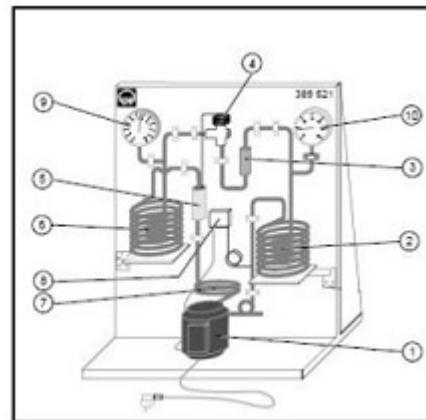


Année universitaire 2016-2017

Cours de Thermodynamique

Parcours MIP



Par Hassan CHEHOUANI

Chapitre I Système thermodynamique et état d'équilibre

1 Historique

L'étude de la physique peut se subdiviser en plusieurs grandes périodes.

-17^{ème} siècle et début du 18^{ème} siècle. Mécanique classique : Galilée, Newton

-18^{ème} siècle et début du 19^{ème} siècle. Sciences de la chaleur : Celsius, Watt et Sadi Carnot (Réflexion sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance). Ce mémoire est à la base de la thermodynamique.

-19^{ème} siècle et début du 20^{ème} siècle. Électricité, Magnétisme, Electromagnétisme, Optique ondulatoire. Au cours de cette période, l'utilisation des énergies fossiles est considérable.

-20^{ème} siècle. Energie nucléaire.

2 Origine de la Science Thermodynamique

: L'invention de la machine à vapeur a entraîné une étude approfondie des relations entre les phénomènes calorifiques et mécaniques, d'où le nom de thermodynamique.

La thermodynamique peut être développée selon deux approches :

- *La thermodynamique classique.* Cette approche est macroscopique et repose sur la mesure d'un petit nombre de grandeurs (Pression, température, volume, etc...) qui caractérisent le système étudié (composé d'un grand nombre de particules atomes ou molécules dont l'ordre de grandeur est le nombre d'Avogadro $N_A = 6,0225 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Cette description se limite uniquement aux états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système. Le chemin suivi par la transformation du système peut jouer un rôle (notion de

réversibilité des transformations). On ne cherche pas à comprendre les mécanismes des transformations.

- ***La thermodynamique statistique.*** Elle est basée sur une description microscopique de la matière et des phénomènes. Elle fait intervenir les constituants de la matière : atomes, molécules, ions, électrons,... ainsi que les lois fondamentales de la mécanique qui régissent les mouvements de ces particules.

3 OBJECTIFS DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie. Elle permet de décrire le comportement des systèmes, en fonction des notions de température T , d'énergie (chaleur Q , travail $w...$) et d'entropie S . La thermodynamique repose sur deux principes suivants, qui stipulent que :

- 1- L'énergie se conserve (premier principe de conservation de l'énergie)
- 2- Dégradation de l'énergie (deuxième principe d'évolution). Lors d'une transformation naturelle ou spontanée une partie de l'énergie se dégrade.

Le but de la thermodynamique est d'étudier le fonctionnement et le bilan d'énergie des machines thermiques.

Dans les machines thermiques on assiste à une conversion d'énergie d'une forme en une autre (chaleur \rightarrow travail ou inversement).

ex1 : dans les machines thermo-dynamiques, il y a production de travail par conversion de chaleur en travail (les moteurs thermiques, les centrales thermiques ou nucléaires...)

ex2 : dans les machines dynamo-thermiques par contre, il y a transfert de chaleur d'une source froide à une source chaude grâce à un apport de travail (les machines frigorifiques et pompes à chaleur, les liquéfacteurs...)

4 OUTILS MATHEMATIQUES

4.1 Fonctions à plusieurs variables

Notation La dérivée partielle d'ordre p d'une fonction de n variables x_1, \dots, x_n obtenue en dérivant p_1 fois par rapport à x_1 , p_2 fois par rapport à $x_2 \dots p_n$ fois par rapport à x_n , où p_1, \dots, p_n sont des entiers positifs ou nuls tels que $p_1 + \dots + p_n = p$ est notée

$$\frac{\partial^p f}{\partial x_1^{p_1} \dots \partial x_n^{p_n}}$$

Exemple 11. Soit f définie sur \mathbb{R}^3 par $f(x, y, z) = xy^2z^3$. Les dérivées partielles de f en a sont définies sur \mathbb{R} par

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial x}(x, y, z) &= y^2z^3, \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y, z) &= 0; \quad \frac{\partial f^2}{\partial x \partial y}(x, y, z) = 2yz^3, \\ \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2}(x, y, z) &= 2z^3, \quad \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial z}(x, y, z) = 6yz^2, \\ \frac{\partial^4 f}{\partial x \partial y^3}(x, y, z) &= 0.\end{aligned}$$

Intégration d'une forme différentielle exacte

On considère une forme différentielle

$$df = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

et on se demande si on peut « l'intégrer », c'est-à-dire s'il existe et si on peut déterminer une fonction f dont la différentielle coïncidera avec celle étudiée.

I - Rappels

Commençons par deux définitions :

- La forme différentielle est dite **fermée** si $\boxed{\frac{\partial P(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial Q(x, y)}{\partial x}}$
- La forme différentielle est dite **exacte** s'il existe une fonction f telle que df soit sa différentielle.

Une forme est exacte si et seulement si elle est fermée.

En fait, il y a des hypothèses à faire pour que ce théorème soit valable, mais celles-ci sont presque toujours réalisées en physique. Elles seront vues dans le cours de mathématiques.

II - Conditions d'« intégrabilité »

C'est extrêmement simple : il suffit de vérifier si la forme est fermée !

Exemple : Exercice IX du TD « Quelques gammes pour commencer ».

III - Intégration

On peut penser, naïvement, qu'il suffit d'intégrer $P(x, y)$ selon x puis $Q(x, y)$ selon y pour trouver la primitive.

Cela n'est vrai que si $P(x, y)$ n'est fonction que de x et $Q(x, y)$ que de y .

Il est d'ailleurs évident qu'une telle forme différentielle est exacte, puisque les deux dérivées partielles croisées sont égales à zéro (chacune ne dépendant pas de l'autre variable !)

Exemple : Soit la forme $df = 2xdx - \frac{dy}{y}$. Elle est évidemment fermée puisque

$$\frac{\partial(2x)}{\partial y} = 0 = \frac{\partial(-1/y)}{\partial x}$$

L'intégration immédiate est autorisée ici et on a

$$f(x, y) = x^2 - \ln y + C^{\text{te}}$$

Dans le cas général, il y a une méthode, que l'on va illustrer sur l'exemple de la forme différentielle

$$df = \frac{dx}{y} + \left(1 - \frac{x}{y^2}\right)dy$$

On vérifie auparavant que la forme est bien fermée et donc bien intégrable ; en effet

$$\frac{\partial(1/y)}{\partial y} = -\frac{1}{y^2} = \frac{\partial(1 - x/y^2)}{\partial x}$$

Méthode

1. On commence par intégrer une des deux fonctions par rapport à sa variable associée, *i.e.* $P(x, y)$ par rapport à x en maintenant y constant, ou $Q(x, y)$ par rapport à y en maintenant x constant. Pour simplifier, on supposera que l'on a intégré $P(x, y)$ par rapport à x . On obtient alors $f(x, y)$ à une constante près QUI DÉPEND DE y et uniquement de y ! Ici

$$f(x, y) = \frac{x}{y} + g(y)$$

2. L'astuce consiste à différentier cette fonction par rapport à l'autre variable, puis à l'identifier avec $Q(x, y)$. Ici

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = -\frac{x}{y^2} + g'(y) \text{ et vaut d'après la forme différentielle } Q(x, y) = 1 - \frac{x}{y^2}$$

3. On peut alors intégrer la fonction constante en fonction de y . Ici, on a

$$g'(y) = 1 \text{ soit } g(y) = y + C^{\text{te}}$$

4. On a déterminé la fonction qui manquait, c'est fini! On a

$$f(x, y) = \frac{x}{y} + y + C^{\text{te}}$$

On peut remarquer que, si on avait intégré directement, on aurait obtenu

$$f(x, y) = \frac{2x}{y} + y$$

qui est bien entendu différent! L'erreur commise bien du fait qu'en faisant ceci, on compte DEUX FOIS une même primitive ...

Retenez donc bien cette méthode, qui permet de trouver très vite la fonction dont découle la forme différentielle, et se généralise à des fonctions d'un nombre quelconque de variables.

5 DEFINITIONS DES GRANDEURS UTILISEES

5.1 Les trois principaux états de la matière

- Solide : Les entités élémentaires ont des positions fixes mais peuvent osciller autour de leur position d'équilibre.
 - ✓ Cristaux : arrangement périodique
 - ✓ Solide amorphe (Verre).
- Liquide : Les distances entre particules est plus grande que dans le cas du solide. Il existe des forces attractives qui assurent la cohésion d'un liquide.
- Gaz : Les forces intermoléculaires sont très faibles. Les distances entre particules sont plus grandes que dans le cas du liquide. Le gaz est plus désordonné que le liquide.

5.2 Température

La température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière.

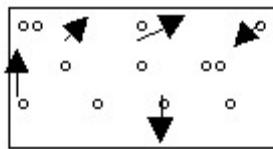


Figure 1. Gaz dans une enceinte

Si la vitesse v_i des molécules et donc leur énergie cinétique E_i augmentent, alors le degré d'agitation thermique du milieu est plus grand. A la température de 0 K (zéro absolu à -273.15°C), les atomes ou molécules sont figés.

On définit la température T d'un gaz monoatomique par la relation :

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

m_i : masse des particules

v : vitesse moyenne des particules

k = constante de Boltzmann, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Cette relation définit l'échelle de température absolue T en degré K.

La température s'exprime en différentes unités de mesure ou échelles: l'échelle Celsius ($^{\circ}\text{C}$) et l'échelle Kevin (K), appelée aussi échelle absolue de température ou échelle de température thermodynamique.

L'échelle Celsius est définie à partir de deux points fixes

- "0" la température d'un mélange eau-glace sous une pression de 1 atm.

