



**Université Internationale
de Casablanca**

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

Nous innovons pour votre réussite !

COURS

**THERMODYNAMIQUE
APPLIQUEE**

FILIÈRE TC

SESSION S5



La thermodynamique est la science des échanges d'énergie entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de la transformation de la matière.

Concepts de base

- **Processus**: chemin suivi dans une transformation
 - *Cyclique*: état final=état initial
 - *Isotherme*: $T = \text{constante}$
 - *Isobare*: $P = \text{constante}$
 - *Isochore*: $V = \text{constante}$
 - *Adiabatique*: $q=0$

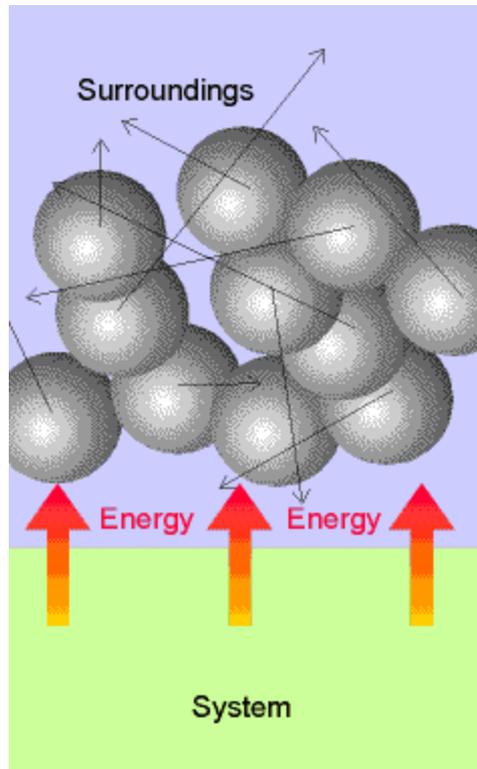
Quelques transformations particulières

- isobare	la pression du système P reste constante lors de la transformation.
- isotherme	la température du système T reste constante lors de la transformation
- monotherme	les échanges de chaleur ont lieu avec un thermostat à température extérieure constante, T_e .
- isochore	le volume du système reste constant lors de la transformation (parois indéformables).
- adiabatique	le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.
- cyclique	l'état final coïncide avec l'état initial.
- polytropique	Transformation réelle, intermédiaire entre l'isotherme et l'adiabatique.

Concepts de base

- **Processus**: chemin suivi dans une transformation
- **Paroi adiabatique** : imperméable à l' échange de chaleur.
- **Paroi diatherme** : perméable à l' échange de chaleur
- **Etat d' équilibre** : état vers lequel le système tend à aller (ou à revenir).
- **Variable d' état** : grandeur macroscopique définissant l' état du système (P, V, T, n ...).

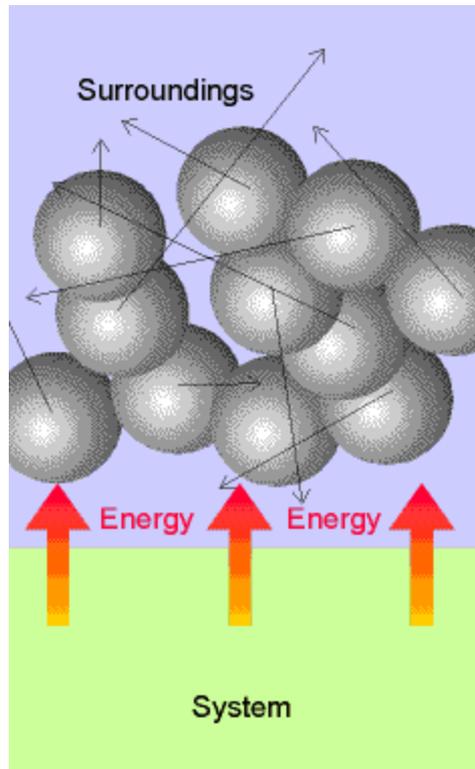
TRAVAIL ET CHALEUR



chaleur q = énergie échangée
via **mouvements désordonnés**

TRAVAIL ET CHALEUR

$T_{ex} \neq T_{in}$
(déséquilibre de
température)

