

SEMESTRE 5 – UE FONDEMENTS DE LA MÉCANIQUE

# THERMODYNAMIQUE

## COMPLÉMENTS

---

Gilles PERNOT

[gilles.pernot@univ-lorraine.fr](mailto:gilles.pernot@univ-lorraine.fr)

Bureau 404.1 (4<sup>ème</sup> étage ENSEM)

Jean-Christophe PERRIN



UE FONDEMENTS DE LA MÉCANIQUE

THERMODYNAMIQUE

## PARTIE 1: RAPPELS MATHÉMATIQUES

---

- ❖ DÉRIVÉES PARTIELLES
  - ❖ DIFFÉRENTIELLES
  - ❖ FORMES DIFFÉRENTIELLES ET DIFFÉRENTIELLES TOTALES EXACTES
  - ❖ FONCTIONS IMPLICITES
- 



## Dérivées partielles

- ❖ Soit  $f$  une fonction de plusieurs variables  $x, y, z, \dots$
- ❖ On appelle dérivée partielle de  $f$  par rapport à la variable  $x$  la fonction obtenue en dérivant  $f$  par rapport à  $x$  et en considérant toutes les autres variables comme des constantes.
- ❖ Cette fonction est notée  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z,\dots}$
- ❖  $\partial$  (« d rond ») est le symbole utilisé pour indiquer la présence de plusieurs variables pour  $f$ .

## Différentielles (Totales Exactes)

- ❖ Soit  $f(x,y)$  une fonction de deux variables indépendantes  $x$  et  $y$ :

Lorsque  $x$  varie de  $dx$  et  $y$  de  $dy$ , la fonction différentielle  $df$  est définie par  $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$

- ❖  $df$  est une **Différentielle Totale Exacte (DTE)** car  $\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y$
- ❖ La **condition de Schwarz** sur les dérivées croisées est vérifiée.

## Théorème de Schwarz

❖ Le résultat de la dérivation de la fonction  $f$  ne dépend pas de l'ordre dans lequel se fait la dérivation

❖ Exemple pour une fonction de deux variables  $f(x,y)$  :  $\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\right)_y$

❖ à plus de deux variables, ce résultat se généralise à tout couple de deux variables

❖ Exemple pour une fonction de trois variables  $f(x,y,z)$  :

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\right)_x \quad \left(\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)\right)_x \quad \left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)\right)_z = \left(\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\right)_z$$

## Formes différentielles et DTE

❖ Soit  $A$  une grandeur dont les variations dépendent de deux variables  $x$  et  $y$

❖ On peut toujours écrire une **forme différentielle**  $dA$  telle que :  $\delta A = Pdx + Qdy$

❖ **MAIS  $\delta A$  n'est pas forcément une DTE** car  $P$  et  $Q$  ne sont pas nécessairement les dérivées partielles de  $A$  par rapport à  $x$  et  $y$ .

❖  $\delta A$  est une DTE si et seulement si la condition de Schwarz est vérifiée, c.-à-d.:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$$

❖ On écrira alors:  **$\delta A = dA$**

## Fonctions implicites

- ❖ Il existe souvent des fonctions dont la forme n'est pas définie explicitement mais par des relations liant les variables entre elles. On parle alors de **fonctions implicites**.

$$F(x, y, z) = 0$$

- ❖ Dans le cas de trois variables  $x$ ,  $y$  et  $z$  chacune des variables peut être écrite comme une combinaison des deux autres:

$$x = x(y, z) ; y = y(x, z) ; z = z(x, y)$$

- ❖ La forme différentielle de chaque variable est une DTE en fonction des variations des deux autres:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

- ❖ On peut alors montrer facilement les relations remarquables suivantes:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

7

## Fonctions implicites

- ❖ Démonstration de la relation cyclique (cas de trois variables  $x$ ,  $y$  et  $z$ ):

❖ on a :  $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$  (1)  $dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$  (2)  $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$  (3)

❖ en reportant (2) dans (1):  $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz = \underbrace{\left[ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \right]}_{=1} dx + \underbrace{\left[ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right]}_{=0} dz$

❖ donc  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$  soit  $\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1}$

8

## Exemple

Soient A et B deux grandeurs dépendantes de x et y : A(x,y) et B(x,y)

Soient les formes différentielles:  $\delta A = -ydx$ ,  $\delta B = \frac{5}{2}ydx$  et  $\delta C = \delta A + \delta B$

$\delta A$ ,  $\delta B$  et  $\delta C$  sont-elles des DTE ?

- On écrit  $\delta A = Pdx + Qdy$  et  $\delta B = P'dx + Q'dy$
- $\delta A$  est une DTE si et seulement si  $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$  ici:  $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = -1$  et  $\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y = 0$  donc  $\delta A \neq \text{DTE}$
- $\delta B$  est une DTE si et seulement si  $\left(\frac{\partial P'}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q'}{\partial x}\right)_y$  ici:  $\left(\frac{\partial P'}{\partial y}\right)_x = \frac{5}{2}$  et  $\left(\frac{\partial Q'}{\partial x}\right)_y = \frac{3}{2}$  donc  $\delta B \neq \text{DTE}$
- $\delta C = \frac{3}{2}ydx + \frac{3}{2}xdy = P''dx + Q''dy$  est une DTE car  $\left(\frac{\partial P''}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q''}{\partial x}\right)_y = \frac{3}{2}$  donc  $\delta C = \text{d}C$

## Exemple

❖ Calculer A, B et C

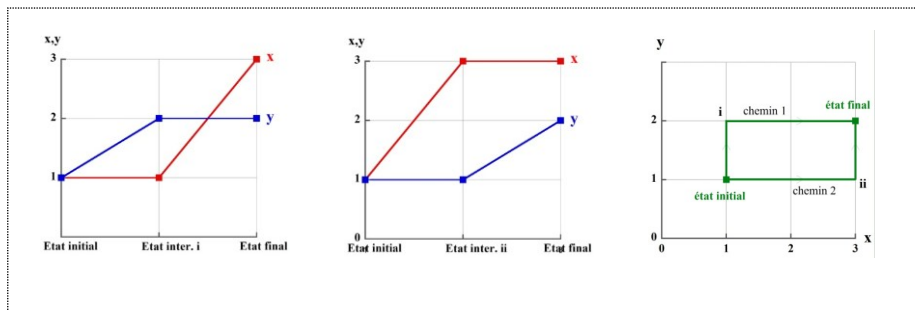
- A et B n'existent pas !
- Calcul de C: on a  $dC = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_x dy$ 
  - $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_y = \frac{3}{2}y \rightarrow C = \frac{3}{2}xy + f(y)$
  - $\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_x = \frac{3}{2}x = \frac{3}{2}x + \frac{df}{dy} \rightarrow \frac{df}{dy} = 0$
  - D'où  $C = \frac{3}{2}xy + K$  avec K une constante

## Exemple

## Conséquences:

Soient un état initial défini par le couple  $(x_1, y_1) = (1, 1)$  et un état final défini par le couple  $(x_2, y_2) = (3, 2)$  et deux états intermédiaires i et ii de coordonnées  $(1, 2)$  et  $(3, 1)$

- ❖ Représenter schématiquement la transformation en passant:
  - par l'état intermédiaire i
  - par l'état intermédiaire ii



11

## Exemple

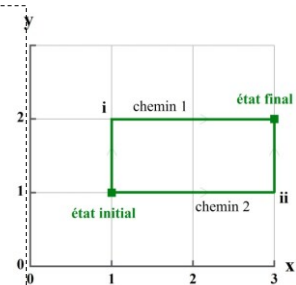
- ❖ Calculer  $\int_{Initial}^{Final} \delta A$ ;  $\int_{Initial}^{Final} \delta B$  et  $\int_{Initial}^{Final} \delta C$  selon chacun des deux chemins:

- Pour  $\delta A$ , le long du chemin 1:

$$\int_{Initial}^{Final} \delta A = \int_{Initial}^{état(i)} \delta A + \int_{état(i)}^{Final} \delta A = \int_{Initial}^{état(i)} -y dx + \int_{état(i)}^{(2)} -y dx = 0 + (-2) \cdot [3 - 1] = -4$$

- Pour  $\delta A$ , le long du chemin 2:

$$\int_{Initial}^{Final} \delta A = \int_{Initial}^{état(ii)} \delta A + \int_{état(ii)}^{Final} \delta A = \int_{Initial}^{état(ii)} -y dx + \int_{état(ii)}^{Final} -y dx = (-1) \cdot [3 - 1] + 0 = -2 (\neq -4)$$



12

## Exemple

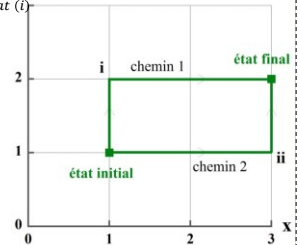
- Pour  $\delta B$ , le long du chemin 1:

$$\int_{Initial}^{Final} \delta B = \int_{Initial}^{état(i)} \left( \frac{5}{2} y dx + \frac{3}{2} x dy \right) + \int_{état(i)}^{Final} \left( \frac{5}{2} y dx + \frac{3}{2} x dy \right) = \int_{Initial}^{état(i)} \frac{5}{2} y dx + \int_{Initial}^{état(i)} \frac{3}{2} x dy + \int_{état(i)}^{Final} \frac{5}{2} y dx + \int_{état(i)}^{Final} \frac{3}{2} x dy$$

$$\int_{Initial}^{Final} \delta B = 0 + \frac{3}{2} \times 1[2 - 1] + \frac{5}{2} \times 2[3 - 1] + 0 = \frac{23}{2}$$

