

# **THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE**

**Chapitre 1: Systèmes Thermodynamiques**

**Chapitre 2: Echanges d'énergie dans les  
Processus thermodynamiques**

**Chapitre 3: Premier Principe**

**Chapitre 4: Deuxième Principe**

# Chapitre 1

## DÉFINITIONS & SYSTÈMES

### THERMODYNAMIQUES

**1 – Définitions**

**2 - Gaz Parfaits**

**3 - Fluides réels**

**4 – Phases condensées**

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## LA THERMODYNAMIQUE

- ✓ **La thermodynamique** est la branche de la physique qui étudie les échanges d'énergie entre un corps et son milieu extérieur.
- ✓ Elle étudie les lois de transformation c'est à dire les variations d'énergie d'un système quelque soit la forme d'énergie mise en jeu (énergie mécanique, thermique, électrique, chimique...).

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## LA THERMODYNAMIQUE

Deux approches de la Thermodynamique sont possibles:

- **Une approche microscopique** à partir des lois physiques usuelles appliquées aux particules qui composent le système

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## LA THERMODYNAMIQUE

- **Une approche macroscopique**, le comportement collectif des particules étant défini par quelques paramètres perceptibles à notre échelle (Pression, Température, ...)
- ✓ La thermodynamique classique (concernant notre étude) est l'étude des propriétés macroscopiques (P,V,T,...)

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## **LA THERMODYNAMIQUE**

- ✓ **Elle s'applique aux systèmes contenant suffisamment de particules pour que les fluctuations microscopiques puissent être négligées**

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## SYSTEME THERMODYNAMIQUE

✓ La thermodynamique examine uniquement les **échanges d'énergie** qui ont lieu entre **le système et le milieu extérieur**.  
On dit aussi que la thermodynamique est la science des douaniers.

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## SYSTEME THERMODYNAMIQUE

✓ **Un système thermodynamique** est un corps ou un ensemble de corps de masse déterminée ou plus généralement une portion de l'univers bien délimitée par une surface où se produisent des **échanges d'énergie** avec son **milieu extérieur**.

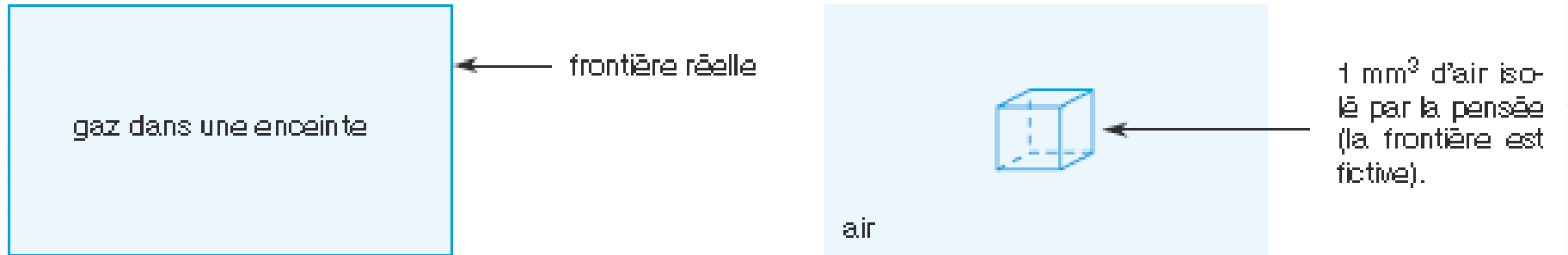
# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## **SYSTEME THERMODYNAMIQUE**

- ✓ **La surface fermée délimitant le système est appelée paroi ou enceinte**
- ✓ **Elle peut être matérielle ou fictive**
- ✓ **Elle est la frontière entre le Système et son environnement (milieu extérieur)**

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## SYSTEME THERMODYNAMIQUE



✓ Le système peut être homogène ou hétérogène

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## SYSTEME THERMODYNAMIQUE

- ✓ Le système peut être homogène ou hétérogène
  - **Homogène** si le système est constitué d'une seule phase
  - **Hétérogène** s'il se décompose en plusieurs phases

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## SYSTEME THERMODYNAMIQUE

### **Systeme homogène :**

un système est dit homogène s'il ne présente pas de surface de discontinuité (ex : un gaz). Dans le cas contraire, il est dit hétérogène (ex : équilibre-liquide-vapeur).

### **Systeme isolé :**

un système isolé est un système qui n'échange ni énergie, ni matière avec son milieu extérieur

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## SYSTEME THERMODYNAMIQUE

**mécaniquement isolé :**

ni échange de matière, ni échange d'énergie  
mécanique : le travail reçu est nul

**thermiquement isolé :**

ni échange de matière, ni échange d'énergie  
thermique : transfert de chaleur impossible

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## SYSTEME THERMODYNAMIQUE

### **Systeme fermé :**

**un système fermé est un système qui n'échange que l'énergie avec son milieu extérieur (un gaz enfermé dans un cylindre derrière un piston).**

**Systeme ouvert :** un système ouvert est un système qui échange de l'énergie et de la matière avec son milieu extérieur (fluide en écoulement).

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Un système est en équilibre thermodynamique si:

- **Équilibre mécanique** (Forces résultantes nulles )
- **Équilibre thermique** ( $T = \text{cte}$ )
- **Équilibre chimique** : la composition chimique du système ne varie pas (le potentiel chimique  $\mu = \text{cte}$ )

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

L'état d'un système est défini par les valeurs d'un certain nombre de grandeurs mesurables dites variables thermodynamiques ou **variables d'état** de nature macroscopique.

*Exemple de variables d'état* : le volume  $V$ , la température  $T$ , la pression  $P$  l'intensité  $I$ , la densité  $d$ , la viscosité  $\mu$ , etc....

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

### **Variable intensive**

C'est une variable qui ne dépend pas de l'étendue du système.

*Exemple* : la température  $T$ , la pression  $P$  au sein d'un gaz, le potentiel électrique

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

### **Variable extensive**

C'est une grandeur qui dépend de l'étendue du système

*Exemple* : le volume  $V$ , masse  $m$ , longueur  $l$ , etc.....