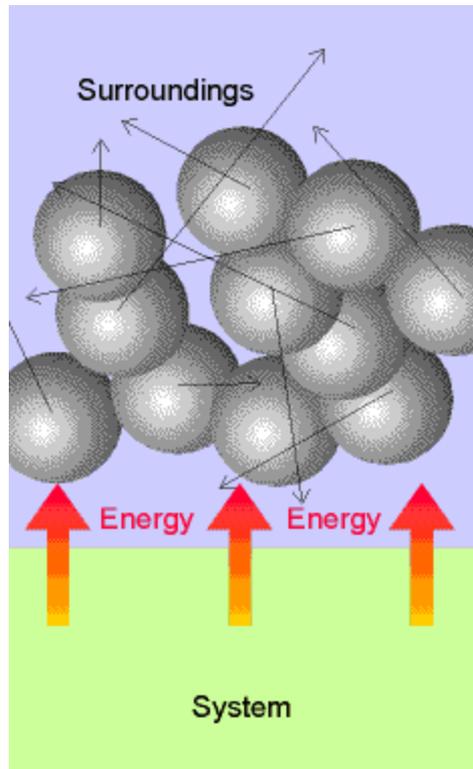


chaleur q =énergie échangée
via **mouvements désordonnés**

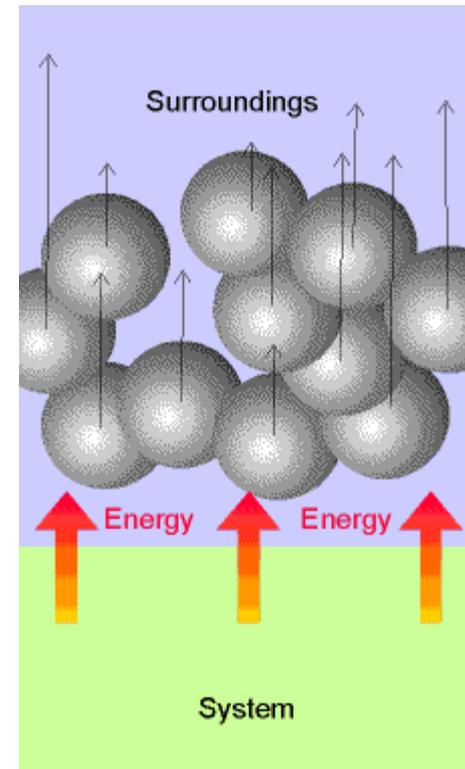
TRAVAIL ET CHALEUR

$$T_{ex} \neq T_{in}$$

(déséquilibre de
température)



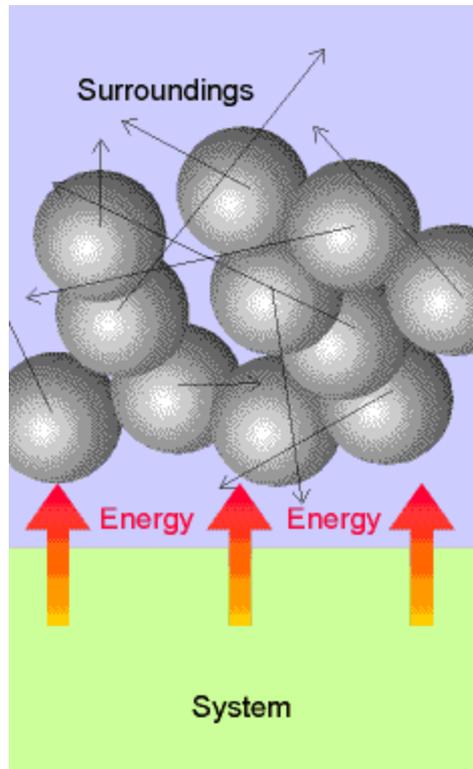
chaleur q =énergie échangée
via **mouvements désordonnés**