- Pour  $\delta B$ , le long du chemin 2:

$$\int_{Initial}^{Final} \delta B = \int_{Initial}^{état(ii)} \left( \frac{5}{2} y dx + \frac{3}{2} x dy \right) + \int_{état(ii)}^{Final} \left( \frac{5}{2} y dx + \frac{3}{2} x dy \right) = \frac{5}{2} \times 1[3 - 1] + 0 + 0 + \frac{3}{2} \times 3[2 - 1] = \frac{19}{2} \neq \frac{23}{2}$$



- Pour  $\delta C$ , le long du chemin 1:  $\int_{Initial}^{Final} \delta C = \frac{15}{2}$  et le long du chemin 2:  $\int_{Initial}^{Final} \delta C = \frac{15}{2}$

13

## Conclusion de l'exemple

- ❖  $\delta A$  et  $\delta B$  ne sont pas des DTE car elles dépendent du chemin (1) ou (2) suivi
- ❖  $\delta C$  est une DTE car le résultat ne dépend pas du chemin suivi. On peut écrire  $dC$ .
- ❖ On aura le même type de résultat en évaluant le travail  $W$  et/ou la chaleur  $Q$  échangés. Ces deux quantités ne sont pas des DTE donc on notera les variations infinitésimales  $\delta W$  et  $\delta Q$
- ❖ Au contraire des fonctions d'état telles  $U$ ,  $S$ ,  $H$ ... qui sont des DTE et dont les variations infinitésimales sont notées  $dU$ ,  $dS$ ,  $dH$ ...

14

## PARTIE 2: GRANDEURS ET DÉFINITIONS

- ❖ OBJET DE LA THERMODYNAMIQUE
- ❖ SYSTÈMES
- ❖ VARIABLES
- ❖ PHASES
- ❖ ETAT D'UN SYSTÈME
- ❖ EQUATION D'ÉTAT
- ❖ PRINCIPE ZÉRO DE LA THERMODYNAMIQUE
- ❖ TRANSFORMATIONS

### PARTIE N°2: GRANDEURS ET DÉFINITIONS

#### Objet de la thermodynamique

« THERMO » → CHALEUR/CHAUD  
« DYNAMIS » → FORCE/PUISSANCE

- ❖ Traite les problèmes de **conservation** et de **conversion** des différentes formes d'énergie
- ❖ Donne des principes généraux et des outils pour prédire:
  - le comportement des systèmes physiques
  - les échanges d'énergie
  - les conséquences sur l'état de la matière

## Objet de la thermodynamique

❖ Différentes théories de la thermodynamique:

- **Thermodynamique statistique:** traite du comportement des systèmes macroscopiques à partir des caractéristiques de leurs constituants microscopiques (atomes, molécules, électrons, ...).
- **Thermodynamique chimique:** prévoir les conditions dans lesquelles une réaction chimique évolue spontanément.
- **Thermodynamique des processus irréversibles:** étude de systèmes loin de l'équilibre thermodynamique.
- **Thermodynamique macroscopique ou classique** = le cadre de ce cours

17

## Objet de la thermodynamique

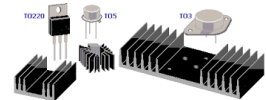
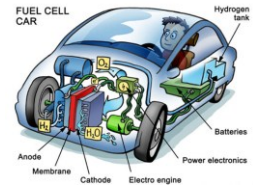
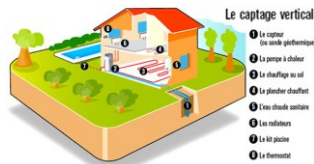
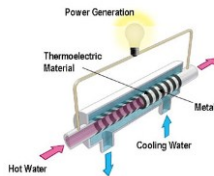
❖ Exemples d'applications:

- Etude de cycles thermodynamiques: machines thermiques
- Etude d'un moteur à explosion
- Combustion: moteurs, réacteurs...
- Etude du transvasement: machines ouvertes
- Changement d'état d'un corps pur: mélange d'eau et de glace, ...
- Etude de systèmes électriques: résistance électrique, condensateur
- Etude de systèmes mécaniques: traction d'un fil
- Etude d'équilibres chimiques

18

## La Thermodynamique en Sciences de l'Ingénieur

Pratt & Whitney F100

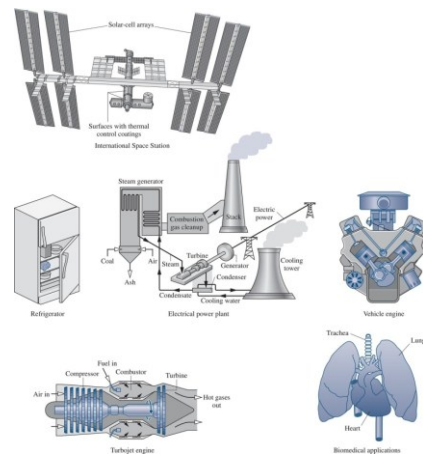


19

## Objet de la thermodynamique

### ❖ Exemples concrets:

- Propulsion d'avions: turboréacteurs
- Systèmes énergétiques « alternatifs »
  - pile à combustible
  - système géothermique
  - générateur photovoltaïque
  - générateur thermoélectrique
  - éoliennes
- Moteurs d'automobiles
- Compresseurs, pompes
- Refroidissement d'équipements électroniques
- Systèmes cryogéniques
- Centrale thermique / centrale nucléaire
- Systèmes de chauffage / refroidissement / air conditionné
- Turbines à vapeur / à gaz



Copyright © 2014 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

20

## Systèmes

- ❖ Un système est constitué d'une certaine *quantité macroscopique* de matière
  - de l'ordre de  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  atomes ou molécules
- ❖ Le système est séparé du Milieu Extérieur (ME), ou environnement, par des *parois*
- ❖ Il existe différents types de systèmes, selon la nature des parois
  - parois rigides
  - parois étanches
  - parois adiabatiques
  - parois diathermes (conductrices de chaleur)

21

## Systèmes

- ❖ **Système FERME** (contraire = système OUVERT): les parois sont **ÉTANCHES** et **pas d'échange de MATIÈRE** avec le ME.
- ❖ **Système ADIABATIQUE**: les parois sont ADIABATIQUES, **pas d'échange de CHALEUR** avec le ME.
- ❖ **Système ISOTHERME**: **le système est à l'équilibre thermique** avec le ME et **la température du système** est égale à celle du ME.
- ❖ **Système ISOBARE**: **la pression du système est conservée**.
- ❖ **Système INDÉFORMABLE**: les parois sont RIGIDES et **le volume du système est conservé**.
- ❖ **Système ISOLÉ**: **aucun échange** avec le ME, ni matière, ni chaleur, ni travail.

22

## Systèmes et Frontières



❖ Les parois ne font pas partie du système.

- bouteille de gaz. Le système est défini comme le **gaz contenu dans la bouteille**

❖ Les parois peuvent être matérielles (bouteille) ou imaginaires.

- fixer une frontière abstraite pour délimiter la partie de l'Univers qui forme le système

23

## Variables

❖ On utilise des GRANDEURS PHYSIQUES à l'échelle MACROSCOPIQUE pour décrire le système étudié

❖ Ces grandeurs sont appelées:

PARAMÈTRES D'ÉTAT

ou

VARIABLES D'ÉTAT

❖ Nombre de variables d'état = nombre de variables du problème physique considéré + TEMPÉRATURE (T)

Les variables d'état constituent l'ensemble des grandeurs physiques nécessaires et suffisantes pour caractériser complètement un système à un instant donné

24

## Variables

❖ Il existe deux types de variables d'état:

- EXTENSIVES: quantités qui sont proportionnelles à la taille du système.  
ex: volume ( $V$ ), masse ( $m$ ), charge électrique ( $q$ ), quantité de matière ( $n$ )...
- INTENSIVES: quantités qui ne dépendent pas de la quantité de matière = variables locales, c.-à-d. qui peuvent varier d'un point à l'autre du système.  
ex: pression ( $P$ ), température ( $T$ ), force ( $F$ ), différence de potentiel ( $U$ )...

❖ Les paramètres d'état sont souvent associés deux par deux:

|                    |     |              |     |                       |              |
|--------------------|-----|--------------|-----|-----------------------|--------------|
| paramètre intensif | $P$ | $F$          | $U$ | champ magnétique $B$  | $T$          |
| paramètre extensif | $V$ | longueur $L$ | $q$ | moment magnétique $M$ | entropie $S$ |

25

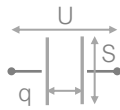
## Variables (exemples)

❖ Gaz:



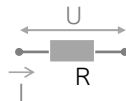
$P$  et  $T$ : intensives  
 $V$ : extensive

❖ condensateur électrique:



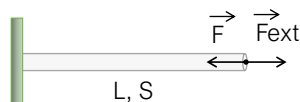
$U$  et  $T$ : intensives  
 $q$  (charge électrique): extensive  
 $e$

❖ résistance électrique:



$U$  et  $T$ : intensives  
 $I$ : extensive

❖ fil en traction:



$F$  et  $T$ : intensives  
 $L$ : extensive

26

## Phases et états d'un système

- ❖ Un système est dit HOMOGENE si les variables intensives qui lui sont attachées ont la même valeur en tout point
- ❖ Si un système est non-homogène, on le décompose alors en sous-systèmes homogènes appelées PHASES
  
- ❖ L'ÉTAT d'un système est donné par l'ensemble des valeurs des variables d'état associées au système
  - ex: pour un gaz, le triplet de valeurs  $P = 10^5 \text{ Pa}$  ;  $V = 10^{-3} \text{ m}^3$  ;  $T = 298 \text{ K}$  correspond à un *état* du système
- ❖ L'état d'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE correspond à l'état pour lequel les variables ont une valeur bien définie et CONSTANTE au cours du temps.