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

grandeur intensive	grandeurs extensive	produit (travail ou chaleur)
force $F$	longueur $l$	$F.l$
moment $M$	angle $\theta$	$M.\theta$
pression $P$	volume $V$	$P.V$
tension superficielle $\tau$	surface $S$	$\tau.S$
température $T$	entropie $S$	$T.S$
potentiel de gravité $gz$	masse $m$	$mgz$
potentiel électrique $U_e$	quantité d'électricité $q$	$q.U_e$

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

### Température absolue

On appelle température, une grandeur physique caractérisant le degré d'échauffement d'un corps.

Les différentes échelles sont:

- **Échelle Celsius** (échelle centésimale):

$$t_0 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}, t_b = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$$

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

- Échelle Farenheit:  $t_0 = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_b = 212 \text{ }^\circ\text{C}$
- Échelle Kelvin (température absolue)

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

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## GAZ PARFAIT

- **Le gaz parfait** est un modèle thermodynamique permettant de décrire le comportement des gaz réels à basse pression.
- **Les hypothèses** qui conditionnent le modèle du gaz parfait sont les suivantes :

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## GAZ PARFAIT

- Les molécules sont supposées ponctuelles : leurs dimensions sont négligeables devant les distances intermoléculaires ;
- Il n'y a pas d'interaction à distance entre les molécules, elles ont des collisions élastiques avec les parois (conservation de l'énergie cinétique avant et après le choc) ;
- La répartition spatiale de ces molécules est homogène et la distribution des vitesses est isotrope

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## GAZ PARFAITS

### **Définition:**

On appelle gaz parfait un ensemble de molécules sans interaction entre elles en dehors des chocs élastiques. Les molécules ne s'attirent ou ne se repoussent pas, elles ne font que se cogner les unes aux autres (choc élastique et interaction de courte durée).

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## GAZ PARFAITS

### **Pression :**

La pression est la force moyenne exercée par le gaz sur une unité de surface, elle est due aux chocs molécules-paroi.

De façon générale, la pression  $P(M)$  en un point  $M$  est définie par :

$$d\vec{F} = -P(M)d\vec{S} = -P(M)dS \cdot \vec{n}$$

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## GAZ PARFAITS

### **Pression cinétique :**

La pression est une grandeur liée à la cinétique (vitesse) et vaut:

$$P = (m.n^*.u^2)/3 \quad n^* = N / V$$

**La température cinétique** est le degré d'agitation des molécules, elle est une quantité  $T$  proportionnelle à l'énergie cinétique de translation moyenne d'un atome.

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## GAZ PARFAITS

**Energie interne U:**

**L'énergie interne** d'un système macroscopique est l'énergie mesurée dans le référentiel galiléen par rapport auquel il est au repos, sans interaction avec aucun champ extérieur.

$$U = E_c + E_p$$

- $E_c$  = Energie cinétique microscopique moyenne

- $E_p$  = Energie potentielle d'interaction

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## GAZ PARFAITS

**Energie interne  $U$  du Gaz parfait monoatomique:**

A l'équilibre thermodynamique, **l'énergie interne  $U$**  est l'énergie cinétique moyenne associée à chaque atome.

$$U = (3/2).N.k_B.T = (3/2).n.RT$$

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## **GAZ PARFAIT - EQUATION D'ETAT**

Le système thermodynamique le plus simple est décrit par 3 coordonnées mesurables (P, V, T). Ces 3 ne sont pas indépendantes, on exprime la relation entre celles-ci aux états d'équilibre sous la forme

$$f(P, V, T) = 0 \quad \text{Equation d'ETAT}$$

$$\mathbf{PV = n \cdot N_A \cdot k_B \cdot T = n \cdot R \cdot T}$$

$$R = 8,314 \text{ J/ mol.K}$$

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## - Mélange de gaz parfaits

Un mélange de gaz parfait est dit idéal quand toutes les particules (qu'elles soient identiques ou non) ne subissent que des chocs élastiques et aucune autre interaction.

$$n_{\text{totale}} = \sum_i n_i$$

**Qté de matière**

$$P_{\text{totale}} = \sum_i P_i$$

**Pression totale**

$$M_{\text{mélange}} = \frac{m_{\text{Totale}}}{n_{\text{Totale}}} = \sum_i x_i M_i$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{totale}}}$$

**Fraction molaire de i**

$$P_i = x_i P_{\text{totale}}$$

**Pression partielle de i**

**Masse molaire apparente**

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## GAZ REELS

**Définition** : Un gaz réel est un gaz pour lequel les énergies d'interaction des particules ne sont pas négligées vis à vis de l'énergie totale du système.

- **Forme Equation d'état des Gaz réels**

$$(P + \pi)(V - nb) = n R T \quad (\text{n moles})$$

**$\pi$**  : pression interne ou la surpression due aux interactions des particules.

**$b$**  : covolume c'est à dire le plus petit volume que peut occuper le gaz

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

Il existe d'autres variantes de cette équation générale ; les plus utilisées sont :

## - *L'équation de VAN DER WALLS*

$$\left( P + \frac{n^2 a}{v^2} \right) (v - nb) = nRT \quad (\text{pour } n \text{ moles})$$

## - *L'équation de Berthelot*

$$\left( P + \frac{n^2 a}{Tv^2} \right) (v - nb) = nRT \quad (\text{pour } n \text{ moles})$$

a, b, r des constantes qui dépendent de la nature du gaz.

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## COEFFICIENTS THERMOELASTIQUES

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

**Coefficient de dilatation isobare (1/K)**

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

**Coefficient de variation de pression isochoire (1/K)**

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

**Coefficient de compressibilité isotherme (1/Pa)**

# Définitions & Systèmes thermodynamiques

## PHASE CONDENSEE

**Une phase condensée** est constituée d'un liquide (fluide très peu compressible) ou d'un solide (quasi incompressible).