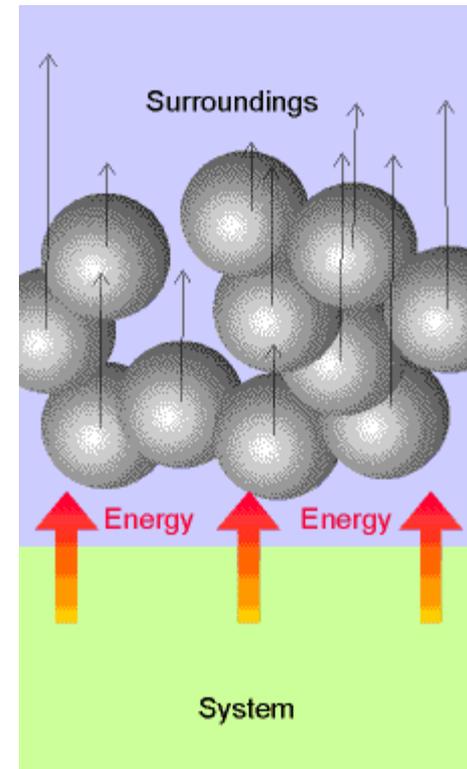
travail w =énergie échangée via
mouvements ordonnés

TRAVAIL ET CHALEUR

$T_{ex} \neq T_{in}$
(déséquilibre de
température)



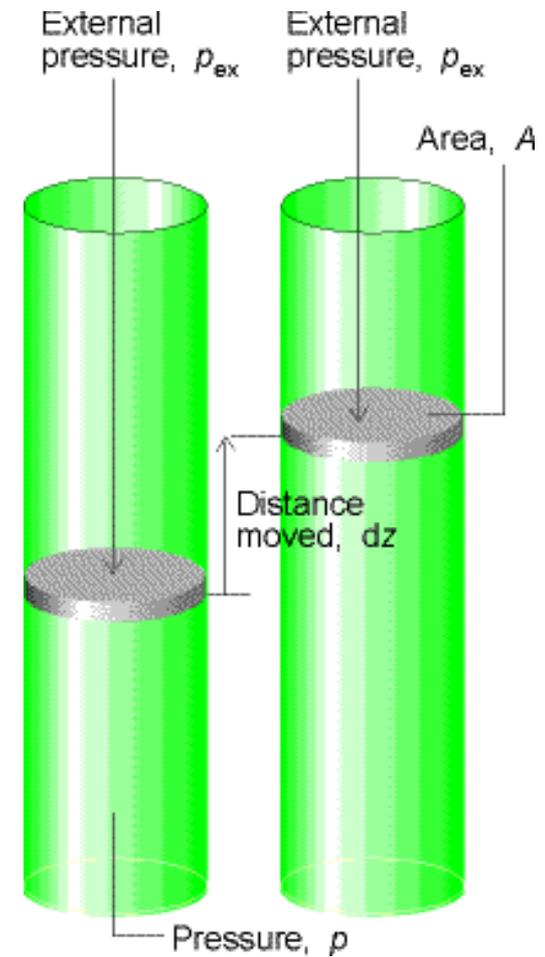
chaleur q =énergie échangée
via mouvements désordonnés



$P_{ex} \neq P_{in}$
(déséquilibre de forces)