27

## Etats d'équilibre d'un système

- ❖ Plusieurs types d'équilibres:
  - équilibre MÉCANIQUE : toutes les forces, intérieures et extérieures, sont compensées par des forces opposées et égales en valeur absolue (ex: pression).
  - équilibre THERMIQUE : les divers sous-systèmes sont à la même température (Principe zéro de la thermodynamique).
  - équilibre CHIMIQUE : il n'y a pas de modification de la composition chimique du système sous l'effet de réactions.

28

## Etats d'un système



❖ Attention aux confusions entre équilibre thermodynamique et:

- **état STATIONNAIRE**: celui-ci est défini comme un état d'équilibre apparent que l'on maintient par *transfert de matière* entre le système et le milieu extérieur (ex: apport permanent d'eau dans un récipient où il y a une fuite...).
- **état MÉTASTABLE**: les variables sont constantes à l'échelle de très faibles vitesses de transformations (en l'absence de perturbation). La transformation peut être très rapide en réponse à une perturbation (ex: surfusion de la glace).

29

## Equation d'état

❖ A l'**équilibre thermodynamique**, le système possède des propriétés **identifiables** et **reproductibles** susceptibles d'être décrites de façon **précise et mathématique**.

Il existe une **EQUATION D'ÉTAT** qui lie les variables d'état  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ :

$$f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots) = 0$$

- chaque système possède sa propre équation d'état.
- l'équation d'état d'un système est déduite d'observations expérimentales ou de considérations théoriques.

30

## Equation d'état

❖ Pour un fluide:

- équation d'état :  $f(P, V, T) = 0$
- $V=f(P, T) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$
- On définit les coefficients thermoélastiques:
  - compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
  - dilatation volumique isobare  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
  - augmentation de pression isochore  $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

31

## Equation d'état d'un gaz parfait

❖ Pour un gaz parfait, l'équation d'état est:

$$PV=n RT$$

$P, V, T$

P et T: intensives  
V: extensive

- $P$ : la pression en Pascal (Pa)
- $V$  le volume en  $m^3$
- $n$  le nombre de moles de gaz
- $R$  la constante des gaz parfaits  $R = N_a \cdot k_B = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ 
  - $N_a$  nombre d'Avogadro  $N_a = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
  - $k_B$  constante de Boltzmann  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- $T$  la température absolue en Kelvin (K)

32

## Equation d'état d'un gaz parfait

❖ Pour un gaz parfait, l'équation d'état est:

$$PV = nRT$$

❖ Les coefficients thermoélastiques sont:

- compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P}$
- dilatation volumique isobare  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$
- augmentation de pression isochore  $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$

❖ On vérifie bien que:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -1$$

33

## Equation d'état (exemples) – CF TD n°1

❖ Fil en traction:

- équation d'état :  $f(F, L, T) = 0 \rightarrow L = f(F, T)$



F et T: intensives  
L: extensive

$$dL = \left( \frac{\partial L}{\partial F} \right)_T dF + \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dT$$

○ Coefficients thermoélastiques:

- Coefficient de dilatation linéaire  $\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$
- Module d'Young  $E = \frac{L}{S} \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$

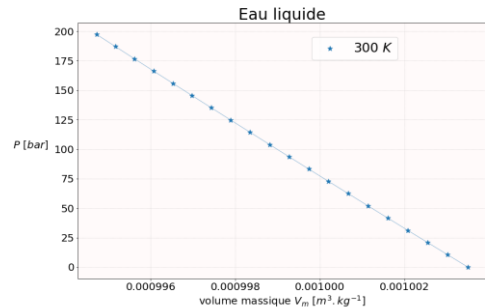
$$dL = \frac{L}{S \cdot E} \cdot dF + \alpha \cdot L \cdot dT$$

34

## Equation d'état (exemples)

- ❖ phase condensée : exemple de l'eau
- ❖ Pour l'eau liquide, le volume massique  $V_M$  dépend peu de la pression et de la température. Pour une variation de 200 bar, la variation est d'environ 3%.
- ❖ On peut choisir un modèle simple de phase condensée *incompressible et indilatable*:

$$V_m^0 = cste \approx 1.10^{-3} m^3.kg^{-1}$$



- ❖ Si l'on considère un modèle peu compressible et peu dilatable, alors on peut adopter un modèle linéaire :

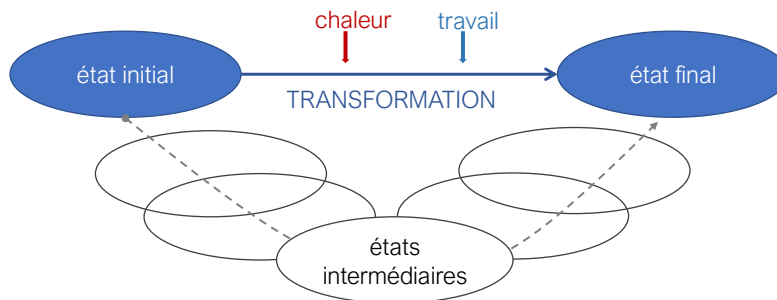
$$V_m = V_m^0 [1 + \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)]$$

- $\alpha$  : coefficient de dilatation isobare
- $\chi_T$  : coefficient de compressibilité isotherme
- $\alpha = 2.1.10^{-4} K^{-1}$  et  $\chi_T = 4.6.10^{-10} Pa^{-1}$  à  $P_0 = 1bar$  et  $T_0 = 300K$

35

## Transformations

- ❖ Une **TRANSFORMATION** est définie par tout passage d'un système d'un état identifié vers un autre état d'équilibre
- ❖ Une transformation peut être initiée par des échanges avec le ME (chaleur, travail) ou par évolution interne spontanée
- ❖ L'ensemble des états intermédiaire est appelé **CHEMIN DE TRANSFORMATION**:



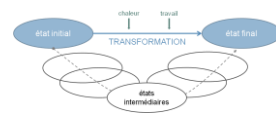
36

## Transformations

❖ **CYCLE** : état final = état initial

❖ Transformation **QUASI-STATIQUE**:

- Il s'agit d'un cas *idéal*.
- formée d'une suite continue d'état d'équilibre.
- se fait de façon infiniment lente (« quasi statique »).
- chaque état intermédiaire est un état d'équilibre.
- l'équation d'état du système peut s'appliquer à chaque état intermédiaire.
- **transformation réversible** si il n'y a pas de *phénomènes dissipatifs* → il est possible de retourner à l'état initial en inversant les causes.

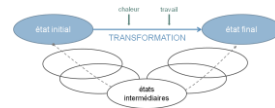


37

## Transformations

❖ Transformation **IRREVERSIBLE**:

- correspond au cas réel.
- transformation irréversible si non quasi-statique ou si des phénomènes dissipatifs sont présents: frottements, viscosité...
- Le retour à l'état initial du système et du milieu extérieur ne peut pas avoir lieu.
- Pendant la transformation le système n'est plus à l'équilibre thermodynamique



- L'équation d'état ne s'applique pas aux états intermédiaires !
- Certaines variables d'état ne peuvent plus être définies

Par exemple, on ne peut plus définir une température dans un système où pendant la transformation il y a apparition de zones inhomogènes sous l'effet de turbulences, de transferts de masse, de transferts de chaleur,...

38

## Transformations



❖ Le type de transformation est défini par la nature des parois

- **ISOTHERME** : les parois sont conductrices de chaleur ( $dT=0$ ) [= parois diathermanes ou diathermes]
- **ISOBARE** : les parois sont telles que la pression du système est conservée ( $dP=0$ ).
- **ISOCHORE** : les parois sont rigides ( $dV=0$ ).
- **ADIABATIQUE** : les parois sont adiabatiques (pas de transfert de chaleur avec le ME) ( $dQ=0 \Rightarrow$  parois athermanes ou calorifugées).

39

## Le Principe Zéro de la thermodynamique

❖ Introduction à la notion de température:

- Si 2 systèmes, séparés par une paroi conductrice, sont en *équilibre thermique* avec un troisième système, alors ils sont en *équilibre thermique* entre eux.
- Ceci signifie que ces systèmes possèdent une variable d'état qui a même valeur.
- Cette variable d'état est appelée **TEMPERATURE**.

Deux systèmes sont en équilibre thermique s'ils ont la même température.

40

## Echelles de température

## ❖ Echelles liées aux propriétés de la matière:

## ○ L'échelle des degrés Celsius: les 2 points de référence sont:

- $t = 0^{\circ}\text{C}$  est la température de la glace fondante
- $t = 100^{\circ}\text{C}$  est la température de l'ébullition de l'eau

## ○ L'échelle Fahrenheit:

- utilisée surtout aux Etats-Unis
- relation non linéaire entre  $^{\circ}\text{C}$  et  $^{\circ}\text{F}$

$$F = 1.8 t + 32$$

$^{\circ}\text{F}$        $^{\circ}\text{C}$

- point de fusion de l'eau  $\rightarrow 32^{\circ}\text{F}$
- point d'ébullition de l'eau  $\rightarrow 212^{\circ}\text{F}$

41

## Echelles de température

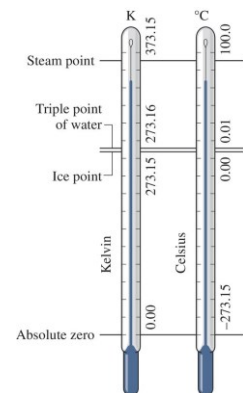
## ❖ Echelle indépendante de la matière.