Elle est faiblement dilatable ( $\alpha = 0$ ) et peu compressible ( $\chi_T = 0$ )

**L'équation d'état d'une phase condensée est :**

$$V = V_0 = \text{cte}$$

# Chapitre 2

## ECHANGE D'ÉNERGIES DANS LES PROCESSUS THERMODYNAMIQUES

**1 – Transformations**

**2- Nature de l'énergie échangée**

**3 - Echanges de Travail entre le Système  
et le milieu extérieur**

**4- Echange de chaleur- Calorimétrie**

# RAPPELS

## Rappels

### - Forme différentielle

Si  $f(x,y)$  est une fonction continue de  $x$  et  $y$ , à des variations infinitésimales  $dx$ ,  $dy$  correspondent une variation  $df$  tq on a:

$$df(x, y) = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Si  $dG(x,y) = A(x,y) dx + B(x,y) dy$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial y} \right) = \left( \frac{\partial B}{\partial x} \right)$$

On dit que  $dG$  est une différentielle totale exacte  
**(D.T.E)**

### RAPPELS

Si  $f(x,y,z) = 0$  est une équation d'état donnée d'un système et  $x, y$  et  $z$  indépendantes deux à deux, on peut toujours écrire:

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

# TRANSFORMATION

## EQUILIBRE D'UN SYSTÈME

On dit qu'un système est équilibré lorsque ses variables d'état ne changent pas au cours du temps.

L'équilibre sera dit **stable** si après une évolution fortuite faible du système, celui-ci revient à l'équilibre spontanément sans intervention extérieure.

# TRANSFORMATION

## 1- DEFINITION

On dira qu'il y a transformation lorsque entre deux observations l'une quelconque des variables d'états du système évolue.

### *- Transformation fermée*

La transformation sera dite fermée si l'état final est confondu à l'état initial.

### *-Transformation ouverte*

La transformation est dite ouverte si l'état initial est différent de l'état final.

# TRANSFORMATION

### - Transformation réversible et irréversible

D'une manière générale toutes les transformations **réelles sont irréversibles**.

Une transformation n'est **totalelement réversible** que si la transformation inverse peut être réalisée en passant **rigoureusement par les mêmes états d'équilibres intermédiaires** aussi pour le système que le milieu extérieur.

Une transformation réelle peut s'approcher de la réversibilité si elle est effectuée *aussi lentement que possible et si les frottements (causes essentielles d'irréversibilité) sont négligés*.

# TRANSFORMATION

## 2 -TRANSFORMATIONS PARTICULIERES ET REPRESENTATIONS

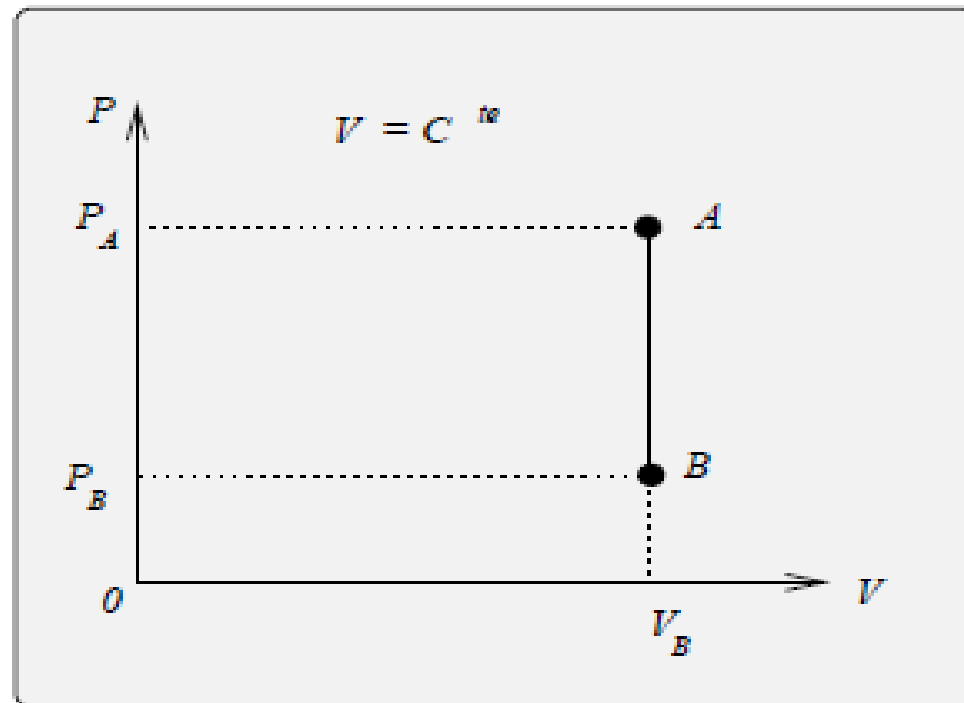
On utilise un diagramme pour représenter les transformations. Le diagramme couramment utilisé en thermodynamique est le diagramme  $(P, V)$  ou *diagramme de Clapeyron*. Dans ce diagramme P est porté en ordonnée et V en abscisse

# TRANSFORMATION

### - Transformation à volume constant

C'est une transformation au cours de laquelle le volume du système reste constant. Elle est dite aussi *isochore*.