travail w =énergie échangée via
mouvements ordonnés

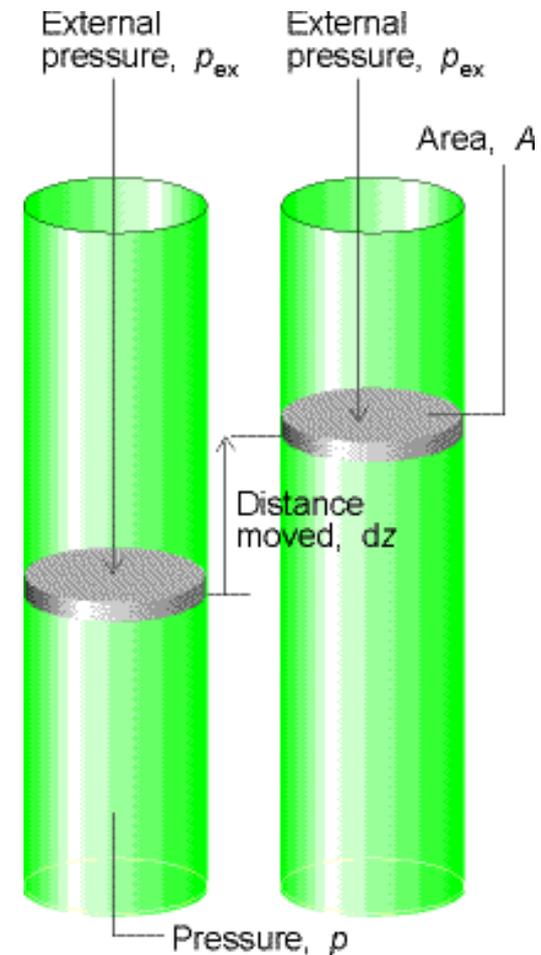
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME



TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

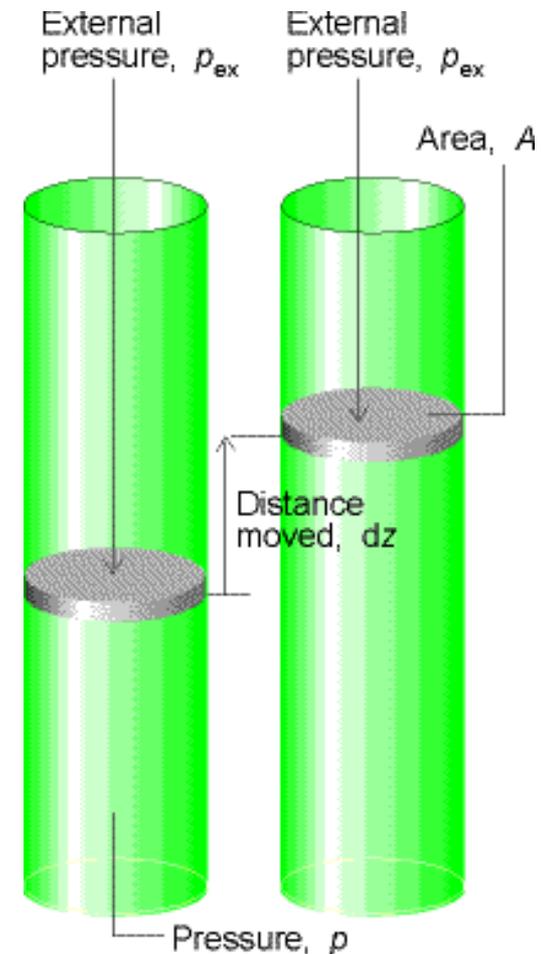


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

$$\vec{F} = P_{ex} A(-\vec{n}) = -P_{ex} A\vec{n}$$



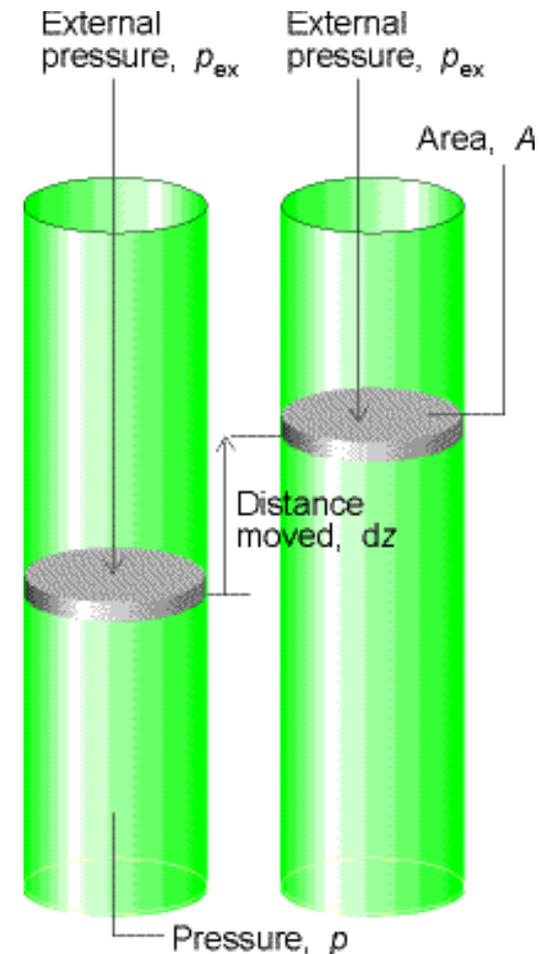
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