❖  $T =$  **TEMPÉRATURE ABSOLUE** donnée en Kelvins (K)

$$T = t + 273.15$$

$\text{K}$        $^{\circ}\text{C}$

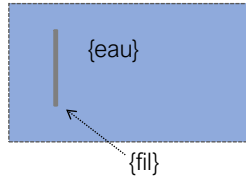
- la température absolue est une grandeur mesurable
- $T$  est proportionnelle à une énergie cinétique



42

## Thermostats et thermomètres

- ❖ Considérons deux systèmes en contact thermique
- ❖ Un système est très petit par rapport au second, par exemple un fil métallique immergé dans un bain d'eau



- ❖ Au cours de la transformation vers l'équilibre thermodynamique, le changement dans l'état du système {eau} est négligeable comparé à celui du {fil}
  - l'eau est le système qui contrôle la température du fil : eau = **thermostat**
  - le fil est le système qui mesure la température de l'eau: fil = **thermomètre**

43

## SYNTHÈSE

## Conseils pour bien aborder un problème de thermodynamique

- ❖ définir le **système** et les **parois**
- ❖ définir les **variables d'état** du système
- ❖ définir l'**état initial** et l'**état final** de la transformation
- ❖ définir les **interactions avec le milieu extérieur**: type de **parois**, type d'**échange** possible
- ❖ définir les caractéristiques du **chemin de transformation** et déduire le **type de transformation**  
(quasi-statique, réversible, irréversible)

44

## PARTIE 3: ECHANGES D'ÉNERGIE

---

- ❖ FORMES D'ÉCHANGES D'ÉNERGIE
- ❖ TRAVAIL (W)
- ❖ CHALEUR (Q)

### PARTIE N°3: ECHANGES D'ÉNERGIE

#### Formes d'échanges d'énergie

- ❖ En thermodynamique on s'intéresse aux échanges d'énergie qui ont lieu:
  - entre deux systèmes
  - entre un système et le milieu extérieur (ME)
- ❖ Les échanges d'énergie ont lieu sous **deux formes différentes**:
  - **TRAVAIL (W)** - forme ordonnée d'échange d'énergie (visible à l'échelle macroscopique)
  - **CHALEUR (Q)** - forme désordonnée d'échange d'énergie (visible à l'échelle microscopique)
- ❖ Comme il s'agit de formes d'énergie, l'unité SI pour W et Q est le **Joule (J)**.

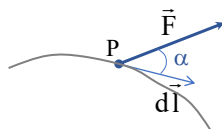
## Travail (W)

- ❖ Il s'agit d'une forme *ordonnée d'échange d'énergie* à l'échelle macroscopique
- ❖ On peut définir plusieurs sortes de travail :
  - Mécanique
  - Électrique
  - Magnétique
  - ...

47

## Travail (W)

- ❖ Le travail mécanique d'une force: il s'agit de l'énergie fournie par cette force lorsque son point d'application (P) se déplace.



$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = F \cdot dl \cdot \cos \alpha$$

déplacement élémentaire

48

## Travail (W) - convention

## ❖ Écriture et conventions:

- W est compté *positivement* si le système *reçoit* de l'énergie
- on note  $\delta W$  le travail lors d'une transformation infinitésimale
- $W = \int_{\text{chemin}} \delta W \neq \Delta W !$

❖ On écrit  $\delta W$  et non  $dW$  car

- $\delta W$  n'est pas une DTE
- W n'est pas une fonction d'état

❖ Le travail à fournir pour passer à un état infiniment proche  $\delta W$  peut être très élevé !❖ Le système ne possède pas de travail, **il en échange** avec le ME.

49

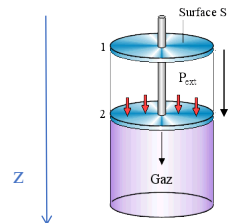
## Travail (W)

## ❖ Travail élémentaire des forces de pression:

- considérons le travail reçu par le système {gaz} enfermé dans un cylindre de section S lorsque le piston est déplacé de la position 1 vers la position 2 sous l'effet d'une force extérieure.
- La force est appliquée par l'extérieur de façon normale à la surface S. Elle est dirigée vers l'intérieur du cylindre.
- La pression est alors définie par:

$$P = \frac{F_{\text{ext}}}{S}$$

Pa
N
m<sup>2</sup>



Unités de pression:

- 1 Pascal (Pa) = 1 N/m<sup>2</sup>
- 1 bar = 10<sup>5</sup> Pascal
- 1 atmosphère (atm.) = 101325 Pa

50

## Travail (W)

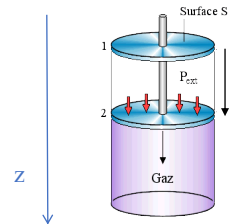
## ❖ Travail élémentaire des forces de pression:

- considérons le travail reçu par le système {gaz} enfermé dans un cylindre de section S lorsque le piston est déplacé de la position 1 vers la position 2 sous l'effet d'une force extérieure.
- La force est appliquée par l'extérieur de façon normale à la surface S. Elle est dirigée vers l'intérieur du cylindre.
- Le travail élémentaire effectué par cette force lors du déplacement  $dl$  du piston est:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = F \cdot dl = P_{ext} \cdot S \cdot dl$$

- Or  $dV = -S \cdot dl$  par convention

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



51

## Travail (W)

## ❖ Ecriture générale :

- Le travail global des forces de pression au cours d'une transformation s'obtient en intégrant l'expression du travail élémentaire global le long du chemin de transformation de l'état initial à l'état final:

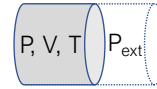
$$W = \int_{\text{Chemin}} \delta W = - \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} P_{ext} \cdot dV$$

52

Travail (W): relation entre P et  $P_{\text{ext}}$ 

## ❖ Cas #1: il n'existe que des forces de pression

- Dans le cas général : il n'existe pas de relation entre P et  $P_{\text{ext}}$
- Transformation quasi-statique (sans frottement, puisque pas de force mécanique): la pression dans le cylindre est à l'équilibre avec la pression extérieure en tout point de la transformation:  $P = P_{\text{ext}}$



## ❖ Cas #2: il existe des forces mécaniques F autres que les forces de pression

- Dans le cas général : il n'existe pas de relation entre P et  $P_{\text{ext}}$
- Transformation quasi-statique : la pression dans le cylindre est à l'équilibre avec la pression extérieure en tout point de la transformation:  $P = P_{\text{ext}} + \frac{F}{S}$
- Le travail élémentaire est:  $\delta W = -\left(P_{\text{ext}} + \frac{F}{S}\right) \cdot dV$

53

## Travail (W)

## ❖ Généralisation de l'expression du travail élémentaire

- des forces de différentes natures peuvent s'appliquer sur un système
- ces forces peuvent entraîner des échanges d'énergie sous forme de travail
  - travail d'origine électrique (ex: résistance, condensateur)

$$\delta W = \Phi \cdot dq$$

- travail d'origine magnétique (ex: induction magnétique)

$$\delta W = B \cdot dm$$

- travail d'une force avec modification de longueur (ex: fil métallique)

$$\delta W = F \cdot dl$$

! variation de longueur  $\neq$  déplacement élémentaire !

54

## Travail (W)

## ❖ Généralisation de l'expression du travail élémentaire

- L'expression générale du travail élémentaire est donné par le produit de la variable intensive par la variation infinitésimale de la variable extensive conjuguée

$$\delta W = X \cdot dY$$

variable intensive
variable extensive conjuguée

55

## Chaleur (Q)

- ❖ Il s'agit d'une forme **désordonnée** d'échange d'énergie.
- ❖ Du point de vue microscopique, un échange de chaleur correspond à un changement du degré d'agitation des molécules du système.
- ❖ la **CHALEUR** correspond en thermodynamique:
  - à la quantité d'énergie qui passe d'un système à un autre sous l'effet d'une DIFFERENCE DE TEMPÉRATURE
  - à la quantité d'énergie qui passe d'un système à un autre lors d'un CHANGEMENT D'ETAT
- ❖ Tout comme le travail, un système peut céder ou recevoir de la chaleur, mais pas en posséder
- ❖ Q n'est pas une fonction d'état, l'échange élémentaire de chaleur est noté  $\delta Q$  ( $\neq$  DTE)

56

## Chaleur (Q) - convention

## ❖ Par convention:

- $\delta Q > 0$  si le système reçoit de la chaleur
- $\delta Q < 0$  si le système cède de la chaleur

## ❖ L'unité SI de la quantité de chaleur échangée est le Joule (J)

- On utilise parfois avec la calorie (cal.): 1 cal. = 4.18 J
- 1 calorie est l'énergie nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau de 14.5°C à 15.5°C à la pression de 1 bar.

## ❖ ordres de grandeur :

- on chauffe 1 kg d'eau de 20°C à 100°C sous 1 bar:  $Q = 80 \text{ kcal} = + 334,4 \text{ kJ}$
- on transforme 1 kg d'eau liquide en vapeur à 100°C sous 1 bar:  $Q = + 2\,255 \text{ kJ}$
- $Q = m \cdot L_v$  avec  $L_v$ : chaleur latente de vaporisation de l'eau = 2255 kJ/kg)

57

## Chaleur (Q)

## ❖ Confusions entre Q et T: dans la vie courante, ce que l'on perçoit est la chaleur et non la température !

## ❖ Exemples:

- morceau de bois, morceau de métal à la même température
- main chaude, main froide dans une bassine d'eau tiède
- « sensation de froid » lorsqu'il y a du vent...
- ajout d'un corps chaud dans un mélange eau / glace ...