- "100" la température de l'eau en ébullition sous une pression de 1 atm.

Remarques : La température de la glace fondante est une température comme toutes les autres, ce n'est pas une température nulle.

- $T = 273,16 \text{ K}$ ($0,01^{\circ}\text{C}$) : Point triple de l'eau. Coexistence de trois phases : liquide, solide et vapeur ($P = 612 \text{ Pa}$).

Le passage de l'échelle Celsius à l'échelle Kelvin est facile:

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

On a $1^{\circ}C = 1^{\circ}K$ et $T = t + 273,15$.

Il y a aussi le degré Fahrenheit $T(^{\circ}F) = \frac{9}{5} T(^{\circ}C) + 32$

5.3 Pression

La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules sur les parois du récipient.

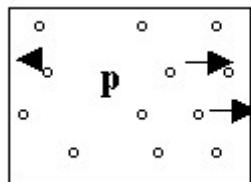


Figure 2 : Pression dans une enceinte.

Les particules du fluide exercent une force sur la paroi du récipient. La pression ou contrainte est la force par unité de surface.

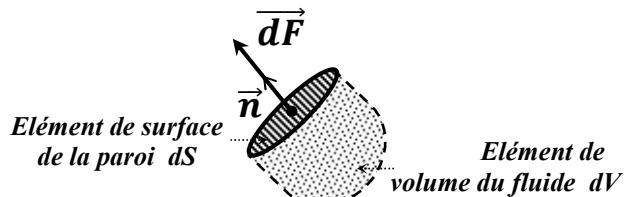


Figure 3. Pression exercée par un fluide

La pression est une grandeur **scalaire positive locale** définie comme le quotient de la force dF par la surface dS :

$$p = \frac{dF}{dS}$$

avec dF l'intensité de la force moyenne exercée au point M et dS une surface élémentaire entourant le point M .

La pression s'exerce perpendiculairement à la surface considérée. Dans le cas où cette force se répartit uniformément sur la surface, nous écrirons :

$$P = \frac{F}{S}$$

Ainsi, l'équation aux unités s'écrit :

$$[P] = \frac{[F]}{[S]} = \frac{N}{m^2} = Pa \text{ (Pascal)}$$

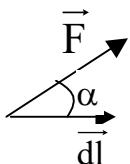
L'unité de la pression dans le système international est le Pascal: $1 Pa = 1 N/m^2$.

La pression s'exprime aussi en d'autres unités comme le *bar* et l'*atmosphère*: $1 bar = 10^5 Pa$ et $1 atm. = 1,01325 bar = 1.01325 \cdot 10^5 Pa$.

5.4 Volume

Le volume occupé par un fluide est une notion très simple qui permet de mesurer une quantité de façon un peu analogue à la masse. On mesure un volume en m^3 et parfois en *litres*.

6 Travail d'une force



C'est le produit scalaire d'une force par le déplacement élémentaire qu'elle produit.

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{l} = F \cdot d\ell \cdot \cos\alpha$$

Pour le cas d'une force constante parallèle au déplacement au dans le même sens que celui-ci :

$$dW = F \cdot d\ell.$$

6.1 Energie

Un corps possède de l'énergie lorsqu'il peut fournir du travail. Cette énergie peut être sous l'une des formes suivantes : cinétique, potentielle, calorifique ou électrique. Elle s'exprime en joule. Il peut y avoir entre ces formes des transformations mutuelles.

L'énergie cinétique est possédée par un corps du fait de sa vitesse
L'énergie potentielle est stockée avec l'interaction entre deux objets liés par une force conservative. À l'échelle macroscopique, la forme la plus palpable est l'énergie potentielle d'altitude, issue du travail fourni à une masse contre son poids (c'est ce travail qui rend plus fatigante la montée d'escaliers)

que leur descente, par exemple).

En écrasant un ressort, on y stocke de l'énergie potentielle de compression, que l'on récupère en le détendant.

énergie chimique est une combinaison d'énergie potentielle et d'énergie cinétique entre atomes. Le métabolisme humain, ainsi que la combustion des hydrocarbures avec l'oxygène atmosphérique utilisée dans presque tous nos véhicules, sont tous deux fondés sur des transferts énergétiques chimiques.

6.2 Puissance

La puissance d'une machine mesure le travail qu'elle fournit ou consomme lorsqu'elle fonctionne pendant une seconde. Ainsi :

$$p = \frac{W}{t}$$
$$[p] = \frac{[W]}{[t]} = \frac{J}{s} = W(\text{watt})$$

6.3 Masse volumique

C'est la masse de l'unité de volume d'un corps.

$$\rho = \frac{m}{V}$$
$$[\rho] = \frac{[m]}{[V]} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

6.4 Densité

C'est un nombre sans dimension (sans unité) qui exprime le rapport de la masse volumique d'un corps sur la masse volumique d'une substance de référence.

Pour les liquides et les solides, on prend comme référence l'eau à 4 °C

Pour les gaz, on prend comme référence l'air sans CO₂ ni H₂ à 0°C et P = 1atm = 1.013 10⁵ Pa

$$d = \frac{\text{masse volumique de la substance}}{\text{masse volumique de référence}}$$

$$d_{\text{eau}} = 1 ; d_{\text{Hg}} = 13.57$$

La densité est la même dans tous les systèmes d'unités.

7 UNITES

7.1.1 pression :

1 atm = 1,013 bar = 760 Torr

1 Torr = 1,333 mbar

1 bar = 750 Torr

1 mbar = 100 Pa = 0,750 Torr

7.1.2 Energie

Chaleur en kcal

Energie en Joule

1 cal = 4,184 Joules

la frigorie [fg] avec 1 fg = 1kcal

1e kwh 1kwh = 3,6 MJ = 860 kcal

1kcal = 1,16 wh

*volume :

m³ = 1000 l

* Masse :

kg

*Puissance :

cheval vapeur (horsepower) : 1 hp = 0,746 kW

8 Définition du système

Pour décrire thermodynamiquement un système, il faut à la fois :

1. définir le système en délimitant ses frontières par rapport au milieu extérieur,
2. déterminer l'état du système défini par ses variables,
3. Le système est défini comme une partie de matière (de masse donnée) délimitée par rapport au milieu extérieur (Fig. 2.1). Le milieu extérieur est le reste de l'espace entourant le système.

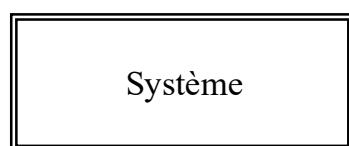


Figure 4. : Délimitation du système

Le système peut être ouvert ou fermé, adiabatique c.à.d isolé thermiquement ou rigide c.à.d indéformable.

On distingue trois types de système:

1. *Système fermé*: système qui échange uniquement de l'énergie (sous forme de travail ou de chaleur) avec le milieu extérieur. Sa masse reste donc constante durant sa transformation. Dans ce cas, la frontière du système est imperméable à la matière (étanche).

Exemples:

- fluide frigorigène circulant dans une installation frigorifique,
- gaz dans le cylindre d'un compresseur à piston (soupapes fermées),
- morceau de métal que l'on chauffe,
- gaz enfermé dans un cylindre à piston mobile (*figure 3*).

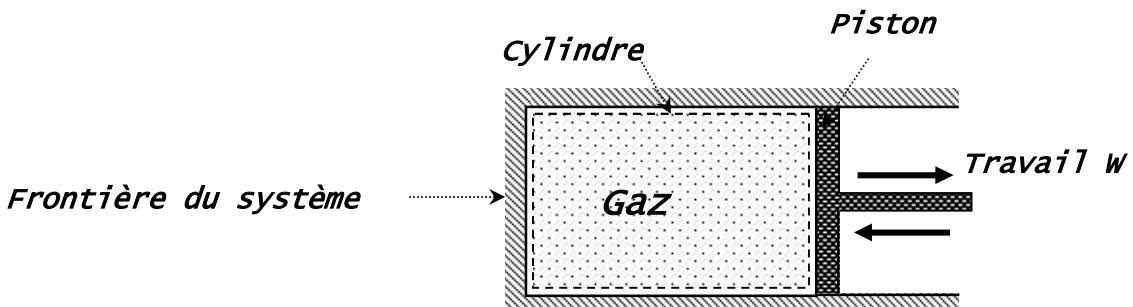


Figure 5. *système fermé*.

2. *Système ouvert*: système qui échange tout, énergie et matière avec le milieu extérieur. Dans ce cas, la frontière du système ou certaines portions de celle-ci sont traversées par un flux de matière (débit de masse). On donne aux portions de la frontière traversées par le débit le nom de sections d'entrée et de sortie, selon le sens du débit. Un système ouvert est représenté par un volume de contrôle (Fig. 2.3).

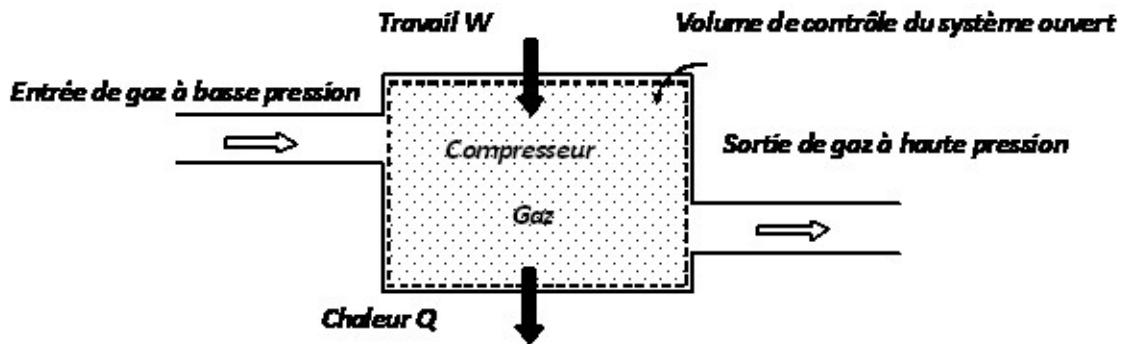


Figure 5. Système ouvert

Exemples:

- Gaz qui s'échappe d'une bouteille.
- Gaz dans un compresseur à piston muni d'une soupape d'admission et d'une soupape d'échappement des gaz.
- Fluide traversant une machine simple ou un composant d'une machine thermique complexe : échangeur (condenseur ou évaporateur), compresseur, détendeur, turbine...