Représentation dans  
le Diagramme (P,V)  
ou de Clapeyron

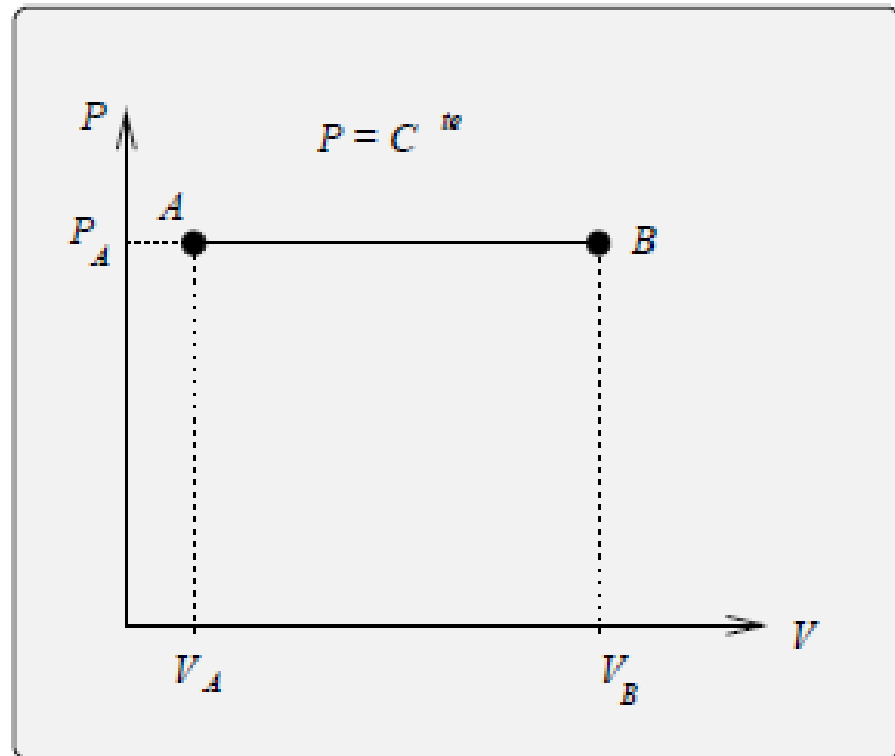


# TRANSFORMATION

### - *Transformation à pression constante*

C'est une transformation au cours de laquelle la pression du système reste constante. Elle est dite aussi *isobare*.

Représentation dans  
le Diagramme (P,V)  
ou de Clapeyron



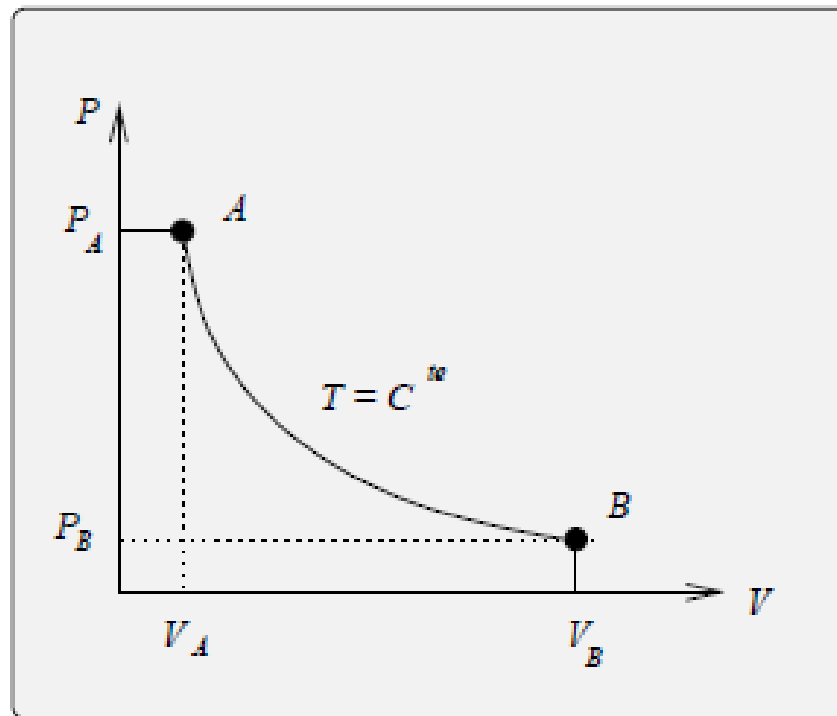
# TRANSFORMATION

### *-Transformation à température constante*

C'est une transformation au cours de laquelle la température du système reste constante.

Elle est dite aussi *isotherme*

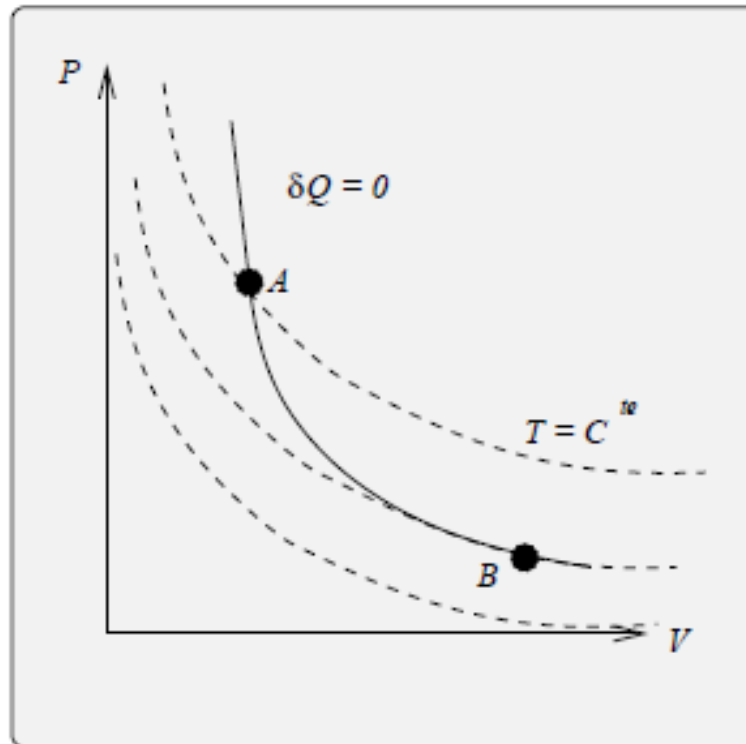
Représentation dans  
le Diagramme (P,V)  
ou de Clapeyron



# TRANSFORMATION

### *-Transformation sans échange de chaleur*

C'est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec son milieu extérieur. Elle est dite aussi *adiabatique*



Représentation dans  
le Diagramme (P,V)  
ou de Clapeyron

## NATURE DE L'ÉNERGIE

**Il ya deux formes d'énergie échangée:**

- **L'énergie mécanique ou travail**

Elle se fait sous forme ordonnée, consécutive à l'action de forces extérieures

- **L'énergie thermique ou chaleur**

Elle est liée à l'agitation moléculaire et est sous forme désordonnée

# ECHANGE DE TRAVAIL

Considérons un système thermodynamique non isolé, lors de son évolution, il peut échanger avec le milieu extérieur : soit du travail, soit de la chaleur, deux quantités à équivalence d'énergie.