$$\vec{F} = P_{ex} A (-\vec{n}) = -P_{ex} A \vec{n}$$

$$d\vec{z} = dz \vec{n} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} dz < 0 \Leftrightarrow \text{compression} \\ dz > 0 \Leftrightarrow \text{détente} \end{cases}$$



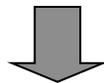
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

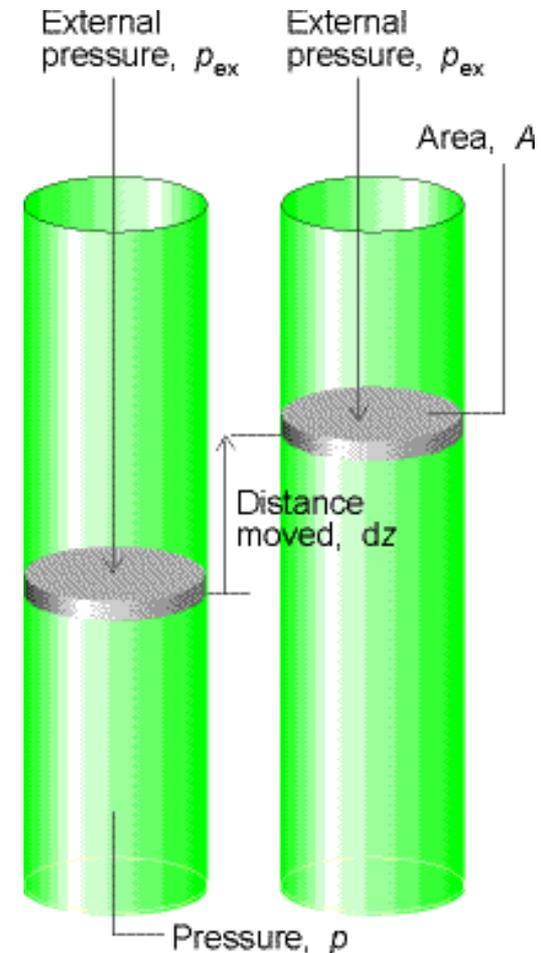
$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

$$\vec{F} = P_{ex} A (-\vec{n}) = -P_{ex} A \vec{n}$$

$$d\vec{z} = dz \vec{n} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} dz < 0 \Leftrightarrow \text{compression} \\ dz > 0 \Leftrightarrow \text{détente} \end{cases}$$