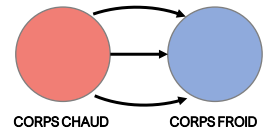
58

## Chaleur (Q) - Les transferts de chaleur

- ❖ un transfert de chaleur (transfert thermique) s'effectue du corps chaud vers le corps froid si il y a CONTACT

## THERMIQUE

- ❖ Le contact thermique ne nécessite pas forcément de contact physique.



- ❖ Les transferts de chaleur (transferts thermiques) s'effectuent selon trois modes:
  - CONDUCTION: transfert thermique par contact physique (solides).
  - CONVECTION: liée à un déplacement de matière / utilisée dans les convecteurs électriques par déplacement de l'air.
  - RAYONNEMENT: rayonnement solaire qui chauffe la terre.

59

## Chaleur (Q)

- ❖ La chaleur reçue par un système peut être reliée à la variation des paramètres d'état du système par des relations faisant intervenir des **coefficients calorimétriques**.
- ❖ ex: Lors d'une transformation infinitésimale modifiant la température du système de  $dT$ , la chaleur échangée est:
  - $\delta Q = C_V dT$  si la transformation s'effectue à volume constant
  - $\delta Q = C_P dT$  si la transformation s'effectue à pression constante
- ❖  $C_V$  et  $C_P$  sont les capacités thermiques isochore et isobare et sont exprimées en  $J.K^{-1}$ . On rencontre souvent leur équivalent massique ( $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ) ou molaire ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ).

60

## Chaleur (Q)

## ❖ Capacité thermique des phases condensées (liquide et solide):

- La différence entre la capacité thermique isobare  $C_p$  et la capacité thermique isochore  $C_v$  est liée au travail qui doit être fourni pour dilater le corps en présence d'une pression externe.
- La différence entre  $C_p$  et  $C_v$  est importante pour les gaz
- La différence entre  $C_p$  et  $C_v$  est souvent négligeable pour les phases condensées (liquides ou solides) car peu compressibles et peu dilatables.
- Pour les phases condensées, on peut faire l'approximation :  $C_p \sim C_v = C$

61

## Chaleur (Q) - Exemple d'application

❖ Un objet indéformable est mis en contact avec un thermostat parfait à la température  $T_H = 400$  K. La température initiale de l'objet est de  $T_i = 300$  K.

- Quelle est la température finale de l'objet  $T_F$  ?
- La capacité calorifique de l'objet est constante et vaut  $C = 1000$  J.K<sup>-1</sup>. Quelle est la quantité de chaleur reçue par l'objet ?

## ❖ Correction:

- La température finale de l'objet est celle du thermostat puisque le thermostat est parfait et que l'objet et le thermostat sont en contact thermique.  $T_F = T_H = 400$  K.
- on écrit  $\delta Q = C.dT$  (pour un solide,  $C_p \sim C_v = C$ ) donc  $Q = C \cdot \Delta T = 1000 \cdot 100 = + 10^5$  J

62

## Chaleur (Q) - calorimétrie

## ❖ Application:

- soit un système thermodynamique qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur (ni travail, ni chaleur). Sa paroi est indéformable et adiabatique.
- Si  $P$ =constante et si  $m$  et  $C_{p,m}$  (massique) sont constants sur le chemin de transformation on a:

$$Q = \int_{\text{Chemin}} \delta Q = m \cdot C_{p,m} \cdot \Delta T$$

- La quantité de chaleur échangée est alors proportionnelle à la variation de la variable d'état  $T$ .

63

## Chaleur (Q) - Coefficients calorimétriques

- ❖ de façon générale, les expressions précédentes sont exprimées en fonction de coefficients calorimétriques généralisés.

- $\delta Q = C_v \cdot dT + l \cdot dV$  avec  $l$ : chaleur de dilatation isotherme
- $\delta Q = C_p \cdot dT + h \cdot dP$  avec  $h$ : chaleur de compression isotherme
- $\delta Q = \mu \cdot dV + \lambda \cdot dP$  avec  $\lambda$ : chaleur de dilatation à pression constante et  $\mu$ : chaleur d'augmentation de pression à volume constant

64

## Chaleur (Q) - Coefficients calorimétriques

- ❖ On a  $\delta Q = C_V dT + l dV$  or  $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$ 
  - En remplaçant:  $\delta Q = \left(C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right) dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$
  - La seconde relation donne  $\delta Q = C_P dT + h dP$  et puisque  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 1 / \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$
  - On obtient finalement que  $l = (C_V - C_P) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$
- ❖ La même méthodologie permet de montrer que  $h = -(C_P - C_V) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$
- ❖ Et que  $\lambda = C_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$  et  $\mu = C_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$

65

## Chaleur (Q) - Coefficients calorimétriques pour un gaz parfait

- ❖ L'équation d'état d'une mole de gaz parfait est  $PV = RT$ . On a:

$$l = (C_V - C_P) \cdot \frac{P}{R} \qquad h = -(C_P - C_V) \cdot \frac{V}{R} \qquad \lambda = C_V \cdot \frac{V}{R} \qquad \mu = C_P \cdot \frac{P}{R}$$

- ❖ En utilisant la relation de Mayer:  $C_P - C_V = R$
- ❖ et en définissant  $\gamma = C_P / C_V$
- ❖ on a finalement:

$$l = P \qquad h = -V \qquad \lambda = C_V \cdot \frac{V}{R} \qquad \mu = C_P \cdot \frac{P}{R}$$

66

## Chaleur (Q) - Coefficients calorimétriques pour un gaz parfait

- ❖ Pour un gaz parfait monoatomique,  $C_p$  et  $C_v$  sont indépendants de  $T$ .
- ❖ Pour un gaz parfait polyatomique,  $C_p$  et  $C_v$  dépendent fortement de  $T$  en raison des mouvements vibratoires au sein d'une molécule polyatomique.
- ❖ Soit  $\nu$  un paramètre traduisant le degré de liberté de l'atome ou la molécule.
- ❖  $C_p$  et  $C_v$  et  $\gamma$  sont donnés en fonction de  $\nu$  par les relations :

$$C_p = \frac{\nu+2}{2} \cdot R \qquad C_v = \frac{\nu}{2} \cdot R \qquad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\nu+2}{\nu}$$

- Gaz parfait monoatomique  $\nu = 3$
- Gaz parfait polyatomique  $\nu = 5$

67

## Chaleur (Q) – Chaleur latente

- ❖ Lorsque, dans un système, l'apport d'une quantité de chaleur produit un **changement de phase**, les relations précédentes doivent être complétées. Il faut tenir compte de la quantité de chaleur absorbée ou rejetée lors du changement de phase.
- ❖ Pour une unité de masse cette chaleur est la **chaleur latente**.
- ❖ à pression constante, la chaleur latente massique de transformation de phase (fusion, sublimation, vaporisation)  $L_m$  (J.kg<sup>-1</sup>) est telle que:

$$\delta Q = L_m \cdot dm$$

68

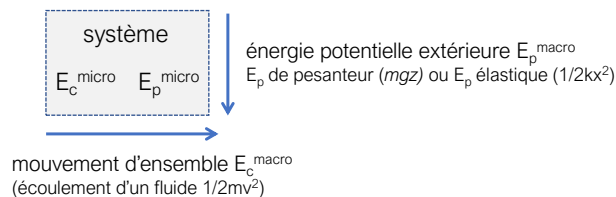
PARTIE 4: CONSERVATION DE L'ÉNERGIE – LE 1<sup>ER</sup> PRINCIPE

- ❖ FORMES D'ÉNERGIE
- ❖ ENONCÉ
- ❖ CONSÉQUENCES
- ❖ AUTRES FONCTIONS D'ÉTAT: L'ENTHALPIE
- ❖ TRANSFORMATIONS PARTICULIÈRES
- ❖ EQUIVALENCE CHALEUR - TRAVAIL

PARTIE N°4: CONSERVATION DE L'ÉNERGIE – LE 1<sup>ER</sup> PRINCIPE

## Formes d'énergie

- ❖ En thermodynamique classique on s'intéresse à une description *macroscopique* des systèmes.
- ❖ Un système est constitué d'un *grand nombre* de particules (ex: molécules de gaz).



- ❖ L'énergie TOTALE est définie par:

$$E = E_c^{micro} + E_p^{micro} + E_c^{macro} + E_p^{macro}$$

- ❖ On définit l'ENERGIE INTERNE comme la somme des énergies cinétiques et potentielles microscopiques, des particules qui le constituent :

$$U = E_c^{micro} + E_p^{micro}$$

- ❖ U est une **FONCTION D'ÉTAT** liée à l'agitation moléculaire.