3. Système totalement isolé: système qui n'échange rien avec le milieu extérieur, ni matière ni énergie. Comme exemple, on peut citer le cas d'un gaz enfermé dans une enceinte à parois rigides, calorifugées et étanches.

Système	Echange Matière	Echange Energie
isolé	non	non
fermé	non	oui
ouvert	oui	oui

Tableau 1 : Echange de masse et d'énergie entre le système et le milieu extérieur

9 ETAT DU SYSTEME

L'état du système est défini ou décrit par ses variables macroscopiques (m , p , V , T , n ...) dites aussi variables d'état. A un système donné est associé tout un ensemble d'états possibles.

On dit qu'un système est à l'état d'équilibre thermodynamique, si ces variables d'état ont des valeurs bien définies et constantes. On distingue alors selon le cas entre :

Les variables d'état se divisent en deux catégories :

Les variables intensives qui peuvent se définir en tout point d'un système comme la pression P , la température T , le volume massique v (elles ne dépendent pas de la masse du système). A l'exception de la température, on représente ces variables intensives par des caractères minuscules.

I-1.

Les variables extensives elles sont additives et proportionnelles à la masse et sont notées en majuscules comme le volume V , l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S ...

A chaque variable extensive on peut faire correspondre une variable intensive massique (par unité de masse), volumique (par unité de volume) ou encore molaire (par mole).

$$\text{volume } V \rightarrow v \quad \text{volume massique } v = \frac{1}{\rho}$$

Energie interne $U \rightarrow u$ énergie interne massique ou spécifique

Enthalpie $H \rightarrow h$ enthalpie massique ou spécifique

Entropie $S \rightarrow s$ entropie massique ou spécifique

10 Evolution ou transformation du système

Sous l'influence d'échanges ou transferts d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont modifiés. On dit que le système se transforme ou change d'état, en passant d'un état d'équilibre (1) à un autre état d'équilibre (2).

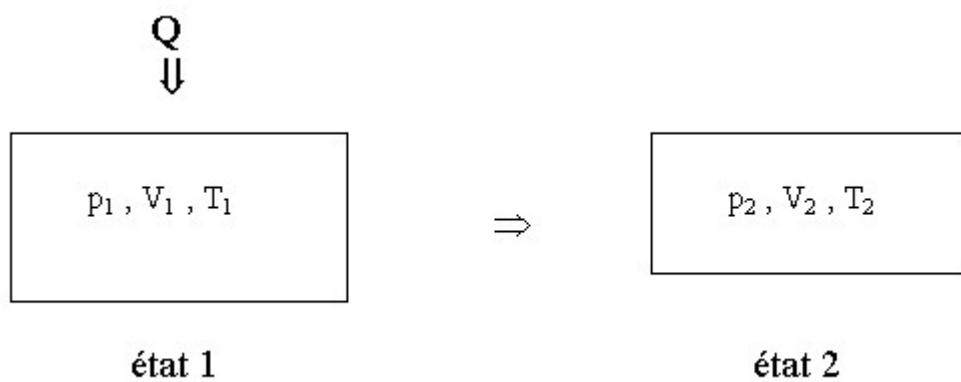


Figure 7. Transformation du système par échange d'énergie (apport de chaleur Q)

Au cours d'une transformation les variables d'état du système varient, pour atteindre un autre état d'équilibre. Le passage de l'état d'équilibre (1) à

l'état d'équilibre (2) se déroule généralement hors équilibre.

Etat initial

L'état initial caractérise l'état du système avant qu'il ne subisse une transformation

Etat final

L'état final caractérisera l'état du système à la fin de la transformation qu'il aura subie.

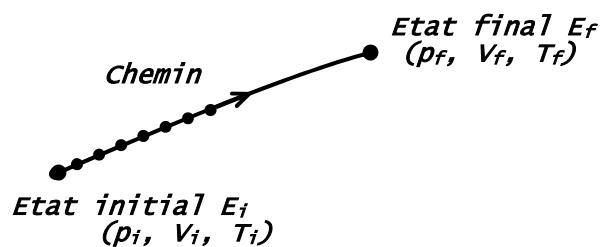
Au cours d'une transformation amenant le système d'un état initial à un état final celui-ci passe par une infinité d'états intermédiaires.

L'ensemble de tous ces états intermédiaires représente le chemin suivi par le système.

Les transformations subies par le système étant régies par des lois physiques, il est possible connaissant l'état initial et le type de transformation appliquée au système d'en déduire par le calcul l'état final.

L'état initial et l'état final sont généralement des états d'équilibre c'est-à-dire des états dans lesquels le système peut subsister indéfiniment sans modification de ses caractéristiques physiques. Les états intermédiaires par lesquels passe le fluide au cours d'une transformation ne sont pas par contre des états d'équilibre.

Au cours d'une transformation amenant le système d'un état d'équilibre initial vers un état final, celui-ci passe par une infinité d'états intermédiaires représentant le chemin suivi par le système.



Cycle

Si, à la suite d'une série de transformations l'état final du système est identique à l'état initial nous dirons que le système a décrit un cycle.

Remarque

Contrairement aux états initial et final qui sont généralement des états d'équilibre (c'est-à-dire dans lesquels le système peut demeurer indéfiniment sans modification de ses caractéristiques physiques), les états intermédiaires par lesquels passe le système au cours d'une transformation ne sont pas des états d'équilibre.

On distingue entre (voir Fig. 2.4) :

Transformations réversibles (ou idéales) : ce sont des transformations infiniment lentes formées d'une succession d'états d'équilibre

Transformations irréversibles : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre

La réversibilité d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires différents peu d'états d'équilibre (états quasi-statiques). Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles : elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens (ex. la détente d'un gaz des HP vers BP, l'écoulement de la chaleur des HT vers BT).

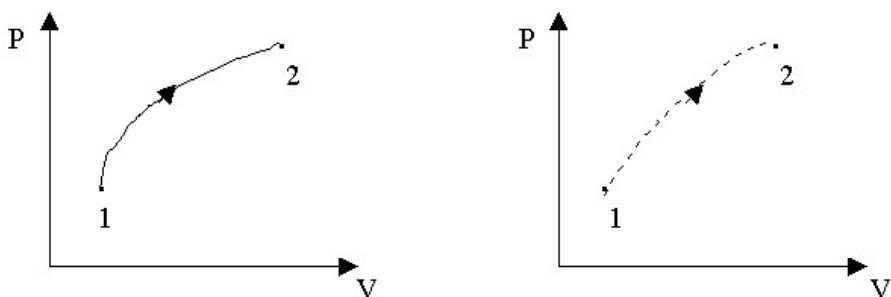


Fig. 2.4 : Transformations a) réversibles et b) irréversibles

1.1. Transformations de base

Trois des transformations fondamentales conservent une variable d'état p , V ou T constante. Il s'agit respectivement de:

- **transformation isobare** ($p=Cste$),
- **transformation isochore** ($V=Cste$),
- **transformation isotherme** ($T=Cste$),

1.1.1. Transformation isobare

C'est une transformation où la pression est maintenue constante. Le passage d'un fluide dans un échangeur de chaleur où une chaudière en est un exemple tant qu'on peut négliger les pertes de charge et les variations d'énergie cinétique.

1.1.2. Transformation isochore

C'est une transformation au long de laquelle le volume est maintenu constant. Comme les liquides sont en général des fluides quasi-incompressibles, toutes leurs transformations peuvent être considérées comme isochores. Dans le cas d'une transformation isochore ouverte c'est le volume massique $v = \frac{1}{\rho}$ qui est constant.

1.1.3. Transformation isotherme

C'est une transformation durant laquelle la température est maintenue constante. Le changement de phase isobare d'un corps pur est également isotherme.

Une quatrième transformation fondamentale dite *adiabatique* (ou *isentropique* s'elle est en plus *réversible*, entropie du système $S=C^{ste}$), concerne toutes les transformations s'effectuant sans échange de chaleur ($Q=0$), c'est-à-dire les transformations calorifugées et/ou les transformations suffisamment rapides devant l'inertie thermique du système pour que la chaleur développée par la transformation n'ait pas de temps pour s'évacuer.

Une cinquième transformation appelée *polytropique* constitue une généralisation des transformations précédentes. Au cours d'une transformation *polytropique*, toutes les grandeurs d'état varient conjointement.

Ajoutant à cela, une sixième transformation dite *isenthalpique* au cours de laquelle l'*enthalpie* du système reste constante et celui-ci n'échange aucune énergie.

11 Equations d'état du système et fonction d'état

Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes, mais liées entre elles par des équations, qui sont dites équations d'état du type :

$$f(p, V, T) = 0.$$

exemple : l'équation d'état des gaz parfaits : $pV = nRT$

p : pression en Pa

V : volume en m^3

n : nombre de mole en mol

R : constante des gaz parfaits, $R = 8.32 \text{ J/mol/K}$

T : Température en K

Ici, il n'y a que deux variables indépendantes
d'où :

$$p = f(V, T)$$

$$V = f(p, T) \text{ ou } T = f(p, V)$$

12 Représentation graphique des évolutions du système

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes, permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise ainsi, les diagrammes suivants : On utilise ainsi, les diagrammes suivants : les diagrammes de Clapeyron (p, V) ou d'Amagat (pV, p), les diagramme entropique (T, S) et de Mollier (p, H), le diagramme (H, S).