$$dW = -P_{ex} A dz = -P_{ex} dV$$



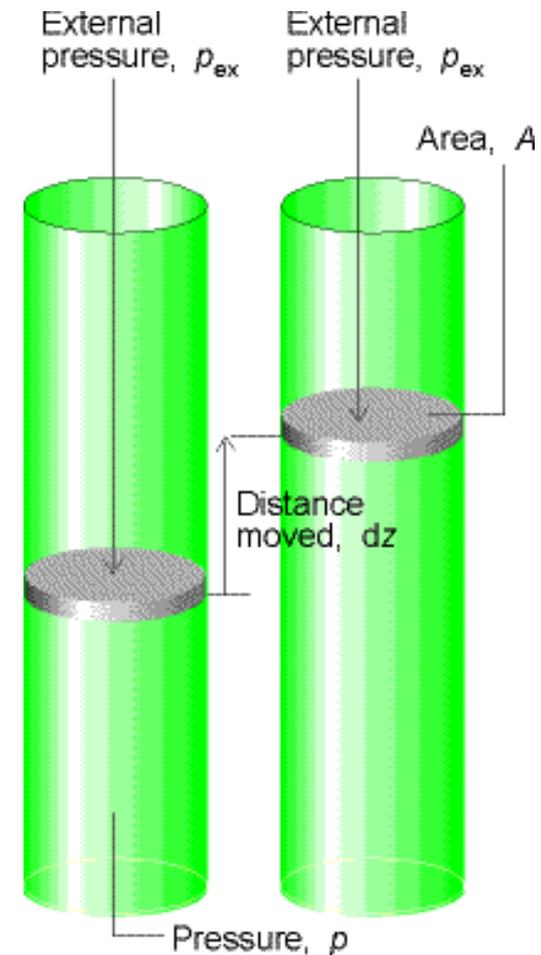
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