## Premier principe: énoncé

- ❖ Le premier principe de la thermodynamique est un principe de CONSERVATION.
- ❖ Énoncé n°1:

Quand deux systèmes A et B sont en interaction et isolés du reste de l'Univers (milieu extérieur), la

SOMME DES ÉNERGIES de l'ensemble des deux systèmes reste CONSTANTE.

$$\Delta E(A) - \Delta E(B) = 0$$

71

## Premier principe: énoncé

- ❖ Soient:
  - $W_{BA}$  le travail fourni par B à A
  - $Q_{BA}$  la chaleur fournie par B à A
 alors :

$$\Delta E(A) = W_{BA} + Q_{BA}$$

or,  $\Delta E(A) = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U(A)$

- ❖ Si la transformation laisse inchangées l'énergie cinétique et potentielle du système (ce qui est le cas lors de la plupart des transformations vues en thermodynamique), alors:

$$\Delta U(A) = W_{BA} + Q_{BA}$$

72

## Premier principe: énoncé

## ❖ Énoncé #2

- Soit un système S, séparé du milieu extérieur (ME), pour une transformation infinitésimale, on a:

$$dU(S) = \delta W + \delta Q$$

- $\delta Q$  est la chaleur échangée du milieu extérieur vers S
- $\delta W$  est le travail fourni à S par le milieu extérieur

73

## L'énergie interne U

- ❖ L'énergie interne U est une fonction d'état, il s'agit d'une propriété du système.
- ❖ à un système, caractérisé par des variables d'état définies, ne correspond une seule valeur de U.
- ❖ Elle est définie à une constante près. On ne peut donc pas mesurer U dans un système, on n'est sensible qu'aux variations de U lors d'une transformation du système ( $dU, \Delta U$ )
- ❖  $dU$  est une différentielle totale exacte
- ❖  $\int_{\text{état équilibre 1}}^{\text{état équilibre 2}} dU$  ne dépend pas du chemin suivi

74

## L'énergie interne U

- ❖ L'expérience montre que, pour un CYCLE:

$$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{2 \rightarrow 1} = 0$$

- ❖ Pour le cycle 1 (a+b):

$$W_a + Q_a + W_b + Q_b = 0$$

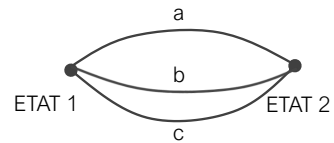
- ❖ Pour le cycle 2 (a+c):

$$W_a + Q_a + W_c + Q_c = 0$$

- ❖ En soustrayant les deux:

$$W_b + Q_b = \int_{\text{chemin } b} dU = W_c + Q_c = \int_{\text{chemin } c} dU$$

- ❖ Alors  $\int_{\text{état équilibre 1}}^{\text{état équilibre 2}} dU$  ne dépend pas du chemin suivi

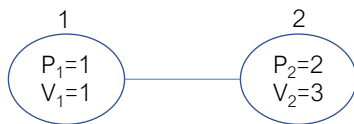


75

## L'énergie interne U

- ❖ Pour pouvoir calculer W, Q et ΔU, on utilisera souvent des chemins particuliers plus simples à un système.

- ❖ Exemple: soit un gaz parfait monoatomique, on considère la transformation 1→2.



$$\begin{aligned} \delta Q &= \mu dV + \lambda dP = \frac{5}{2} P dV + \frac{3}{2} V dP \\ \delta W &= -P dV \end{aligned}$$

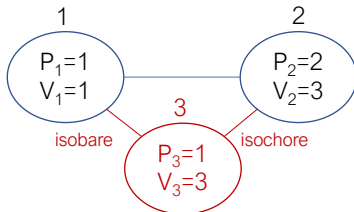
- ❖ En appliquant le 1<sup>er</sup> principe:  $dU = \frac{3}{2} V dP + \frac{3}{2} P dV \Rightarrow U = \frac{3}{2} PV + \text{constante}$
- ❖ ΔU ne dépend pas du chemin suivi, il ne dépend que des états initial et final:

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} dU = U(2) - U(1) = \left[ \frac{3}{2} PV \right]_2 + \text{constante} - \left[ \frac{3}{2} PV \right]_1 - \text{constante} = \frac{15}{2}$$

76

## Conséquences

- ❖ comment calculer  $W$  et  $Q$  ? à priori, le calcul n'est possible que si on connaît la relation  $P(V)$ . Parfois, le calcul est possible mais mathématiquement complexe. On préfère utiliser un état intermédiaire 3:



- ❖ De 1→3, la transformation est isobare donc :  $\delta W = -PdV \rightarrow W = -2 J$  et  $\delta Q = \frac{5}{2}PdV \rightarrow Q = 5 J$  donc  $\Delta U_{1\rightarrow3} = W + Q = 3 J$
- ❖ De 3→2, la transformation est isochore donc  $\delta W = 0$  et  $\delta Q = \frac{3}{2}VdP \rightarrow Q = \frac{9}{2} = \Delta U_{3\rightarrow2}$
- ❖ On retrouve bien  $\Delta U_{1\rightarrow2} = \Delta U_{1\rightarrow3} + \Delta U_{3\rightarrow2}$

77

## Autres fonctions d'état: l'enthalpie

- ❖ L'enthalpie  $H$  est définie par  $H = U + PV$
- ❖ Au même titre que  $U$ , l'enthalpie  $H$  est une **fonction d'état**,  $H$  est souvent utilisée pour l'étude de transformations particulières. Par exemple, système fluide ( $P, V, T$ ) à  $P = \text{constante}$

$$dH = dU + d(PV) = \delta W + \delta Q + PdV + VdP$$

- ❖ Si seules les **forces de pression** sont à prendre en compte dans l'expression du travail, alors:

$$dH = \delta Q + VdP$$

78

## Transformations particulières

Dans le cas de transformations quasi-statiques:

❖ **SYSTÈME ISOLÉ** (pas d'échange de travail ni de chaleur avec le ME):

$$\delta Q = 0 ; \delta W = 0 \text{ donc } dU = 0$$

$$Q = 0 ; W = 0 \text{ donc } \Delta U = 0 \text{ (vrai quelque soit la transformation)}$$

❖ **TRANSFORMATION ADIABATIQUE** (pas d'échange de chaleur avec le ME)

$$\delta Q = 0 \text{ donc } dU = \delta W$$

$$Q = 0 \text{ donc } \Delta U = W$$

❖ **CYCLE** (l'état initial et l'état final sont confondus)

$$\Delta U = 0 \text{ donc } W + Q = 0$$

Mais  $\delta Q \neq 0$  et  $\delta W \neq 0$  le long du chemin de transformation !

79

## Transformations particulières

Dans le cas d'un système fluide (P,V,T), si seul le travail **des forces de pression est à prendre en compte**:

❖ Transformation **ISOCHORE**  $dV = 0$

$$\delta W = -PdV = 0 \text{ et } \delta Q = C_V dT + IdV = C_V dT$$

$$\text{Donc } dU = C_V dT \text{ (ou } n.C_V dT \text{ ou } m.C_V dT)$$

❖ La quantité de chaleur reçue par le système est égale à la variation de son énergie interne.

❖ si  $C_V$  est constante le long du chemin d'intégration:

$$\Delta U = \int dU = \int_{T_{initiale}}^{T_{finale}} C_V dt = C_V \cdot \Delta T$$

80

## Transformations particulières

Dans le cas d'un système fluide (P,V,T), si seul le travail **des forces de pression est à prendre en compte**:

- ❖ Transformation **ISOBARE** (dP = 0)

$$\delta W = -PdV \text{ et } \delta Q = C_p dT + h dP = C_p dT$$

$$\text{Donc } dU = C_p dT - PdV$$

- ❖ En utilisant l'enthalpie H

$$dH = \delta Q + V dP = C_p dT$$

- ❖ si  $C_p$  est constante le long du chemin d'intégration:

$$\Delta H = \int dH = \int_{T_{initiale}}^{T_{finale}} C_p dt = C_p \cdot \Delta T$$

81

## Transformations particulières

- ❖ Cas des gaz parfaits (n moles) en considérant une transformation quasi-statique (lois de Joule):

$$PV = nRT$$

$$\delta W = -PdV$$

$$\text{et } \delta Q = n \cdot C_v dT + PdV = n \cdot C_p dT - V dP$$

$$dU = \delta W + \delta Q = n \cdot C_v dT$$

$$dH = dU + d(PV) = n \cdot C_p dT$$

- ❖ U et H ne dépendent que de la température, ce résultat est valable quelque soit la transformation pour un GP.

- ❖ Transformation quasi-statique **ISOTHERME** d'un gaz parfait (dT = 0):

$$dU = 0 \text{ donc } \delta W = -\delta Q$$

$$W = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} \delta W = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} -PdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -Q$$

82

## Transformations particulières

**A retenir:**

Lors d'une transformation quasi-statique (réversible), l'équation d'état peut s'appliquer à tout moment. Ainsi, lors de l'intégration du travail ou de la chaleur infinitésimaux le long du chemin de transformation de l'état initial vers l'état final, chaque variable d'état et chaque différentielle de variable d'état peuvent s'exprimer en fonction des deux autres.

83

## Transformations particulières

- ❖ Transformation **IRREVERSIBLE** d'un gaz parfait (n moles) :

$$dU = 0 \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ loi de Joule) donc } \delta W^{\text{irr}} = -\delta Q^{\text{irr}}$$

$$W^{\text{irr}} = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ext}} \cdot (V_2 - V_1) = -Q^{\text{irr}}$$

- ❖ Transformation **ADIABATIQUE REVERSIBLE** d'un gaz parfait (n moles) :

$$\delta Q = 0 \text{ donc } dU = \delta W = -nRT \cdot \frac{dV}{V} \text{ (réversible) ainsi que } dU = nC_V dT \text{ (gaz parfait)}$$

$$\text{Donc } \frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \text{ soit } \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

84

## Transformations particulières

- ❖ En intégrant, on a :

$$\ln(T) + (\gamma - 1)\ln(V) = \text{constante} \text{ d'où } \ln(T) + \ln(V^{\gamma-1}) = \text{constante} \text{ donc } T \cdot V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

- ❖ De plus, en utilisant l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$P \cdot V^\gamma = \text{cste} \quad T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = \text{cste} \quad T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cste}$$

- ❖ Ces relations sont appelées les **Relations de Laplace**.
- ❖ Elles ne sont valables que pour la transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.