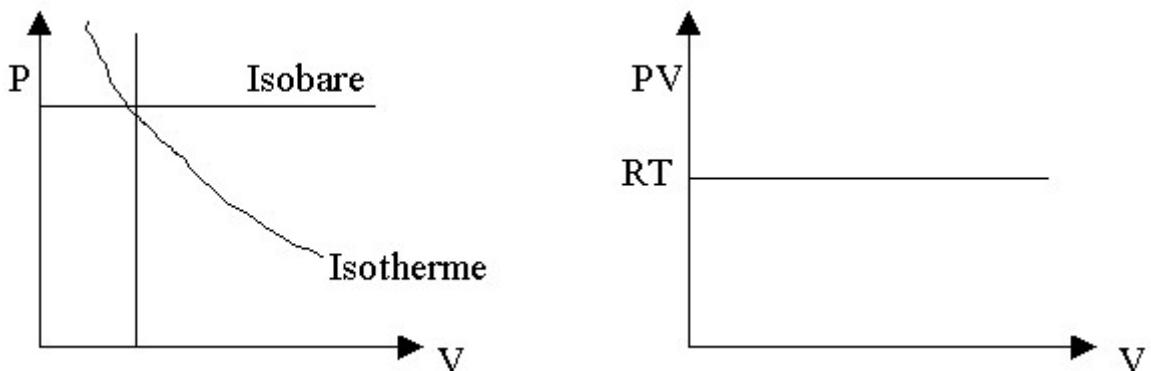


Fig. 2.5 : Les diagrammes de Clapeyron (p, V) et d'Amagat du gaz parfait

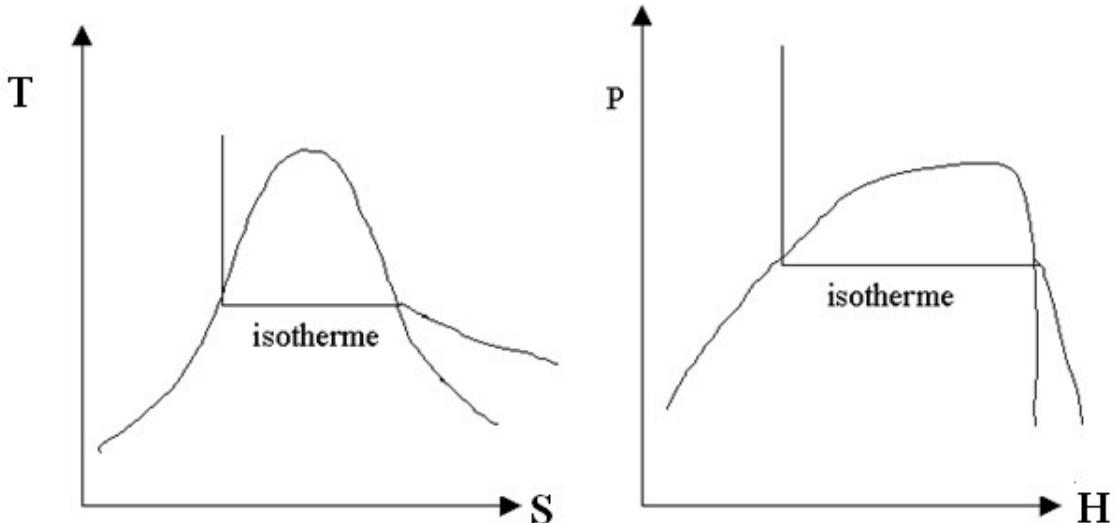


Fig. 2.6 : Les diagrammes entropique (T, S) et enthalpique (p, H) des gaz réels

On distingue entre **définitions de transformations** qui sont facilement représentées dans ces diagrammes précédents (par des droites verticales ou horizontales), à savoir :

- la transformation **isochore** ($V = \text{cte}$)
- la transformation **isobare** ($p = \text{cte}$)
- la transformation **isotherme** ($T = \text{cte}$) satisfaisant à : $pV = \text{cte}$
- la transformation **isentrope** ($S = \text{cte}$) ou ($Q = 0$) régit par : $pV^\gamma = \text{cte}$
- la transformation **polytrope** satisfaisant à : $pV^n = \text{cte}$ avec $1 < n < \gamma$

Souvent, on peut réaliser des **transformations** entre l'état 1 et l'état 2 de plusieurs façons différentes, c.à.d en empruntant des **chemins différents**. En général, la variation ΔX d'une grandeur X dépend du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2.

Mais, il existe en Thermodynamique des fonctions F liées aux variables d'état dont les variations ΔF au cours d'une transformation sont **indépendantes du chemin suivi**. Ces grandeurs ou fonctions sont dites **fonctions d'état**, elles sont caractérisées par :

- par leur indépendance en fonction du chemin suivi par la transformation
- par le fait que la différentielle dF est une différentielle exacte

alors, $\Delta F_{12} = F_2 - F_1$ ceci qq.soit le chemin suivi

ex. : l'énergie interne U, l'enthalpie H et l'entropie S sont des **fonctions d'état** * mais, le travail W et la chaleur Q **ne sont pas** des fonctions d'état

Mesure de la température

Les principaux thermomètres utilisés sont :

- le thermomètre à mercure
- la résistance de platine utilisable entre 200 et 630 °C
- les thermocouples basées sur l'effet Seebeck (ex. le couple Pt-Pt rhodié entre 600 et 1300 °C)
- les résistances à semiconducteurs (Ge) pour $T < 77$ K
- les pyromètres optiques de 500 à 3000 °C, basés sur la comparaison des luminances de deux sources de lumière

Chapitre II : Echange d'énergie

1 INTRODUCTION

Le but de la thermodynamique est d'étudier les propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état change par gain ou perte de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état.

2 CONVENTION DE SIGNE

Le signe des énergies échangées (chaleur, travail...) est tel que :

les énergies (w, Q) reçues par le système sont comptées > 0 et affectées du signe +
les énergies (w, Q) cédées par le système sont comptées < 0 et affectées du signe -

3 Energie interne U

3.1 Définition

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le contenu en énergie de ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, molécules... Ces particules sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire) : vibrations dans les solides ou agitation thermique dans les liquides ou gaz.

A ces mouvements microscopiques des molécules est associée de l'énergie cinétique E_C . De plus, entre ces atomes ou molécules peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) auxquelles on associe une énergie potentielle E_p .

L'énergie interne d'un système thermodynamique est donc :

$$U = \bar{E}_C + \bar{E}_p \quad (1-a)$$

qui s'écrit encore:

$$U = \sum_{i=1}^N E_{ci} + \sum_{i=1}^N E_{pi} \quad (1-b)$$

où:

E_{ci} et E_{pi} sont les énergies cinétique et potentielle de la particule i ,

N est le nombre total de particules formant le système.

Exemple

Un gaz parfait est caractérisé par l'absence d'interaction entre les molécules:

$$\bar{E}_p = 0 \Rightarrow \bar{E}_c = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m_i \bar{V}_i^2 \right) \quad (2)$$

\bar{V}_i est la vitesse moyenne d'une molécule de gaz, m_i sa masse.

Pour un gaz parfait monoatomique, on a:

$$U = \frac{3}{2} \cdot N \cdot K \cdot T = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \quad (3-a)$$

Pour un gaz parfait diatomique, on a:

$$U = \frac{5}{2} \cdot N \cdot k \cdot T = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \quad (3-b)$$

où:

T est la température du gaz, N le nombre de molécules de gaz et k la constante de Boltzmann ($k=1,38 \times 10^{-23}$ J/K),

n est le nombre de moles correspondant de gaz et R la constante des gaz parfaits ($R=8,314$ J/mol.K).

Un gaz réel est caractérisé, lui, par l'existence d'interaction entre les molécules:

$$\bar{E}_p \neq 0 \Rightarrow U = \bar{E}_c + \bar{E}_p$$

3.2 Propriétés de l'énergie interne U

A l'équilibre thermique, l'énergie interne U :

- est une énergie exprimée en joule [J] ou [kcal]
- elle a une valeur bien définie connue à une constante près (non connue dans l'absolu)
- c'est une fonction d'état
- L'énergie interne U caractérise le contenu ou niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne U d'un système peut varier par suite d'échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

4 La chaleur

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

c'est une énergie exprimée en joule [J] ou [kcall]
à l'échelle microscopique, c'est une énergie
échangée sous forme désordonnée par agitation
moléculaire (c.à.d par chocs entre les molécules en
mouvement)

elle s'écoule toujours d'une source chaude vers
une source froide

$$T_2 > T_1$$

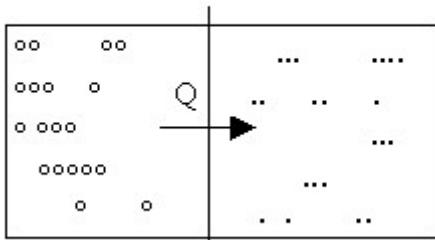


Fig. 3.1 : Transfert de chaleur Q par l'agitation moléculaire (enlevant la cloison adiabatique)
la chaleur n'est pas une fonction d'état

Un système thermodynamique est limité par une
enceinte dont les parois permettent ou non les
échanges de chaleur:

Une enceinte **diathermane** est une enceinte dont les
parois sont de bonnes conductrices de la chaleur.

Une enceinte **athermane** ou **adiabatique** est une
enceinte dont les parois sont parfaitement
calorifugées.

4.1 Thermostat, source de chaleur

Un thermostat est un réservoir d'énergie, c'est-à-dire un système qui peut échanger de la chaleur en maintenant sa température constante, sa capacité thermique est infinie. L'eau des océans et l'atmosphère en sont des exemples.

Une source de chaleur est un réservoir d'énergie possédant une capacité thermique finie.

On distingue entre deux types de chaleur :

4.2 La chaleur sensible

Elle est liée à une variation de température ΔT
du système par suite d'un réchauffement ou d'un
refroidissement

Elle est proportionnelle à la masse de matière et à la différence de température.

4.3 Transformation infinitésimale

$$dQ = mCdT$$

où, C désigne la chaleur massique du matériau ou fluide exprimée en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

4.4 Transformation finie

La chaleur Q échangée lors d'une transformation finie entre l'état 1 et l'état 2 s'obtient par l'intégrale suivante :

$$Q_{12} = \int_1^2 dQ = \int_{T_1}^{T_2} mCdT$$

Si la chaleur massique ou spécifique reste constante ($C = \text{cte}$) alors

$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} mCdT = mC(T_2 - T_1)$$

C s'exprime en $J/mol/\text{°C}$ ou $J/mol/K$.