**W** représente le travail effectué entre le système et le milieu extérieur.

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

Travail élémentaire

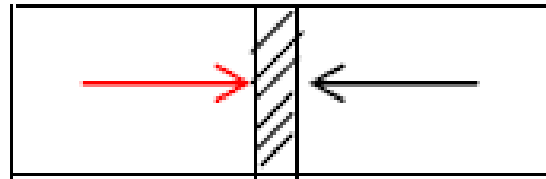
$$W = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

Travail total sur le trajet A-B

# ECHANGE DE TRAVAIL

### Cas particulier : *Travail de la Force de Pression*

$$\vec{F} = -\vec{F}_{\text{ext}} t$$



$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = -F_{\text{ext}} dl = -PSdl \text{ soit}$$

$$\delta W = -PdV$$

la pression  $P > 0$

Si  $dV > 0$ , c'est *une détente*  $\delta W < 0 \Rightarrow \delta W = -PdV$ .

Si  $dV < 0$ , c'est *une compression*  $\delta W > 0 \Rightarrow \delta W = -PdV$

# ECHANGE DE TRAVAIL

### Cas de Transformations particulières

- Transformation réversible **isobare** ( $P=cste$ )

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 -p dv \qquad W_{1 \rightarrow 2} = P(V_1 - V_2)$$

- Transformation **isochore** ( $V=cst$ )

$$W_{1 \rightarrow 2} = 0$$

- Transformation **isotherme réversible** (GP) ( $T=cste$ )

$$GP: PV = RT \text{ et } P = RT/V$$

# ECHANGE DE TRAVAIL

$$\delta W_{1 \rightarrow 2} = -Pdv \quad \delta W_{1 \rightarrow 2} = -RT \frac{dV}{V}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = RT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad W_{1 \rightarrow 2} = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

### ÉCHANGE DE CHALEUR

L'expérience montre que l'échange spontané de chaleur entre 2 corps se fait toujours dans le sens de transfert de chaleur du corps le **plus chaud** vers le corps le **plus froid**.

On a 2 sortes de chaleurs :

- ***La chaleur sensible***: c'est une chaleur qui, fournie à un système permet d'élever sa température:  $\delta Q = C dT$

- ***La chaleur latente***: c'est une chaleur qui, fournie à un système à **température constante** lui permet de changer de phase:  
 $\delta Q = L dm$

### ÉCHANGE DE CHALEUR

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

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

Il y a 3 modes de transfert de chaleur d'un système à un autre

- Le rayonnement
- La conduction
- La convection

# ÉCHANGE DE CHALEUR

## CHALEUR MASSIQUE ET CAPACITÉ CALORIFIQUE

On appelle **chaleur massique moyenne du corps** entre  $t_1$  et  $t_2$  la quantité :

$$c_m = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)} \quad \text{ou} \quad c_m = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dt}$$

$C_m$  dépend en général de la température

On appelle  $C_V$  et  $C_P$  les **chaleurs spécifiques molaires** à volume et à pression constantes

# ÉCHANGE DE CHALEUR

### ÉQUATIONS CALORIMÉTRIQUES POUR UNE ÉVOLUTION ÉLÉMENTAIRE

✓ **La calorimétrie** est la partie expérimentale de la thermodynamique qui consiste en la mesure de quantités de chaleur en général, des chaleurs massiques, des chaleurs latentes et de chaleurs des réactions chimiques en particulier.

# ÉCHANGE DE CHALEUR

### ÉQUATIONS CALORIMÉTRIQUES POUR UNE ÉVOLUTION ÉLÉMENTAIRE

✓ La quantité élémentaire  $\delta Q$  de chaleur échangée peut s'exprimer de 3 manières suivantes:

$$\delta Q = c_v dT + \ell dv \quad \text{①} \quad (T,v)$$

$$\delta Q = c_p dT + h dp \quad \text{②} \quad (T,P)$$

$$\delta Q = \lambda dp + \mu dv \quad \text{③} \quad (P,v)$$

$\delta Q$  n'est pas une différentielle totale exacte

# ÉCHANGE DE CHALEUR

## COEFFICIENTS CALORIFIQUES

-  $c_p$  et  $c_v$  sont les chaleurs spécifiques respectivement à pression constante et à volume constant.

-  $\ell$  est la chaleur latente de détente isotherme.  $\ell = (c_p - c_v) \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P$

-  $h$  est la chaleur latente de compression isotherme.  $h = -(c_p - c_v) \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$

-  $\lambda$  est coefficient calorimétrique de variation de pression à volume constant.  $\lambda = c_v \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$

-  $\mu$  est coefficient calorimétrique de variation de volume à pression constante  $\mu = c_p \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P$

# ÉCHANGE DE CHALEUR

## RELATION DE MAYER DU G.P

On montre que :

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

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

**Relations pour 1 mole**

### ÉCHANGE DE CHALEUR

#### Chaleur échangée pour quelques transformations

- Transformation isobare

$$\delta Q_P = nC_P dT \Rightarrow Q_P = nC_P (T_2 - T_1)$$

- Transformation isochore

$$\delta Q_V = nC_V dT \Rightarrow Q_V = nC_V (T_2 - T_1)$$

- Transformation isotherme

$$\delta Q_T = l dV = P dV \Rightarrow Q_T = -W$$

### ÉCHANGE DE CHALEUR

- Transformation adiabatique réversible (G.P)

$$\delta Q = 0 \Rightarrow Q = 0$$

**Formules de Laplace**

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV = 0$$

En remplaçant  $\lambda$  et  $\mu$  par leurs expressions en fonction de  $C_p$  et  $C_v$ , on obtient :

$$PV^\gamma = cte \quad ; \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad ; \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$$

# Chapitre 3

## PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

**1 – Energie interne**

**2 - 1<sup>er</sup> Principe**

**3 - Fonction Enthalpie**

# CHP3: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## ÉNERGIE INTERNE

### Energie interne - Energie totale

L'énergie interne  $U$  est la somme de l'énergie cinétique microscopique totale  $E_{cm}$  et de l'énergie potentielle totale d'interaction entre les particules du système  $E_{pm}$

$$U = E_{pm} + E_{cm} \quad \text{Energie interne}$$

$$E_T = U + E_C + E_p \quad \text{Energie totale}$$

# CHP3: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## ÉNERGIE INTERNE

L'énergie interne  $U$  est fonction des variables d'état ( $P, V, T, \dots$ ): c'est une fonction d'état.

