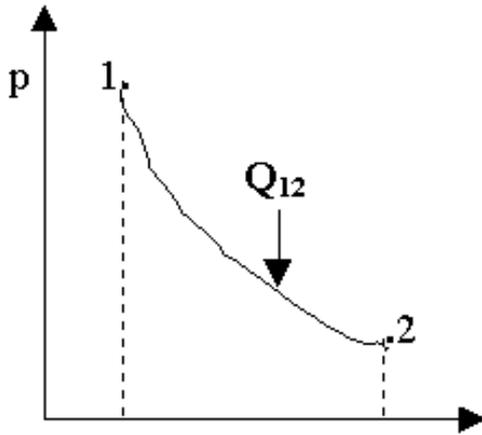
- Chaleur

on a, $dH = dQ + Vdp$ (or $dp = 0$) $\Rightarrow dQ = dH$
 $Q_{12} = H_2 - H_1 = n.c_p.(T_2 - T_1)$

- Énergie interne et enthalpie

on a, $U = Q_{12} + W_{12}$
 et $U = n.c_v.(T_2 - T_1)$
 $H = Q_{12} = n.c_p.(T_2 - T_1)$

X.2.3. Transformation isotherme (T = cte)



$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= nRT_1 \\ p_2 V_2 &= nRT_2 \\ \text{soit } p_1 V_1 &= p_2 V_2 \end{aligned}$$

Fig. 5 : Transformation isotherme

- Travail

$$\begin{aligned} W_{12} &= - \int_1^2 P. dV = n \times R \times T \times \ln \frac{V_1}{V_2} = n \times R \times T \times \ln \frac{P_2}{P_1} \\ W_{12} &= n.R.T.\ln(p_2/p_1) = n.R.T.\ln(V_1/V_2) \end{aligned}$$

- Chaleur

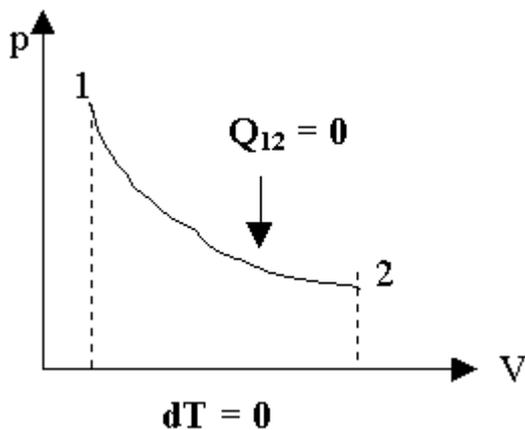
Comme, T = cte et U = nc_v(T₂ - T₁) on aura donc U = 0

$$\begin{aligned} U_{12} &= Q_{12} + W_{12} & Q_{12} &= - W_{12} \\ Q_{12} &= - W_{12} = n.R.T.\ln(p_1/p_2) = n.R.T.\ln(V_2/V_1) \end{aligned}$$

- Énergie interne et enthalpie

on a, U = 0 car, U = f(T) = n.c_v.(T₂ - T₁) = 0
d'où, H = 0 car, H = f(T) = n.c_p.(T₂ - T₁) = 0

X.2.4. Transformation isentrope Q = 0 (ou adiabatique réversible)



or, dU = dQ + dW (et dQ = 0)
dQ = dU + pdV = nc_vdT + pdV = 0
dQ = dH - Vdp = nc_pdT - Vdp = 0

Fig. 6 : Transformation isentrope

soit,

$$n.c_v.dT = -pdV \quad n.c_p.dT = +Vdp$$

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \times \frac{dV}{V} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}$$

En intégrant cette relation, on obtient l'équation bien connue d'un gaz subissant une transformation isentrope :

$$pV^\gamma = \text{cte} \quad \text{ou} \quad p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$$

Relations (p,T) et (V,T) pour les grandeurs thermiques

On a les relations : $pV = n.R.T$ et $pV^\gamma = \text{cte}$

- pour le couple (p,T) :

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

- pour le couple (V,T) :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$$

D'où les relations : $T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$ et $T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$

- Travail

$$W_{12} = - \int_1^2 P.dV = \frac{p_1 \cdot V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1 \right] = \frac{p_1 \cdot V_1}{\gamma - 1} \left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) = \frac{n \times R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow W_{12} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1)$$

$$\text{Soit, } W_{12} = \frac{n.R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1}{\gamma - 1}$$

$$\text{soit, } W_{12} = n.R(T_2 - T_1)/(\gamma - 1) = (p_2V_2 - p_1V_1)/(\gamma - 1)$$