On définit aussi la chaleur molaire C_m qui s'exprime en $J/mol/\text{°C}$.

On distingue généralement entre chaleurs massiques à pression constante ou volume constant, notée C_p ou C_v :

pour les solides ou liquides, on a : $C_p \sim C_v = C$
pour les gaz : $C_p \neq C_v$

Les chaleurs massique et molaire dépendent de la nature de la substance et peu de la température. Dans le tableau 1, on regroupe les valeurs de C de quelques substances. Ces valeurs sont valables pour des températures comprises entre 0 et 100°C.

Tableau 1: chaleurs massiques de quelques corps.

Substance	c ($J/kg \cdot \text{°C}$)
Aluminium	880
Cuivre	390
Acier	630
Eau	4190
Huile	1970
Vapeur d'eau (à $p=p_{atm}$)	2020
Air (à $p=p_{atm}$)	1010
Hydrogène (à $p=p_{atm}$)	14500

4.5 La chaleur latente

La chaleur latente est la chaleur nécessaire à 1 kg de matière pour changer d'état à température constante, elle est définie par :

$$Q = mL$$

où, L est la chaleur massique associée à un changement d'état, cette chaleur est soit libérée ($L < 0$) ou absorbée ($L > 0$).

On distingue entre chaleurs latentes

fusion

vaporisation

sublimation

condensation

solidification

*Remarque

les changements d'état sont mis à profit dans les machines thermiques car ils libèrent d'importantes quantités de chaleur : ceci permet de réduire sensiblement la taille des échangeurs et des compresseurs (économie de matière et d'énergie).

4.6 Loi des mélanges

Par contact ou mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur : à l'équilibre thermique les deux corps ont alors même température et $T = T_m$ (température finale du mélange).

La température du mélange T_m s'obtient à partir du bilan d'énergie des deux systèmes ou corps.

$$Q_1 + Q_2 = Q_p$$

Q_p représente les pertes de chaleur du système non adiabate.

Si le système est adiabate ($Q_p = 0$), alors on a :

$$m_1 C_1 (T_m - T_1) + m_2 C_2 (T_m - T_2) = 0$$

$$T_m = \frac{m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2}$$

5 Le travail

Le travail est une autre forme de l'énergie (énergie mécanique) :

c'est une énergie exprimée en [J] ou [kcal]

à l'échelle microscopique c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement du piston qui imprime une certaine direction aux atomes)
ce n'est pas une fonction d'état

On distingue entre travail volumétrique, travail technique et travail de frottement.

5.1 Travail volumétrique

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume du système déformable (non rigide) : ex. le déplacement d'un piston. On parle alors de travail volumétrique défini par :

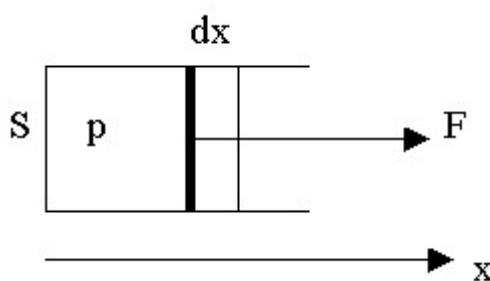


Fig. 3.2 : Transfert de travail

$$p = F/S$$

$$dW = Fdx = pS dx = pdV$$

En adoptant la convention des signes pour les énergies, le travail élémentaire est :

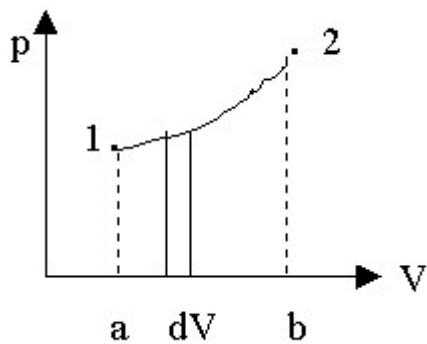
$$dW = -pdV$$

Remarques :

si le piston se déplace vers la droite alors dV augmente ($dV > 0$) et le travail est cédé ou fournie au milieu extérieur (donc le travail est <0)

calcul du travail volumétrique W pour une transformation finie

calculons le travail total entre l'état 1 et l'état 2:



$$W_{12} = \int_1^2 p dV = - \int_1^2 p dV$$

* Cas d'une transformation isobare ($p = \text{cte}$)

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = - p [V_2 - V_1]$$

* Cas d'une transformation isotherme ($T = \text{cte}$)

or $pV = nRT$

$$\text{d'où, } W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

* Cas d'une transformation isochore ($V = \text{cte}$)

$dV = 0$ et le travail est nul, $W_{12} = 0$

5.2 Travail technique

Le travail technique intervient dans les systèmes ouverts (Machines à piston, Turbines, fluides en

écoulement...), il est défini par la relation suivante :

- transformation élémentaire : $dW = Vdp$

- transformation finie : $W_{12} = - \int_1^2 V dP$

* Cas d'une transformation isobare ($p = \text{cte}$)

$$W_{12} = 0$$

* Cas d'une transformation isotherme ($T = \text{cte}$)

$$pV = nRT$$

$$\text{d'où, } W_{12} = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

* Cas d'une transformation isochore ($V = \text{cte}$)

$$W_{12} = \int_{p_1}^{p_2} V dP = V[p_2 - p_1]$$

6 Le premier principe

Le premier principe dit aussi principe de conservation de l'énergie, stipule que :

L'énergie du système se conserve au cours des transformations du système (c.à.d ne se dégrade pas)

L'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre (équivalence des formes d'énergie)

L'énergie d'un système isolé reste constante, $U = \text{cte.}$

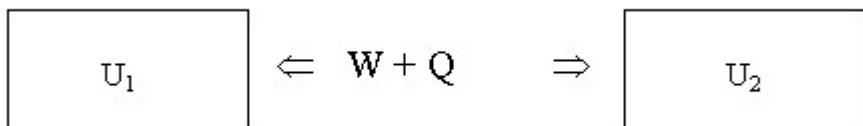
L'énergie d'un système non isolé peut varier par suite d'échanges d'énergie (Q, W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état 1 à un état 2 : on dit qu'il subit une transformation.

D'après le premier principe :

la variation d'énergie interne du système au cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$

l'énergie interne du système varie donc pendant la transformation de

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$



&&

Fig. 3.3 : variation de l'énergie interne du système

6.1 Enoncé du premier principe

" La somme algébrique du travail W et de la chaleur Q échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ΔU de son énergie interne ".

- cette variation est **indépendante** de la nature des transformations, c.à.d du chemin suivi par cette transformation

Cette variation ne dépend que de l'état initial 1 et de l'état final 2

6.2 Expression mathématique du premier principe

pour un système fermé

si la transformation est finie : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$

si la transformation est élémentaire : $dU = dw + dQ$

pour un système ouvert

c.à.d pour un système avec écoulement de fluide, il faut alors ajouter en plus la variation d'énergie cinétique E_C du fluide, d'où :

$$\Delta U + \Delta E_C = W + Q$$

Les équations précédentes sont d'une importance capitale en thermodynamique, car ils permettent de :

- dresser le bilan d'énergie du système (machines thermiques, enceinte...)
- définir le rendement ou le coefficient de performance de ces machines

7 Enthalpie H

L'enthalpie est définie par la relation :

$$H = U + pV$$

c'est une énergie exprimée en [J] ou [kcal]
c'est aussi une fonction d'état comme l'énergie interne U

On a vu que pour une transformation infinitésimale que : $dU = dw + dQ$

$$\text{soit, } dU = dQ - pdv$$

$$\text{or, } dH = dU + d(pV) = dU + pdv + vdp$$

$$\text{soit, } dH = dQ + vdp$$

Conséquences

pour une transformation isochore ($v = \text{cte}$) : $dU = dQ$ (car $dv = 0$)

$$\text{d'où, } \Delta U = \Delta Q = mC_v \Delta T$$

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

Pour les transformations isochores, on utilisera donc la fonction énergie interne soit $U = f(v, T)$ et les deux relations précédentes.

pour une transformation isobare ($p = \text{cte}$) : $dH = dQ$

$$\text{d'où, } \Delta H = \Delta Q = mC_p \Delta T$$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

pour les transformations isobares, on utilisera par contre la fonction enthalpie, soit $H = f(p, T)$ et les deux relations précédentes.

8 Gaz parfait

Le gaz parfait est un gaz idéal :

il correspond à un gaz dilué c.à.d un gaz à pression réduite.

c'est un ensemble de N atomes ou molécules identiques sans interaction entre eux et soumis à une agitation perpétuelle et aléatoire (dite agitation moléculaire ou thermique)

8.1 Equation d'état du gaz parfait

La pression p est définie par la relation
 $pV = NkT = nRT$

en posant, $n = N/NA$ et $R = kNA$

où, n est le nombre de moles, NA est le nombre d'Avogadro et R est la constante universelle des gaz

La relation précédente est l'équation bien connue des gaz parfaits. Comme le nombre de moles est donné par :

$$n = N/NA = m/M$$

la loi des gaz parfait peut aussi s'écrire :

- pour une masse m de gaz : $pV = mrT$

avec, $r = R/M$ désignant la constante individuelle de chaque gaz

8.2 Unités

Dans le système international SI ou MKS, les grandeurs de l'équation des gaz parfaits s'expriment dans les unités suivantes :

$$p = [\text{Pa}] \text{ ou } [\text{N/m}^2]$$

$$V = [\text{m}^3] \text{ et } T = [\text{K}]$$

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

avec la constante de Boltzmann : $k = R/NA = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

et le nombre d'Avogadro : $NA = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molécules/mole}$

8.3 Autres lois des gaz parfaits.

Loi de Mariotte : à $T = \text{cte}$: $p_1 V_1 = p_2 V_2$
Lois de Gay Lussac et Charles :

$$\text{à } V = \text{cte} : \frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{à } p = \text{cte} : \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

8.4 Energie interne du gaz parfait

pour un gaz monoatomique : $U = 3/2 nRT$

8.5 Loi de Joule

Pour un gaz parfait :

- l'énergie interne (et aussi l'enthalpie) ne dépend que de T
- c.à.d. $U = f(T)$ et $H = f(T)$ sont uniquement fonction de T
- les variations ΔU et ΔH pour une transformation isotherme ($T = \text{cte}$) sont nulles
 $\Delta U = 0$ et $\Delta H = 0$

Conséquences

Gaz monoatomique (Ar, He, Ne, ...) :

$$U = 3/2 nRT \text{ et } H = U + pV = 5/2 nRT$$

$$\text{soit, } c_V = dU/dT = 3/2 nR \text{ et } c_P = dH/dT = 5/2 nR$$

Gaz diatomique (H₂, N₂, O₂, ...) : $U = 5/2 nRT$ et $H = 7/2 nRT$

$$\text{soit, } c_V = 5/2 nR \text{ et } c_P = 7/2 nR$$

8.6 Lois des mélanges de gaz

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

La loi de Dalton : $p = \sum_{i=1} p_i$

soit, $pV = NkT = (N_1 + N_2 + \dots)kT = p_1V + p_2V + \dots$

d'où, $p_i = n_i RT/V$

et on a aussi, $p_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$

8.7 Diagrammes des gaz parfaits

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

Pour un gaz parfait, les isothermes sont des hyperboles d'équation $pV = nRT$, voir Fig. 4.3.