### - Principe d'équivalence 1

Quand 1 système revient à son état initial en effectuant 1 cycle de transformations dans lesquelles il n'échange que du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur :

- s'il a reçu du travail ( $W$ ), il a fourni de la chaleur ( $Q$ ) au milieu extérieur
- s'il a reçu de la chaleur ( $Q$ ), il a fourni du travail ( $W$ ) au milieu extérieur

# CHP3: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## ÉNERGIE INTERNE

### - Principe d'équivalence 2

Dans 1 cycle fermé réalisé avec uniquement des échanges de travail et de chaleur, la somme algébrique des énergies mécanique et calorifique reçues ou cédées par le système est nulle

$$W + Q = 0$$

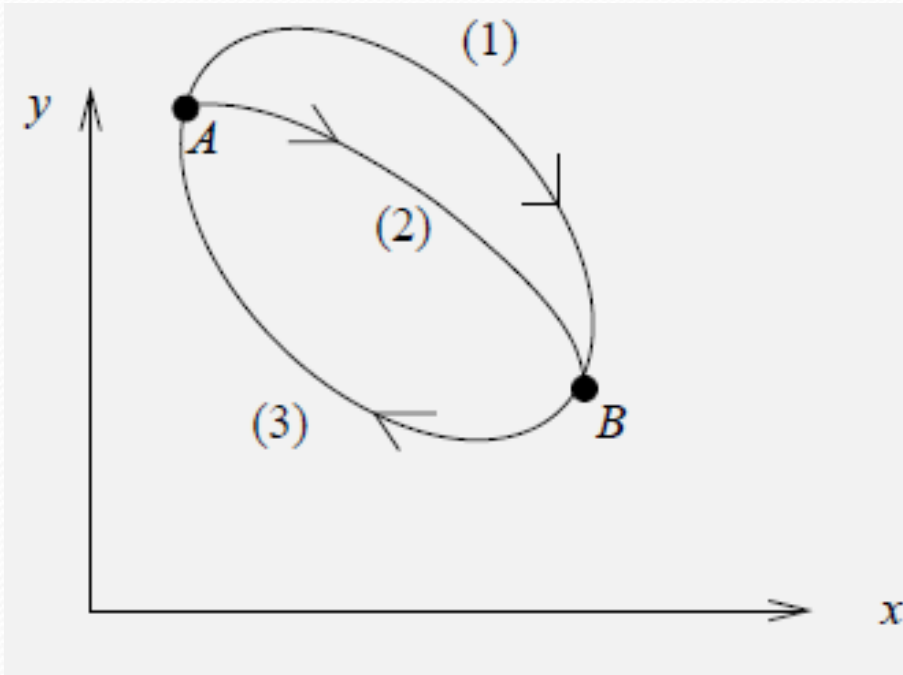
### - Principe de l'état initial et de l'état final

Considérons les 2 cycles suivants

- A (1) B (3) A
- A (2) B (3) A

# CHP3: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## PREMIER PRINCIPE



▪ cycle A (1) B (3) A

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$$

▪ cycle A (2) B (3) A

$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

Soit

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

# CHP3: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## PREMIER PRINCIPE

### Définition

La quantité  $W + Q$ , homogène à un travail.

Pour un système quelconque, il existe une grandeur d'état, à caractère extensif, appelé énergie interne du système notée  $\Delta U$

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q$$

$\Delta U$  ne dépend que des états A et B et non du chemin suivi

Expression différentielle:  $dU = \delta W + \delta Q$  est une D.T.E

# CHP3: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## PREMIER PRINCIPE

### Cas particuliers

- Transformation cyclique  $\Delta U = 0$
- Transformation adiabatique  $\delta Q = 0 \longrightarrow \delta W = dW = dU$
- Transformation isochore  $\delta W = 0 \longrightarrow \delta Q = dQ = dU$

Pour une Transformation élémentaire réversible, on a

$$\delta W = -Pdv \quad \text{et} \quad \delta Q = c_v dT + \ell dV \quad \text{donc}$$

$$dU = c_v dT + (\ell - P)dV$$

# CHP3: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## FONCTION ENTHALPIE

### Autre expression du 1<sup>er</sup> Principe:

Lorsque le problème étudié se formule plus aisément à partir des variables T et P qu'avec T,V, il est avantageux de remplacer l'énergie interne U par une autre fonction d'état appelée **Fonction enthalpie (H)**

$$\mathbf{H = U + PV}$$

$$\mathbf{dH = c_p dT + (h + V)dP}$$

# CHP3: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## FONCTION ENTHALPIE

### Propriétés Energétiques des G.P: lois de Joule

- **1ere Loi de Joule**

Pour un G.P,  $\ell = P$ ,  $dU = nC_v dT$

$\Delta U = nC_v \Delta T$  : L'énergie interne du G.P ne dépend que de la Température

- **2ieme Loi de Joule**

Pour un G.P,  $h = -V$ ,  $dH = nC_p dT$

$\Delta H = nC_p \Delta T$  : L'Enthalpie du G.P ne dépend que de la Température

# Chapitre 4

## DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

**1 – Transformations**

**2 – Systèmes dithermes**

**3 – Fonction Entropie**

# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## TRANSFORMATIONS

### Insuffisance du 1<sup>er</sup> Principe

- 1 principe d'équivalence des formes d'énergie
- traduit la conservation de l'énergie
- ne définit pas un sens de transformations.

→ La nécessité d'un principe qui mette en évidence le sens des transformations c.à.d. un **principe d'évolution**

# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## TRANSFORMATIONS

### Transformations monothermes

Transformations utilisant une seule source de chaleur à température constante. Cette source fournit ou reçoit de la chaleur

Le 1<sup>er</sup> Principe donne  $W + Q = 0$  pour un cycle

C'est-à-dire  $W \geq 0$  et  $Q \leq 0$  :

➤ or il est impossible de prélever une quantité de chaleur  $Q$  d'un milieu et de la transformer intégralement en travail

# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## TRANSFORMATIONS

### Transformations (Systèmes) dithermes

Un système est **ditherme** lorsqu'il échange de la chaleur avec 2 sources de T constante et différente l'une de l'autre.