85

## Exemple: compression adiabatique

- ❖ On considère un système formé d'un litre d'azote, considéré comme un gaz parfait diatomique. Le gaz est enfermé dans un cylindre parfaitement isolé thermiquement et fermé par un piston mobile sans frottement.
- ❖ Le gaz est initialement à  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  et l'équilibre mécanique avec la pression extérieure impose  $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ .
  - On augmente progressivement la pression en poussant le piston jusqu'à  $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Quelle la température finale  $T_{F1}$  du gaz ?
  - En déposant une masse sur le piston, on applique brutalement sur le gaz une pression de  $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Quelle la température finale  $T_{F2}$  du gaz ?

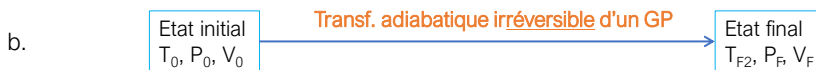
86

## Exemple: compression adiabatique



On applique la relation de Laplace entre l'état initial et l'état final:

$$T_0^\gamma \cdot P_0^{1-\gamma} = T_{F1}^\gamma \cdot P_F^{1-\gamma} \Rightarrow T_{F1} = \frac{T_0}{2^{(1-\gamma)/\gamma}} = 357,5 \text{ K}$$



- On applique le 1<sup>er</sup> principe:  $\Delta U_{0 \rightarrow F} = Q_{0 \rightarrow F}^{\text{irr}} + W_{0 \rightarrow F}^{\text{irr}} = W_{0 \rightarrow F}^{\text{irr}} = -P_{\text{ext}}(V_F - V_0) = -P_F(V_F - V_0)$
- De plus, comme c'est un gaz parfait  $\Delta U_{0 \rightarrow F} = n.C_v \Delta T = n.C_v (T_{F2} - T_0)$
- D'où  $nC_v(T_{F2} - T_0) = -2P_0(V_F - V_0) = -2P_0nR \left( \frac{T_{F2}}{2P_0} - \frac{T_0}{P_0} \right)$ , finalement  $T_{F2} = 377 \text{ K}$

87

## Equivalence Travail - Chaleur

- ❖ Le premier principe laisse penser que le travail et la chaleur sont équivalents:
  - même unité (J)
  - pour un cycle :  $dU_{\text{cycle}} = 0$  donc  $\delta W = -\delta Q$
  - Et de façon générale:  $dU = \delta W + \delta Q$
- ❖ Mais l'étude des machines thermiques montre que ces deux types de transferts ne sont pas totalement équivalents : **la conversion intégrale de l'un en l'autre n'est pas toujours possible !**
- ❖ Par exemple, un vélo d'appartement converti le travail mécanique du cycliste en chaleur. Elle-même dissipée vers le milieu extérieur par l'intermédiaire du frein sur la roue.
  - Le travail peut être entièrement converti en chaleur
  - Mais le processus inverse où le frein prélève de la chaleur au milieu extérieur puis restitue cette chaleur sous forme de travail en faisant tourner le pédalier ne s'observe jamais.

88

## PARTIE 5 – LE SECOND PRINCIPE ET L'ENTROPIE

- ❖ ENONCÉS
- ❖ CAUSES D'IRRÉVERSIBILITÉS
- ❖ ENTROPIE DE L'UNIVERS
- ❖ RELATION DIFFÉRENTIELLE
- ❖ TRANSFORMATIONS PARTICULIÈRES
- ❖ CALCULS D'ENTROPIE
- ❖ ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT
- ❖ ANNEXE : DÉMONSTRATION DE LA RELATION DE MAYER

### PARTIE N°5: LE SECOND PRINCIPE ET L'ENTROPIE

#### Spontanéité et Irréversibilité

- ❖ Le second principe a été formulé pour lever certaines ambiguïtés:
  - eau froide + eau chaude  $\Rightarrow$  eau tiède
  - sucre + eau  $\Rightarrow$  eau sucrée
  - eau + glaçons  $\Rightarrow$  eau froide
  - vase  $\Rightarrow$  vase cassé (morceaux)
- ❖ Et déterminer une « **flèche du temps** »: le principe qui énonce qu'il existe une direction privilégiée selon laquelle se déroule une transformation est fondé par l'observation **d'IRRÉVERSIBILITÉS MACROSCOPIQUES**.  
Ainsi, le « résultat » (l'état final) est toujours:
  - moins organisé
  - moins structuré
  - plus uniformeque l'état initial.
- ❖ Le fait que le temps « s'écoule » selon une direction est directement lié à un principe général de la physique: la **causalité**.

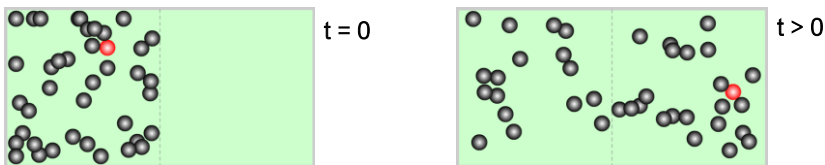
## Spontanéité et Irréversibilité

## ❖ Paradoxe ?

« Pourquoi observe-t-on une réversibilité à l'échelle macroscopique alors que les équations à l'échelle microscopique sont invariantes par rapport au temps ? »

## ❖ L'irréversibilité est d'origine STATISTIQUE.

- ❖ On considère une boîte, remplie de particules représentant un gaz. A l'état initial, seul le compartiment de gauche est rempli. Pour  $t > 0$ , on observe un remplissage progressif de la boîte jusqu'à un état global homogène.



- ❖ Les particules peuvent-elles revenir toutes dans le compartiment de gauche ?

91

## Spontanéité et Irréversibilité

- ❖ Tous les états, y compris l'état initial (toutes les particules à gauche), sont mécaniquement équiprobables !!
- ❖ MAIS le NOMBRE D'ÉTATS microscopiques correspondant à l'état initial est **considérablement plus faible** que le nombre d'états correspondant à l'état d'équilibre observé à temps long.
- ❖ En considérant 40 particules, l'évènement « toutes les particules reviennent dans le compartiment de gauche » intervient 1 fois sur  $2^{40}$  !
- ❖ En observant une vue différente (1 état) toutes les secondes, cet évènement se produit tous les 30 000 ans !

92

## Décrire l'irréversibilité: la fonction d'état Entropie

- ❖ Il est nécessaire d'introduire une quantité qui rende compte de l'irréversibilité dans l'évolution d'un système. Cette grandeur est l'ENTROPIE, notée S.
- ❖ En physique statistique, l'entropie est définie comme étant proportionnelle au logarithme du nombre d'états (appelés micro-états) correspondant à un état donné du système:

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega)$$

Constante de Boltzmann  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

- ❖ Dans l'exemple précédent,  $\Omega_{\text{final}} \gg \Omega_{\text{initial}}$  donc l'entropie S a augmenté au cours du temps.

93

## Propriétés thermodynamiques de l'Entropie

- ❖ Propriétés de l'entropie S:
  - S est une fonction d'état extensive
  - L'entropie d'un système est la somme de l'entropie de ses parties

$$S^W = S_\alpha + S_\beta + \dots$$

- ❖ L'entropie d'un système ISOLÉ ne peut qu'augmenter au cours du temps

$$dS^W \geq 0$$

- ❖ L'équilibre d'un système lors d'une transformation est atteint quand **S est maximum**.

94

## Second principe : énoncés

## ❖ Le second principe: énoncé n°1 (axiomatique)

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée entropie  $S$  qui vérifie pour toute transformation entre deux dates successives  $t_1$  et  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ):

$$\Delta S = S^{\text{échange}} + S^{\text{créé}}$$

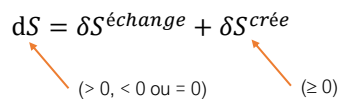
- Avec  $S^{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$
- Et  $S^{\text{créé}} \geq 0$
- Si la transformation est réversible  $S^{\text{créé}} = 0$

95

## Second principe : énoncés

## ❖ Pour une variation infinitésimale:

$$dS = \delta S^{\text{échange}} + \delta S^{\text{créé}}$$



- $\delta S^{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ : variation élémentaire d'entropie due aux échanges de chaleur avec l'environnement.
- $\delta S^{\text{créé}} \geq 0$ : production élémentaire d'entropie. A le même signe que  $dt \rightarrow$  traduit la « flèche du temps ».
- $\delta S^{\text{créé}} = 0$  si la transformation se fait le long d'un chemin réversible.

96

## Second principe : énoncés

- ❖ Second principe - énoncés historiques:
  - **S. CARNOT (1824):** La chaleur ne peut être apportée à une température, puis convertie en travail sans aucune autre modification dans le système ou son environnement.
  - **R. CLAUSIUS (1850):** La chaleur ne peut pas passer spontanément d'un corps froid à un corps chaud.
  - **W. THOMSON (Lord Kelvin) (1851):** Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'une transformation, que recevoir du travail et fournir de la chaleur.
- ❖ R. CLAUSIUS introduit le nom « entropie » en 1865.

97

## Causes d'irréversibilités

- ❖ La création d'entropie au cours d'une transformation est d'autant plus grande que cette transformation est loin du cas limite de la « transformation réversible ».
- ❖ L'évaluation de  $\delta S^{\text{créée}}$  est un moyen d'évaluer l'irréversibilité d'une transformation.
- ❖ Les causes d'irréversibilités peuvent être:
  - **MÉCANIQUES:** frottements, liquide visqueux en mouvement, détente rapide d'un gaz, explosion, ...
  - **THERMIQUES:** conduction, rayonnement.
  - **CHIMIQUES:** réaction, modification des phases du système
  - **ÉLECTRIQUES:** passage d'un courant dans une résistance, condensateur, ...
- ❖ Plus l'irréversibilité d'une transformation est grande:
  - Plus le travail à fournir pour effectuer cette transformation est important.
  - Plus le travail récupérable sous forme UTILE est faible.