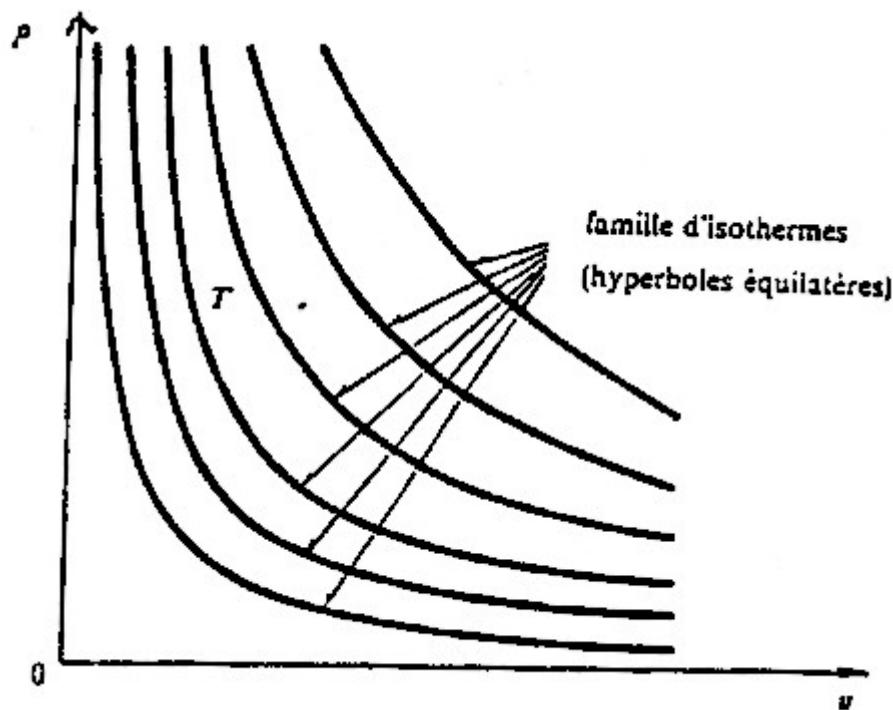


Diagramme de Clapeyron du gaz parfait

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

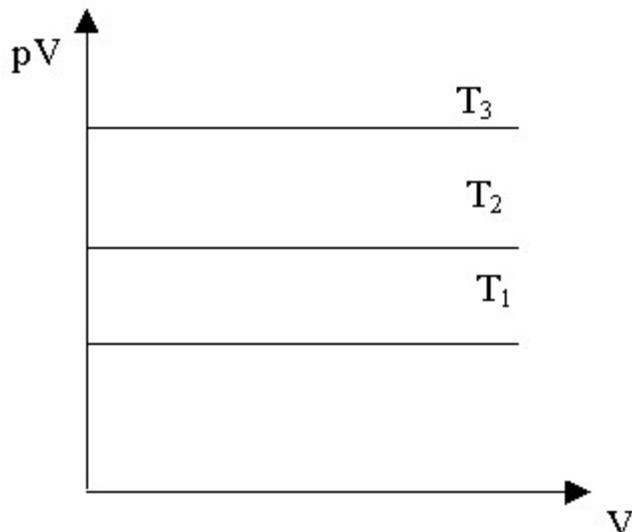


Diagramme d'Amagat du gaz parfait

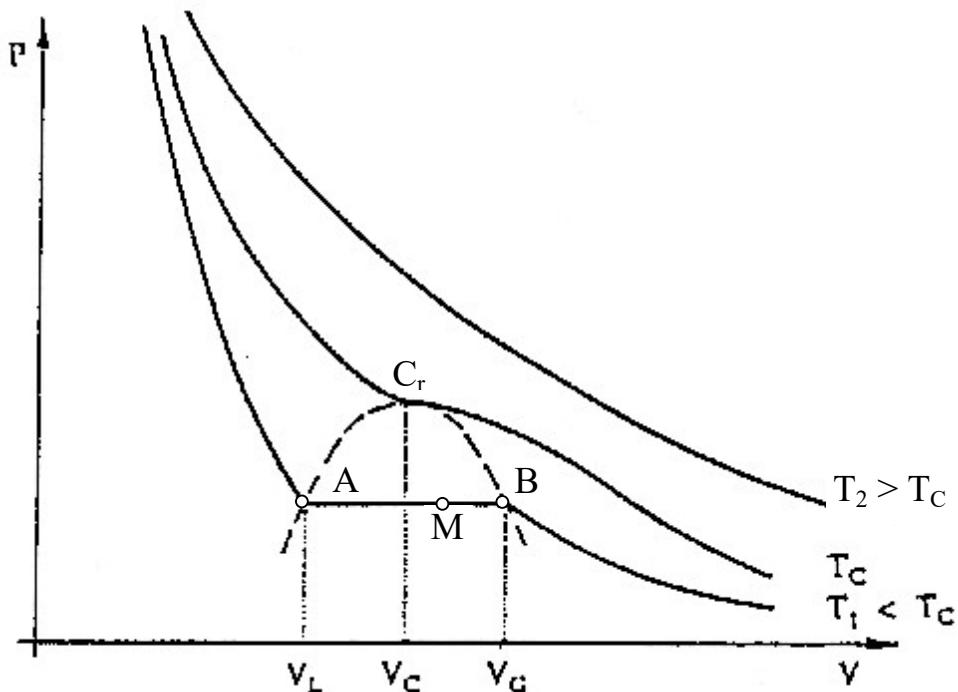
9 Les gaz réels

Les gaz réels ont un comportement très différent des gaz parfaits. Si la pression augmente la loi des gaz réels s'écarte de celle des gaz parfaits, surtout aux hautes pressions (quelques atmosphères). Les gaz réels sont :

décrits par des lois différentes et plus complexes
liquefiables à une température inférieure à la température critique T_c fonction du gaz

Diagrammes du gaz réel

Si on trace expérimentalement les isothermes des gaz réels dans un diagramme de Clapeyron, on obtient des allures des isothermes qui sont très différentes de celles du gaz parfait



Isothermes d'un fluide réel

On constate alors que ces isothermes expérimentales ne ressemblent à celles du gaz parfait que pour les faibles pressions et à grand volume (cas du gaz dilué approchant le gaz parfait).

D'autre part si on comprime le gaz, le comportement va dépendre fortement de la température :

si $T > T_c$, au-dessus d'une certaine température T_c dite critique le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux, mais la loi $p = f(v)$ s'écarte sensiblement de celle du gaz parfait

si $T < T_c$, au-dessous de la température critique on observe un début de liquéfaction du gaz pour (point B, $v = v_g$). Le gaz est en équilibre avec une goutte de liquide à la température T . La partie de gaz liquéfié augmente progressivement si le volume diminue. Au point A, ($v = v_l$), il n'y a plus que du liquide et la liquéfaction est totale. Ensuite, la courbe devient presque verticale étant donné la faible compressibilité des liquides.

si $T = T_c$, le palier de liquéfaction horizontale se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale caractérisé par les valeurs (p_c , v_c , T_c) : Pression, volume et température critiques. Le

point C_r est appelé point critique. Il présente un grand intérêt car il nous permet de connaître la température à laquelle un gaz pourra être condensé en passant par un palier.

La courbe en pointillé est appelée courbe de saturation.