- Exemples
- Moteur thermique
  - Machine frigorifique (réfrigérateur)
  - Pompe à chaleur

Le premier principe s'écrit :  $W + Q_1 + Q_2 = 0$

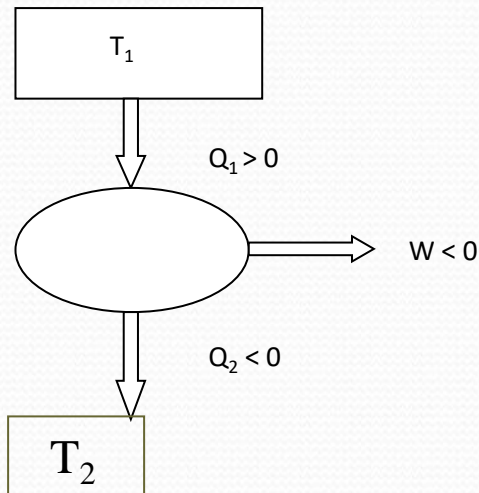
**$W > 0$**  pour le cycle récepteur

**$W < 0$**  pour le cycle moteur

# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## SYSTÈMES DITHERMES

### Détermination du rendement d'une machine motrice ditherme



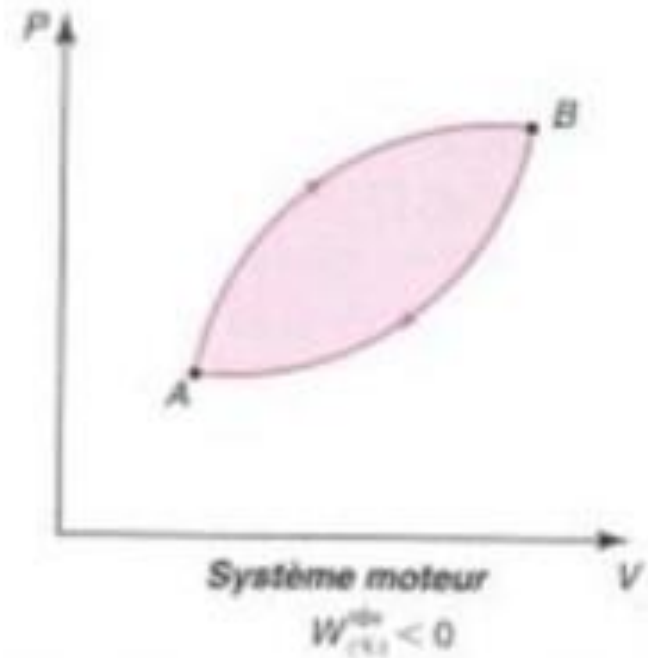
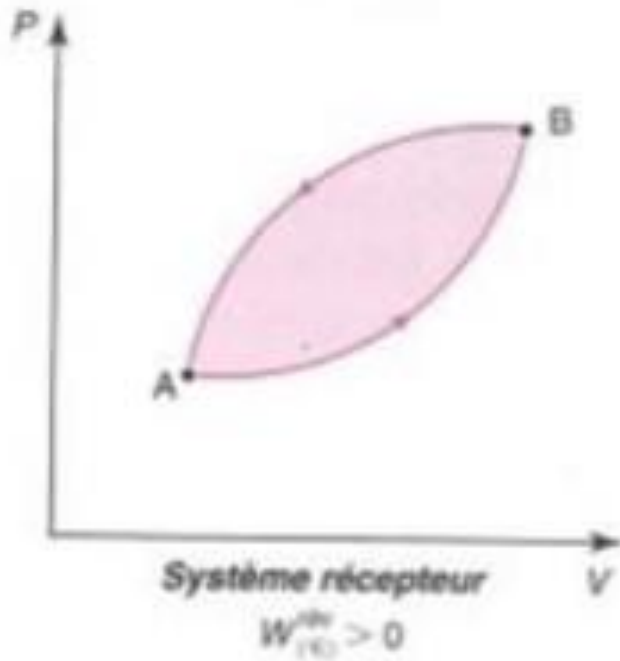
$$\Delta U = 0 \rightarrow Q_1 + Q_2 + W = 0 \rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$$

$$\eta = -\frac{W}{Q_1}$$

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

# Chapitre 3: Les Machines thermiques/M. Dithermes

## Représentations



# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## SYSTÈMES DITHERMES

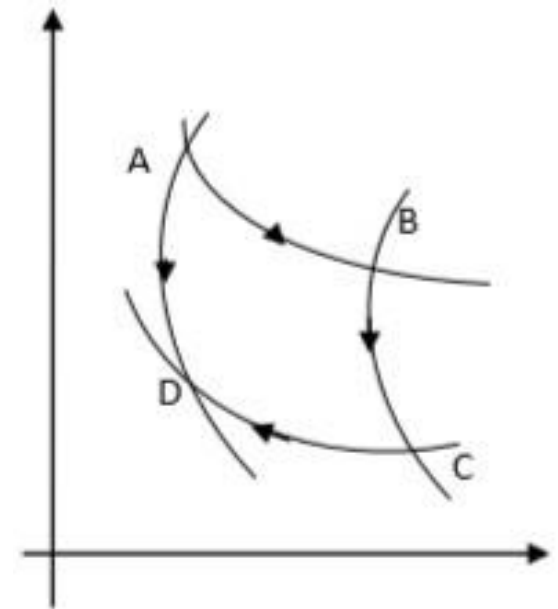
### Cycle de Carnot :

C'est un cycle réversible composé de deux transformations isothermes et deux transformations adiabatiques

$$Q_1 = RT_1 \ln\left(\frac{v_B}{v_A}\right) \quad \text{et} \quad Q_2 = RT_2 \ln\left(\frac{v_D}{v_C}\right)$$

$$W = -(Q_1 + Q_2) = -RT_1 \ln\left(\frac{v_B}{v_A}\right) - RT_2 \ln\left(\frac{v_D}{v_C}\right)$$

$$\eta = -W / Q_1 = 1 + Q_2 / Q_1 = 1 - T_2 / T_1$$



# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## SECOND PRINCIPE

### Principe de Carnot: Second Principe

Lorsqu'un système fournit du travail en échangeant la chaleur qu'avec deux sources, il ne peut au cours d'un cycle que recevoir de la chaleur de la source chaude et en fournir une partie à la source froide