98

## Entropie de l'Univers

- ❖ UNIVERS = SYSTÈME + MILIEU EXTÉRIEUR. S est une fonction d'état extensive:

$$dS_{univers} = dS_{système} + dS_{ME}$$

$$dS_{univers} = \delta S_{système}^{échange} + \delta S_{système}^{créé} + \delta S_{ME}^{échange} \delta S_{ME}^{créé}$$

- ❖ Or  $\delta Q_{système} = -\delta Q_{ME}$  donc on a:  $\delta S_{système}^{échange} = -\delta S_{ME}^{échange}$

- ❖ En remplaçant:

$$dS_{univers} = \delta S_{système}^{créé} + \delta S_{ME}^{créé} \geq 0$$

⇒ Au cours du temps, l'entropie de l'univers de peut qu'augmenter.

99

## Relation différentielle

- ❖ Pour un système à trois variables d'état (P,V,T) et une phase, le 1<sup>er</sup> principe s'écrit:

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

- ❖ Le long d'un chemin réversible:

$$dU = \delta Q^{rev} + \delta W^{rev} = TdS - PdV$$

- Pour un système fluide où seules les forces de pression travaillent.
- écriture toujours vraie, quelque soit le chemin (réversible ou non)
- **MAIS l'identification terme à terme n'est vraie que pour une transformation réversible !**

- ❖ Pour une transformation non réversible:

$$dU = TdS - PdV$$

- $\delta Q^{irr} \neq TdS$  car il existe un terme de création  $\delta S^{créé}$  non nul
- $\delta W^{irr} \neq -PdV$

$$dU = T_{ext} \cdot dS - T_{ext} \cdot \delta S^{créé} - P_{ext} \cdot dV \text{ (difficile à évaluer)}$$

100

## Entropie pour des transformations particulières

❖ Transformation **RÉVERSIBLE**:

$$\delta S^{crée} = 0 \text{ donc } dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$

❖ Transformation **ADIABATIQUE**: ( $\delta Q = 0$ )

$$dS = \delta S^{crée} \geq 0$$

❖ Transformation **ADIABATIQUE RÉVERSIBLE**:

$$\delta S^{crée} = 0 \text{ donc } dS = 0$$

❖ Transformation **RÉVERSIBLE ISOTHERME** (mis au contact avec un thermostat  $T_{ext}$ ):

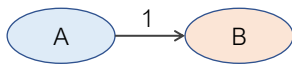
$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T_{ext}} \quad \text{ou} \quad \Delta S = \frac{Q^{rev}}{T_{ext}}$$

❖ **CYCLE**:

$$dS = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta S = 0$$

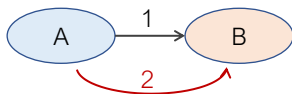
101

## Calculs d'entropie



❖ Pour une transformation réelle le long du chemin (1):

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_{\text{chemin 1}} \left( \frac{\delta Q^{irr}}{T_{ext}} + \delta S^{crée} \right) \Rightarrow \text{Le calcul est impossible}$$

❖ Pour une transformation réversible le long d'un chemin (2) (choisi le plus simple possible pour évaluer  $Q^{rev}$ ):

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_{\text{chemin 1}} \left( \frac{\delta Q^{irr}}{T_{ext}} + \delta S^{crée} \right) = \int_{\text{chemin 2}} \left( \frac{\delta Q^{rev}}{T} \right)$$

102

## Entropie d'un gaz parfait

- ❖ On considère  $n$  moles d'un **gaz parfait** subissant une transformation réversible, l'entropie s'écrit:

$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \frac{dU - \delta W^{rev}}{T}$$

- ❖ Si seules les forces de pression fournissent un travail:

$$\delta W^{rev} = -PdV \text{ et } dU = n \cdot C_v dT$$

- ❖ On a alors:

$$dS = \frac{n \cdot C_v dT + PdV}{T} = n \cdot C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

- ❖ En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits:

$$dS = n \cdot C_v \frac{dT}{T} + n \cdot R \frac{dV}{V}$$

- ❖ En intégrant membre à membre entre l'état initial ( $T_0, P_0, V_0$ ) et l'état final ( $T_F, P_F, V_F$ ):

$$\Delta S = n \cdot C_v \int_{T_0}^{T_F} \frac{dT}{T} + n \cdot R \int_{V_0}^{V_F} \frac{dV}{V} = n \cdot C_v \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T_0}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_F}{V_0}\right)$$

103

## Entropie d'un gaz parfait : détente de Joule / Gay-Lussac

- ❖ Détente adiabatique irréversible d'un gaz parfait dans le vide:



- ❖ Initialement, le compartiment A est rempli avec un gaz parfait à  $T_0$  et  $P_0$ . A  $t=0$ , on ouvre le robinet et le gaz se répand dans les deux compartiments A et B. Les parois sont adiabatiques.
  - Calculer  $W$ ,  $Q$  et  $\Delta U$  pendant la transformation et donner  $T_F$  et  $P_F$ .
  - Calculer  $\Delta S$  de deux façons distinctes.

104

## Entropie d'un gaz parfait : détente de Joule / Gay-Lussac

❖ Solution:

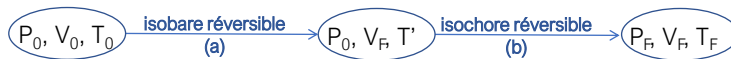


- Le système est constitué du gaz occupant les deux compartiments A + B. Les variables d'états sont évidemment P, V et T
- La transformation est adiabatique, on a donc  $\delta Q = 0$ .
- Les parois du système sont indéformables, il n'y a donc pas de travail mécanique échangé au cours de la transformation avec le ME ( $\delta W = 0$ ).
- D'où  $dU=0$  et  $\Delta U = 0 \rightarrow$  l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, alors  $\Delta T = 0$ , d'où  $T_F = T_0$ .
- A l'état initial :  $P_0 V_0 = nRT_0$  et à l'état final  $P_F V_F = nRT_F = P_F \cdot 2V_0 = nRT_0 \Rightarrow P_F = P_0/2$

105

## Entropie d'un gaz parfait : détente de Joule / Gay-Lussac

❖ On imagine deux transformations réversibles pour relier l'état initial et l'état final:



- Pour la transformation (a):

$$dS_a = \frac{\delta Q^{rev}}{T} \Rightarrow \delta Q^{rev} = nC_p dT - VdP = nC_p dT \Rightarrow \Delta S_a = nC_p \int_{T_0}^{T'} \frac{dT}{T} = nC_p \cdot \ln\left(\frac{T'}{T_0}\right)$$

- Pour la transformation (b):

$$dS_b = \frac{\delta Q^{rev}}{T} \Rightarrow \delta Q^{rev} = nC_v dT + PdV = nC_v dT \Rightarrow \Delta S_b = nC_v \int_{T'}^{T_F} \frac{dT}{T} = nC_v \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T'}\right)$$

- La température  $T'$  à l'état intermédiaire s'écrit  $P_0 V_F = nRT' \rightarrow 2P_0 V_0 = nRT' \rightarrow T' = 2T_0$
- L'entropie totale de la transformation:

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = n \cdot \left[ C_p \cdot \ln\left(\frac{T'}{T_0}\right) + C_v \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T'}\right) \right] = n \cdot [C_p \cdot \ln(2) - C_v \cdot \ln(2)] = nR \cdot \ln(2)$$

106

## Entropie d'un gaz parfait : détente de Joule / Gay-Lussac

- ❖ Seconde solution, puisque  $T_0 = T_F$ , on imagine une transformation isotherme réversible pour passer de l'état initial à l'état final:



- On a alors:

$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T_0} \Rightarrow \delta Q^{rev} = nC_p dT - VdP = -VdP = -nRT_0 \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = -nR \int_{P_0}^{P_F} \frac{dP}{P} = nR \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P_F}\right) = nR \cdot \ln(2)$$

107

## Entropie d'un gaz parfait : détente de Joule / Gay-Lussac

- ❖ Remarque:

La détente de Joule / Gay Lussac (ou détente de Joule) n'est accompagnée d'aucune variation de température.

Il s'agit du cas appliqué à la détente adiabatique d'un gaz parfait. Pour un gaz réel, une détente adiabatique

s'accompagne (presque) toujours d'une baisse de température, c'est l'effet Joule-Thomson.

C'est sur cet effet que sont basés certains procédés de réfrigération ou de liquéfaction des gaz [procédé Linde-Hampson (1895)].

108

## Démonstration de la relation de Mayer d'un gaz parfait

❖ Pour un système fluide à trois variables (P, V, T) et une transformation réversible:

○ Le 1<sup>er</sup> principe s'écrit:  $dU = \delta Q^{\text{rev}} + \delta W^{\text{rev}} = C_V dT + l dV - P dV = C_V dT + (l - P) dV$

○ Le second principe s'écrit:  $dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} dV$

❖ Comme dU et dS sont des différentielles totales exactes:

○  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(l-P)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

○  $\left(\frac{\partial(C_V/T)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(l/T)}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T^2}$

❖ En combinant ces deux dernières équations:

○  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

109

## Démonstration de la relation de Mayer d'un gaz parfait

❖ Or on sait que:

○  $l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \Rightarrow C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}$

❖ Pour 1 mole de gaz parfait:  $PV = RT$

○  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$  et  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P}{R}$  donc  $C_P - C_V = \frac{RT}{V} \cdot \frac{R}{P}$  d'où  $C_P - C_V = R$

110