A l'extérieur de cette courbe, nous avons affaire à un fluide homogène : liquide ou vapeur

A l'intérieur la courbe de saturation on a toujours coexistence de l'état liquide (L) et de l'état gazeux (V) : on a alors un mélange L+V dit mélange humide ou vapeur saturante. Le mélange ou vapeur humide est caractérisé par son titre x , indiquant la proportion de vapeur dans le mélange :

Le titre x (en %) du mélange L+V est défini par :

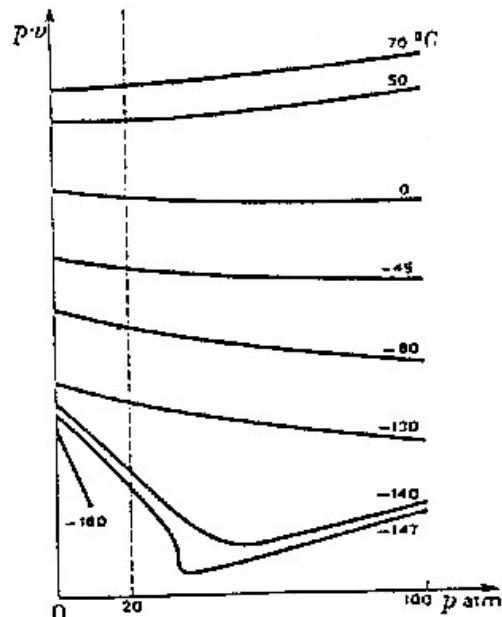
$x = \text{quantité de vapeur} / \text{quantité totale de fluide}$
soit, $x = MA / AB$

si le point M = B, alors on a $x = 1$ (vapeur juste sèche)

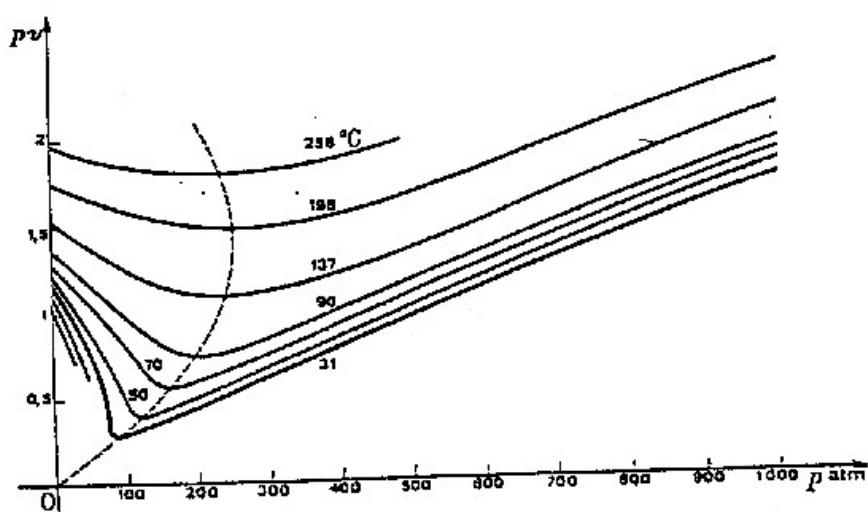
si le point M = A, alors on a $x = 0$ (liquide saturé)

à l'intérieur de la courbe de saturation, on a $0 < x < 1$ (courbes isotitres)

Les gaz réels



ISOTHERMES DES GAZ RÉELS.

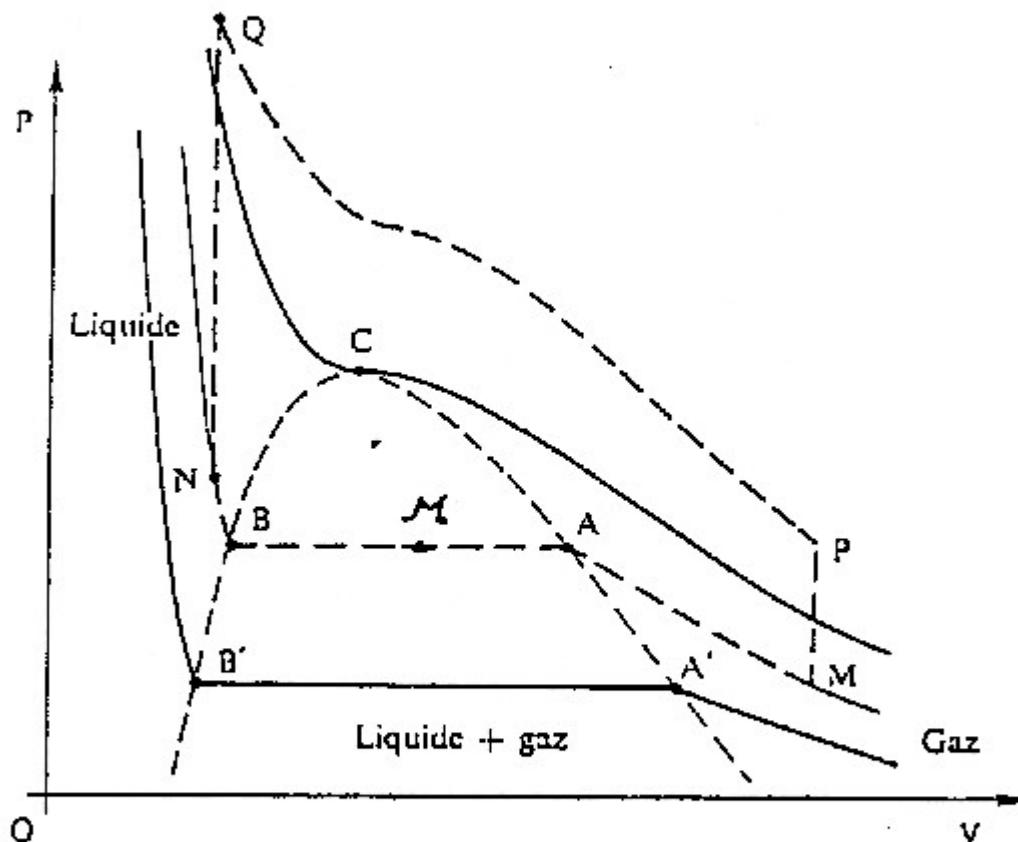


Hélium	— 267,91	Azote	— 147,13	Dioxyde de carbone	31,0
Hydrogène	— 239,91	Oxygène	— 118,82	Eau	374,1

La figure 9-1-2 représente le réseau des isothermes du dioxyde de carbone (l'unité de produit pv est celle relative à la masse gazeuse pour $p = 0$ à

Point critique. Surface (ρ , V, T).

Si nous changeons la température à laquelle nous effectuons la transformation gaz \rightarrow liquide, nous obtenons une autre courbe représentant l'évolution du système (fig. 5-6).



5- 6

Le lieu géométrique des points tels que A et B constitue la *courbe de saturation*. On constate qu'en élevant progressivement la température de travail, il arrive un moment où la liquéfaction ne se produit plus : la pression du système augmente de manière continue, sans palier de condensation. Cette température est appelée *température critique*.

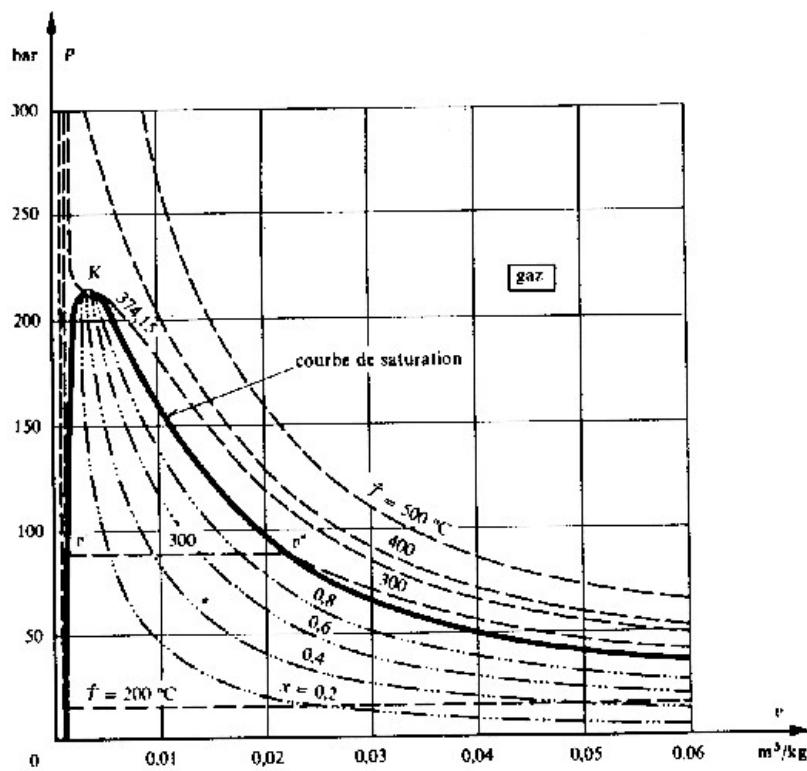


Fig. 4.8 Diagramme $P-v$ relatif à l'eau. $v_k = 0,00317 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ $P_k = 221,29 \text{ bar}$ $T_k = 374,15^\circ\text{C}$.

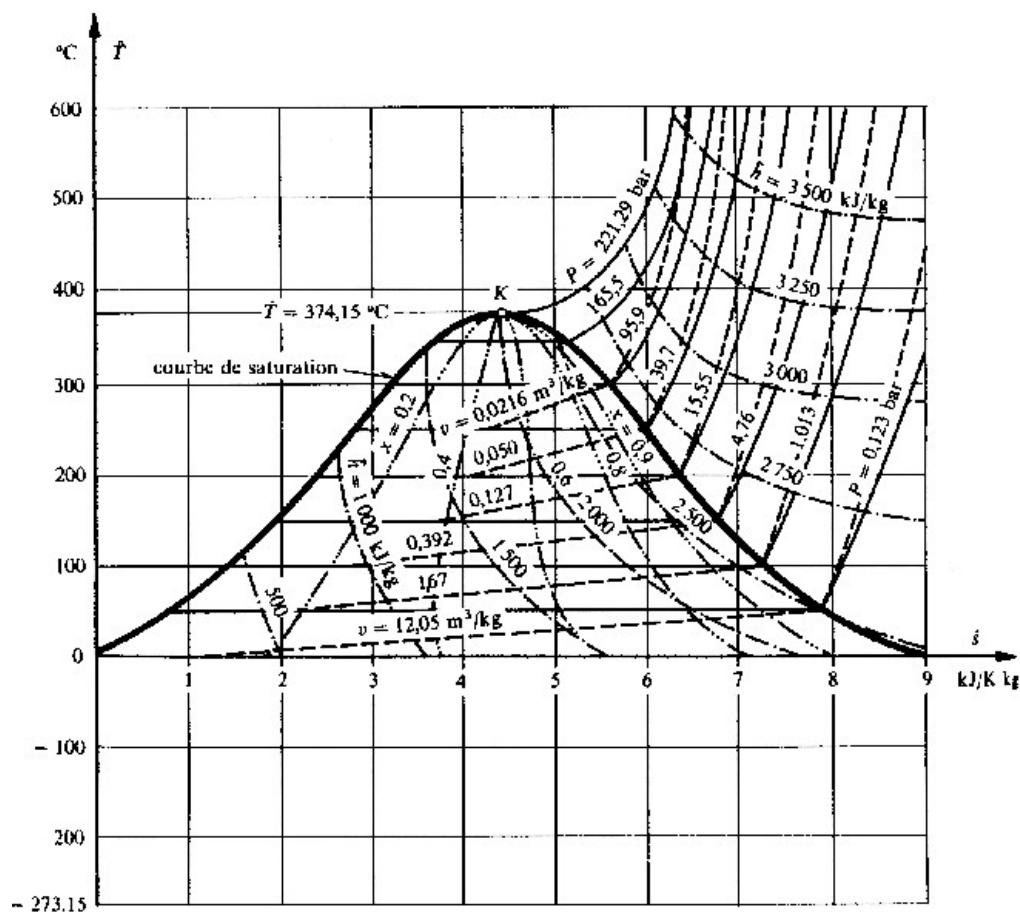
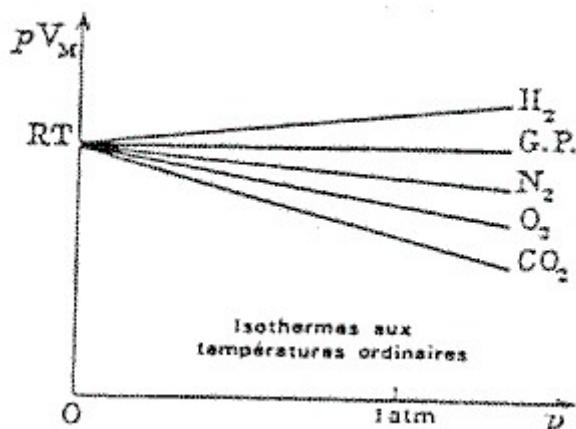