- Chaleur

Transformation adiabatique, $Q_{12} = 0$

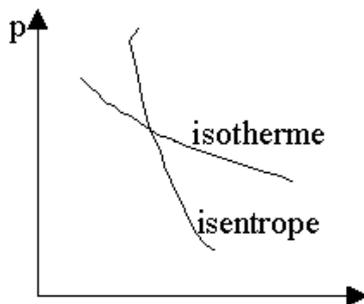
- Énergie interne et enthalpie

$$U = n.c_v.(T_2 - T_1)$$

$$\text{ou, } U = W_{12}$$

$$\text{et } H = n.c_p.(T_2 - T_1) = \gamma \cdot U$$

Pentes comparées des isothermes et isentropes



$$\text{tg. } \alpha(\text{isotherme}) = \frac{dp}{dV} = \frac{-p}{V}$$

$$\text{tg. } \alpha(\text{isentrope}) = \frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V} \quad \text{et } \gamma > 0$$

Fig. 7 : Courbes isotherme et isentrope

Remarque : la pente de l'isentrope est plus abrupte que celle de l'isotherme.

X.2.5. Transformation polytrophe (avec échange de chaleur $Q \neq 0$)

La transformation polytrophe s'approche davantage d'une transformation réelle, son équation d'état est :

$$pV^{n'} = \text{cte}$$

avec, $1 < n' < \gamma$

Remarque : n n'est pas le nombre de moles, mais un nombre.

- Formules :

$$\text{on a, } p_1 V_1^{n'} = p_2 V_2^{n'}$$

$$W_{12} = \frac{p_1 \cdot V_1}{n' - 1} \cdot \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right] = \frac{n \times R}{n' - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow W_{12} = \frac{1}{n' - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$\text{et, } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-n'} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n'-1}{n'}}$$

- Attention ! : Pour une polytrophe

$$Q_{12} \neq 0 \text{ et, } \begin{aligned} Q_{12} &= U - W_{\text{pol}(12)} \\ \frac{Q_{12}}{W_{12}} &= \frac{n' - \gamma}{\gamma - 1} \rightarrow W_{12} = n \cdot C_v \cdot \frac{\gamma - 1}{n' - 1} \times (T_2 - T_1) \\ Q_{12} &= m \cdot C_v \cdot \frac{n' - \gamma}{n' - 1} \times (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

- Ces transformations (sauf la polytrophe) sont des transformations idéales qui s'écartent des transformations réelles, mais elles sont très utiles pour modéliser ou décrire les cycles thermodynamiques.
- La formule $pV^n = \text{cte}$ est très générale et englobe toutes les transformations précédentes :

Isochore ($V = C^{\text{ste}}$) : $p \cdot V^0 = pV^{1/0} = C^{\text{ste}}$ avec $n = \infty$

Isobare ($p = C^{\text{ste}}$) : $p \cdot V^0 = C^{\text{ste}}$ $n' = 0$

Isotherme ($pV = C^{\text{ste}}$) : $p \cdot V = C^{\text{ste}}$ $n' = 1$

Isentrope ($pV^\gamma = C^{\text{ste}}$) : $p \cdot V^\gamma = C^{\text{ste}}$ $n' = \gamma$

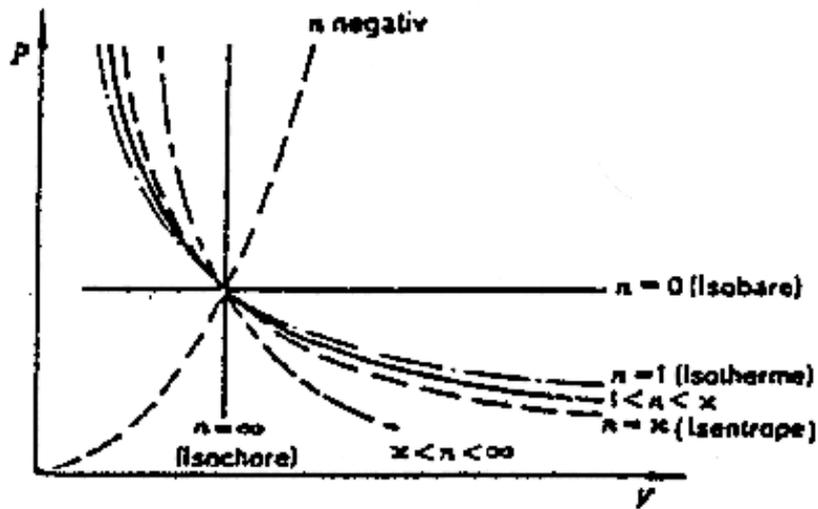


Fig. 8 : Les différentes transformations en (p,V)

X.3. Systèmes Ouverts

La plupart des processus thermodynamiques sont réalisés dans des systèmes ouverts où un fluide (de débit massique q_m) entre dans le système et le quitte. Le fluide dans ce système subit différentes transformations par suite d'échange d'énergie avec le milieu extérieur.