### Relation de Carnot

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Relation de Carnot

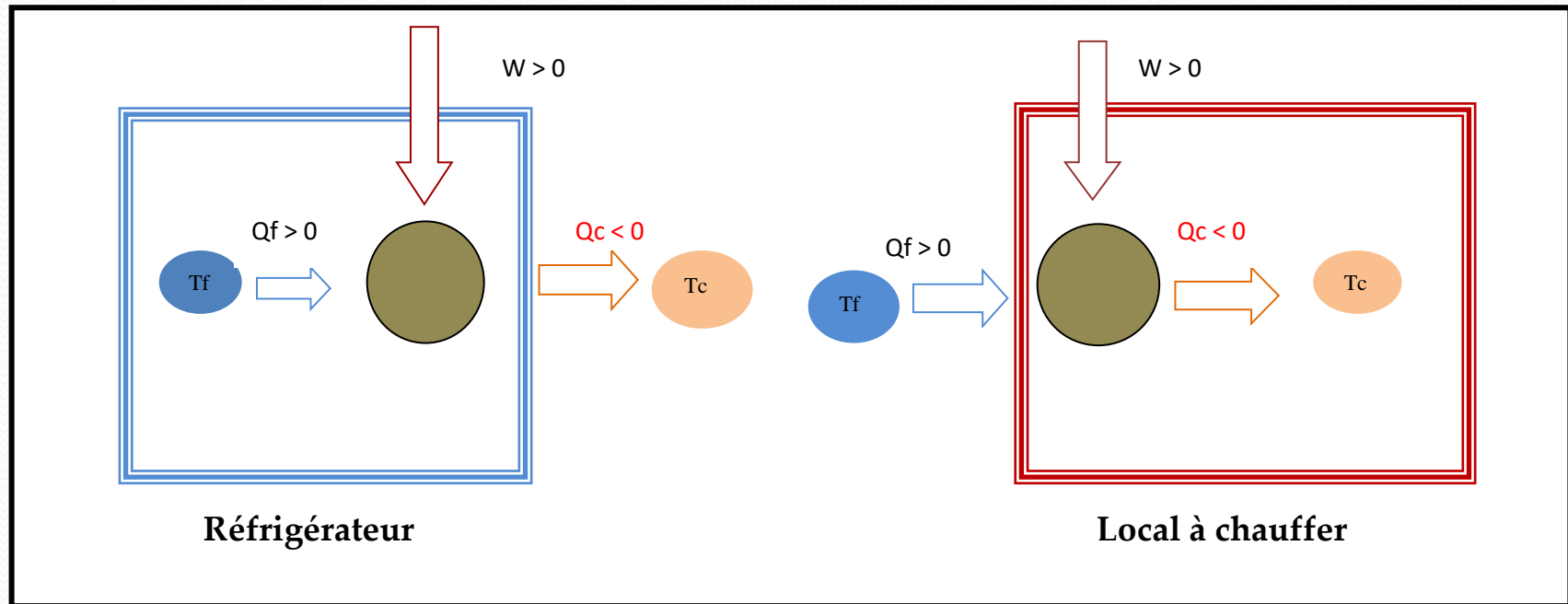
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Inégalité de Clausius

# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## SECOND PRINCIPE

### □ Schéma du principe d'un récepteur



# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## SECOND PRINCIPE

### □ Calcul du rendement

$$e_{frigo} = \frac{Q_F}{W} = -\frac{Q_f}{Q_f + Q_C} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_C}{Q_f}}$$

$$e_{pompe} = -\frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_f + Q_C} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_C}}$$

# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## FONCTION ENTROPIE S

Pour 1 système thermodynamique subissant une transformation réversible, nous pouvons écrire à partir de la relation de Carnot:

$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = 0$ . Cette relation ne dépend pas du chemin suivi mais ne dépend que des conditions initiale et finale. On définit une fonction d'état S telle que:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A)$$

Cette fonction s'appelle fonction **Entropie S**  $dS = \delta Q/T$

## SECOND PRINCIPE

### Nouvel Enoncé du Second Principe

Pour 1 système thermodynamique donné, il existe une fonction d'état  $S$  appelée Entropie (revenir en arrière) qui a les propriétés suivantes:

- $S$  est extensive, additive (J/K)
- $\Delta S = \Delta S_{éch} + \Delta S_{créée}$  lors d'une évolution quelconque

$\Delta S_{éch}$  : provient des transferts thermiques  $dS_{éch} = \left( \frac{\partial Q_{éch}}{T} \right)$

$\Delta S_{créée}$  : Création d'entropie;  $\Delta S_{créée} = 0$  (Transfo réversible)

$\Delta S_{créée} > 0$  (Transfo irréversible)

## SECOND PRINCIPE

### Température et Pression thermodynamique

En considérant  $U = U(S, V)$ , on définit pour un système thermodynamique en équilibre:

- **Température Thermodynamique**  $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$

- **Pression Thermodynamique**  $P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$

**On en déduit les identités thermodynamiques vraies pour toutes transformations**

# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## SECOND PRINCIPE

$$dU = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_T dS + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_S dT \right] \quad \text{on en tire}$$

$$dU = [T dS - P dV]$$

de même on a :

$$dH = [T dS + V dP]$$

# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## SECOND PRINCIPE

### ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT

$$dU = [\delta Q - PdV]$$

$$\delta Q = dU + PdV \Rightarrow \delta Q = nC_v dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S_2 - S_1 = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# CHP 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## TRANSFORMATIONS

W	Q1	Q2	Commentaires
Machine Motrice (W < 0)	+	+	Interdit (Second Principe)
	+	-	<b>Moteur Thermique</b>
	-	+	Interdit (Second Principe)
	-	-	Interdit (Premier Principe)
Machine Réceptrice (W > 0)	+	+	Interdit (Premier Principe)
	+	-	Sans intérêt
	-	+	<b>Pompe à Chaleur - Réfrigérateur</b>
	-	-	Sans intérêt

Différents cas selon le **signe de W ,Q<sub>1</sub> et Q<sub>2</sub>**