Fig. 4.13 Diagramme $T-s$ relatif à l'eau.

Lois des gaz réels

Le comportement de quelques gaz réels est représenté dans un diagramme d'Amagat, on y constate que :



Comportement de gaz réels

- aux pressions élevées > 1 atm, les gaz réels s'écartent notablement du gaz parfait (courbe horizontale G.P.)
- si la pression p = 0, toutes les courbes convergent vers un seul point RT

Modèle de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

10 Coefficients thermoélastiques des gaz.

Les coefficients thermoélastiques d'un gaz sont définis par les relations suivantes :

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

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

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T$$

où, α est le coefficient de dilatation, β est le coefficient de compressibilité et χ le coefficient de compressibilité isotherme

Pour un gaz parfait, on a :

$$\alpha = 1/T \quad \beta = 1/T \quad \chi = 1/p \text{ soit } \alpha = p\beta \chi$$

Pour un gaz réel, on utilise la formule de van der Waals, p.ex :

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

$$\alpha = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{pV^2} \right)$$

$$\beta = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{a}{RTV} \right)$$

Conclusion

Les gaz réels ont la propriété très utile de pouvoir se liquéfier : les gaz liquéfiés sont utilisés dans de nombreuses applications (cryogénie, aimants supraconducteurs...).

Pour évaporer un liquide, il suffit simplement de chauffer le liquide

La liquéfaction d'un gaz est une opération plus complexe qui nécessite que sa température soit inférieure à sa température critique $T < T_c$:

La condition impérative pour liquéfier un gaz est qu'il faut à la fois :

généralement refroidir le gaz pour abaisser sa température $T < T_c$ puis comprimer le gaz

Un gaz ne peut être liquéfié que si sa température $T < T_c$ et ceci quelque soit la pression la pression appliquée.

On peut actuellement liquéfier tous les gaz (voir le Tableau) par une opération de compressions et détentes successives.

Elément	T° (°C)	critique	T° (°C)	ébullition
R12	112		-29,8	
R22	96		-40,8	
C ₂ H ₄	9,5		-103,7	
CH ₄	-82,6		-161,5	
N ₂	-147		-196	
O ₂	-118,6		-183	
H ₂	-240		-253	
He	-267,9		-269	

Généralement, la détente d'un gaz entraîne un abaissement de sa température. Par contre la compression d'un gaz s'accompagne d'une augmentation de la température.

Chapitre III : LES TRANSFORMATIONS REVERSIBLES

1 Définition

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

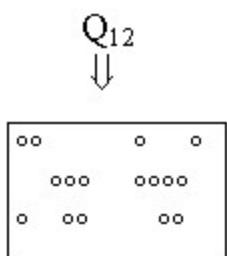
Le fonctionnement des machines thermiques est décrit par un cycle thermodynamique, formé de plusieurs transformations successives, qu'on suppose réversibles.

2 Systèmes Fermés

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

2.1 Transformation isochore ($V = \text{cte}$)

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



Transformation isochore

$$V = \text{cte}$$

$$dV = 0$$

d'où,

2.1.1 Travail :

$$\text{on a, } dw = -pdV$$

l'enceinte étant indéformable ($dV = 0$), $w_{12} = 0$

2.1.2 Chaleur

on a,

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

Energie interne et enthalpie

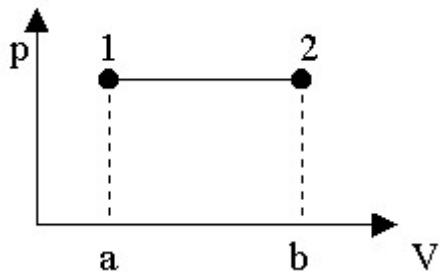
$$\text{on a, } \Delta U = w_{12} + Q_{12} \text{ (avec } w_{12} = 0\text{)}$$

$$\text{soit, l'énergie interne } \Delta U = Q_{12} = mc_v(T_2 - T_1)$$

$$\text{et l'enthalpie, } \Delta H = H_2 - H_1 = mc_p(T_2 - T_1)$$

2.2 Transformation isobare ($p = \text{cte}$)

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



$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

2.2.1 Travail

$$w_{12} = -p(V_2 - V_1) = nRT(T_1 - T_2) = \text{aire a12b}$$

2.2.2 Chaleur

$$\text{on a, } dH = dQ + Vdp \text{ (or } dp = 0\text{)} \Rightarrow dQ = dH$$

$$Q_{12} = H_2 - H_1 = mc_p(T_2 - T_1)$$

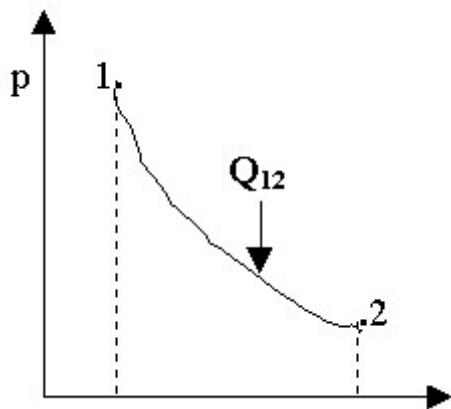
Energie interne et enthalpie

on a, $\Delta U = Q_{12} + W_{12}$

et $\Delta U = mc_v(T_2 - T_1)$

$\Delta H = Q_{12} = mc_p(T_2 - T_1)$

2.3 Transformation isotherme ($T = \text{cte}$)



Transformation isotherme

$$p_1 V_1 = m r T_1$$

$$p_2 V_2 = m r T_2$$

soit => $p_1 V_1 = p_2 V_2$

2.3.1 Travail

$$W_{12} = m r T \ln p_2 / p_1 = m r T \ln V_1 / V_2$$

2.3.2 Chaleur

comme, $T = \text{cte}$ et $U = f(T)$ uniquement on a :

$$Q_{12} = - W_{12} = m r T \ln p_1 / p_2 \quad (\text{car } \Delta U = 0)$$

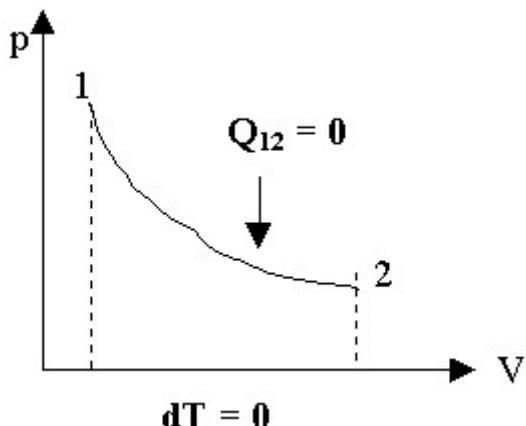
Energie interne et enthalpie

on a, $\Delta U = 0$ car, $U = f(T)$

d'où, $\Delta H = 0$ car, $H = f(T)$

2.4 Transformation isentrope

$Q = 0$ (ou adiabatique réversible)



Transformation isentrope

or, $dU = dQ + dw$ (et $dQ = 0$)

$$dQ = dU + pdV = mc_v dT + pdV = 0$$

$$dQ = dH - Vdp = mc_p dT - Vdp = 0$$

soit,

$$mc_v dT = -pdV \quad (1)$$

$$mc_p dT = +Vdp \quad (2)$$

En divisant membre à membre (2)/(1) :

$$\frac{c_p}{c_v} = -\frac{V dp}{p dv}$$

$$\text{en posant : } \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v}$$

On obtient :

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dv}{v}$$

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

$$pV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow \text{ou } p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

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

On a les relations : $pV = nRT$ et $pV^\gamma = \text{cte}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow p^{1-\gamma} \times T^\gamma = Cst$$

- pour le couple (p, T) :

- pour le couple (v, T) :

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

d'où les relations : $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ et $T_1 p_1^{1-\gamma} = T_2 p_2^{1-\gamma}$

$$W_{12} = - \int_1^2 pdV = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = \frac{n \times r}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

2.4.1 Travail

soit, $w_{12} = mr(T_2 - T_1)/(\gamma - 1) = (p_2 V_2 - p_1 V_1)/(1-\gamma)$

2.4.2 Chaleur

transformation adiabatique, $Q_{12} = 0$

Energie interne et enthalpie

$$\Delta U = mc_v(T_2 - T_1)$$

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

et $\Delta H = mc_p(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$

2.5 Transformation polytrope

C'est une transformation avec échange de chaleur Q# 0.

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

$$pV^k = \text{cte}$$

avec, $1 < k < \gamma$