On ne considèrera que des processus stationnaires et réversibles en négligeant les variations d'énergies cinétique et potentielle du fluide ($E_c = E_p = 0$) dans le système. Le calcul des grandeurs thermiques et calorifiques dans ces systèmes ouverts est aussi effectué à partir des relations précédentes appliquées aux systèmes fermés : car ces grandeurs sont indépendantes de la nature des variations d'état du système.

Dans les processus d'écoulement, il n'y a pas d'échange de travail ($W_{112} = 0$) : et pour les processus réversibles et à énergies cinétique et potentielle constantes, la pression est constante ($dp = 0$) et le travail technique : $W_{12} = \int_{12} V.dp = 0$

Pour ces processus, on ne détermine que les échanges de chaleur.

Exemples de tels processus : les échangeurs et les tuyaux de transfert

Dans les processus de travail, il y a en plus échange de travail technique ($W_{112} \neq 0$) avec le milieu extérieur

Pour ces processus réversibles, il suffit de déterminer le travail technique.

Exemples de tels processus : les turbines, compresseurs et moteurs à pistons.

X.3.1. Travail technique

Les formules suivantes ne sont valables que pour des énergies cinétiques et potentielles constantes et un gaz idéal :

X.3.1.1. Transformation isochore

$$W_{112} = \int_{12} V dp = V(p_2 - p_1) = n.R.(T_2 - T_1)$$

X.3.1.2. Transformation isobare

$$W_{t12} = 0 \text{ (car } dp = 0)$$

X.3.1.3. Transformation isotherme

$$W_{t12} = \int_{12} n.R.dp/p = n.R.T.\ln(p_2/p_1) = W_{v12}$$

X.3.1.4. Transformation isentrope

$$W_{t12} = H_2 - H_1 = n.c_p(T_2 - T_1)$$

X.3.1.5. Transformation polytrophe

$$W_{tpol(12)} = n' W_{vpol(12)}$$

Il apparaît que la transformation isotherme est la plus souhaitable, car :

Pour une détente isotherme le travail technique est supérieur à celui d'une détente isentrope par contre pour une compression, c'est l'inverse

XI. Récapitulatif

Les unités de toutes les grandeurs sont indiquées ci-dessous

P	La pression du gaz en pascals en [Pa]
V	Le volume du gaz en mètres ³ [m ³]
n	Le nombre de moles, la quantité de matière [1 mole = 6,02.10 ²³ molécules]
m	La masse du gaz [Kg]
M	La masse molaire du gaz [Kg.mol ⁻¹]
R	La constante des gaz parfaits [R = 8,31 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
r	La constante thermodynamique du gaz [J.K ⁻¹ .Kg ⁻¹]
T	La température du gaz en kelvins [K]
T	La variation de la température T _B - T _A du corps en kelvins [K]
C _v	La capacité thermique molaire à volume constant [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
c _v	La capacité thermique massique à volume constant [J.K ⁻¹ .kg ⁻¹]
C _p	La capacité thermique molaire à pression constante [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
c _p	La capacité thermique massique à pression constante [J.K ⁻¹ .kg ⁻¹]
dU	La variation d'énergie interne en Joules [J]
dH	La variation d'enthalpie en Joules [J]
dS	La variation d'entropie en Joules [J]
Q	La quantité de chaleur échangée en Joules [J]
W	La quantité de travail échangée en Joules [J]

Généralement, les transformations se font toutes d'un état A vers un état B et elles sont réversibles.

Pour les gaz parfaits : $P.V = n.R.T$; $P.V = m.r.T$; $r = \frac{n.R}{m} = \frac{R}{M}$

Premier principe : $U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB}$; $H_{AB} = W_{trAB} + Q_{AB}$

Lois de Joule : $U = n.C_v. T$; $U = m.c_v. T$; $H = n.C_p. T$; $H = m.c_p. T$

Relations de Mayer : $C_p - C_v = n.R$; $c_p - c_v = r$; $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}$

XII. Références bibliographiques

[1] "Le Système international d'unités (SI)", Organisation intergouvernementale de la Convention du Mètre, Bureau international des poids et mesures, 8^{ème} édition, Édité par le BIPM, ISBN 92-822-2213-6, Paris, France, 2006

[2] Jean Louis DEISS, "Cours de Thermodynamique", IUP Génie des Systèmes, 1999

[3] Claude SAINT-BLANQUET, "Thermodynamique-Cycle L-Habilitation, Université de Nantes, 2004

http://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/claude_saintblanquet/thermo2005/th2004dex.htm
Dernière consultation du site : le 17 Octobre 2009

[4] Étienne Thibierge, " Cours de Thermodynamique chapitre 3 - Second principe : bilans d'entropie," Avril 2018, Langevin-Wallon, PTSI 2017-2018

www.etienne-thibierge.fr

Dernière consultation le 22 Octobre 2020