Pour un déplacement fini Δz

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{ex} dV$$

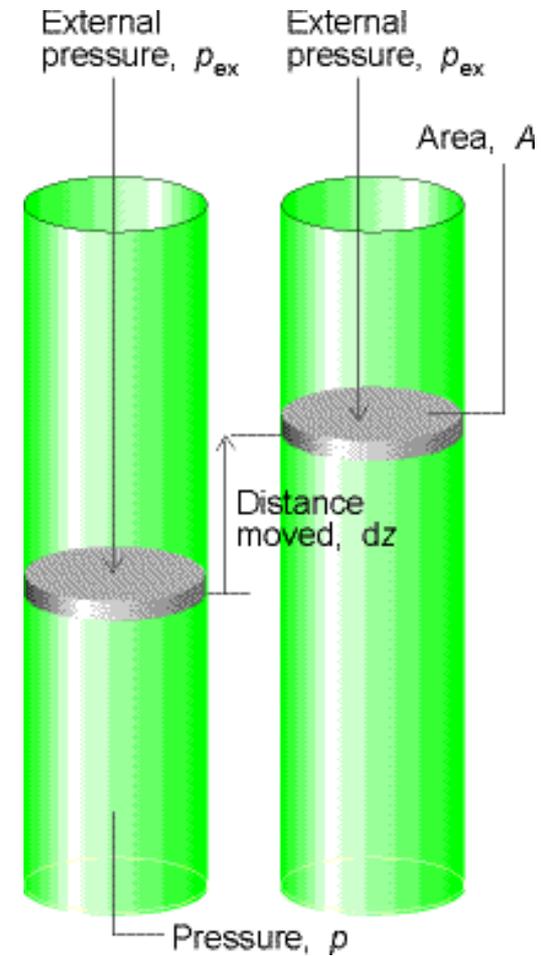


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{\text{ex}} dV$$

Exemple 1: $P_{\text{ex}} = 0$

$$w = 0$$

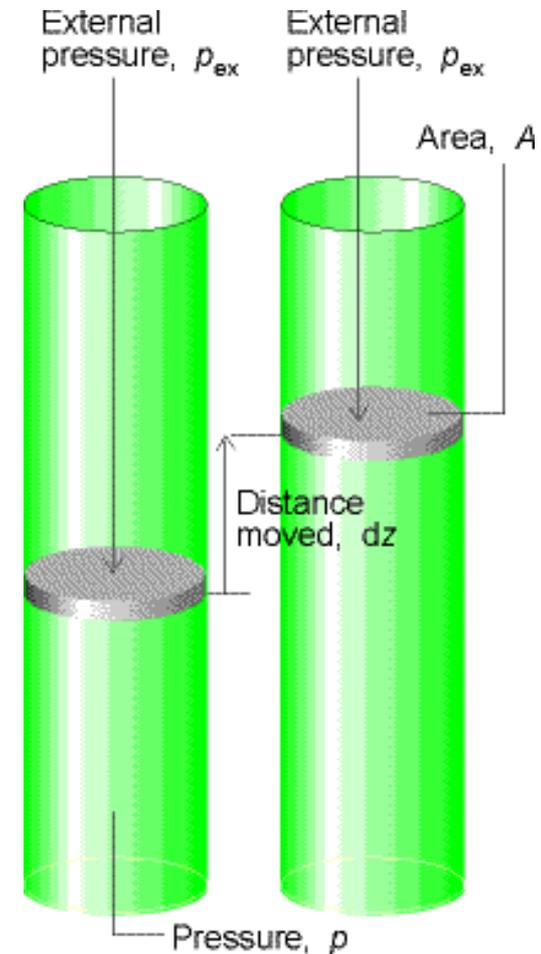


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{ex} dV$$

Exemple 2: $P_{ex} = \text{constante}$

$$w = -P_{ex} (V_2 - V_1) = -P_{ex} \Delta V$$



TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

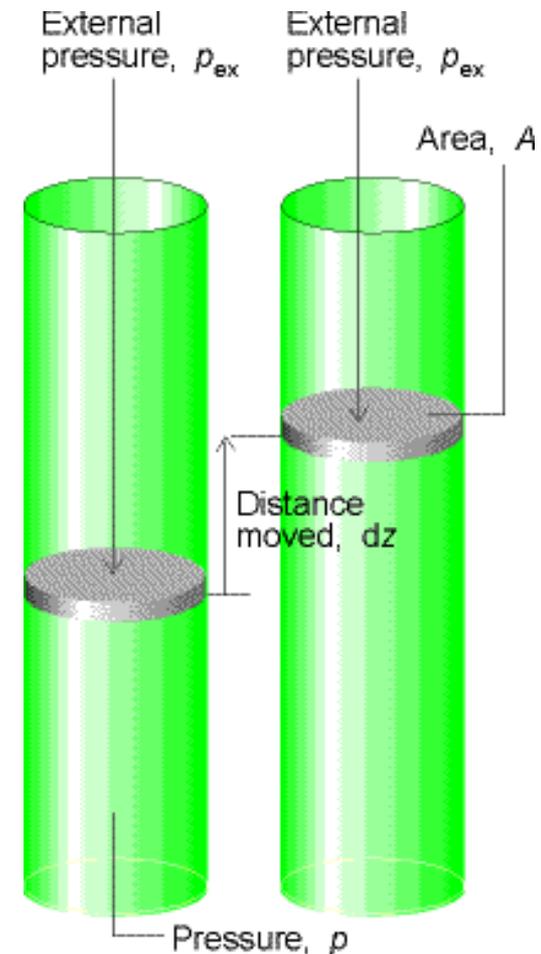
$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{\text{ex}} dV$$

Exemple 3: $P_{\text{ex}} = P$ à $T = \text{const}$

$$w = - \int_{\text{chemin}} P dV$$

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \downarrow \quad \text{pour un gaz parfait}$$

$$w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$



Jules Henri Poincaré (April 29, 1854 – July 17, 1912)



« ...un principe est une proposition première posée et non déduite ...»

«...quand une loi a reçu une confirmation suffisante de l'expérience, on peut l'ériger en principe ...»

- **Enoncé:**

L' énergie ne peut ni se créer ni se perdre, elle ne fait que se transformer = principe de conservation de l' énergie.

- Un système thermodynamique a une énergie interne noté **U**.

- ◆ Premier Principe :
- ◆ L' énergie d' un système isolé reste constante au cours du temps
- ◆ Il ne peut se créer ni se détruire d' énergie

Termes impropres

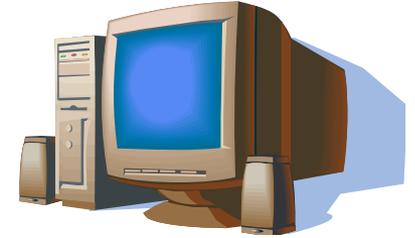
- ◆ « Production »
- ◆ « Consommation »

d' énergie

Dans tous les cas

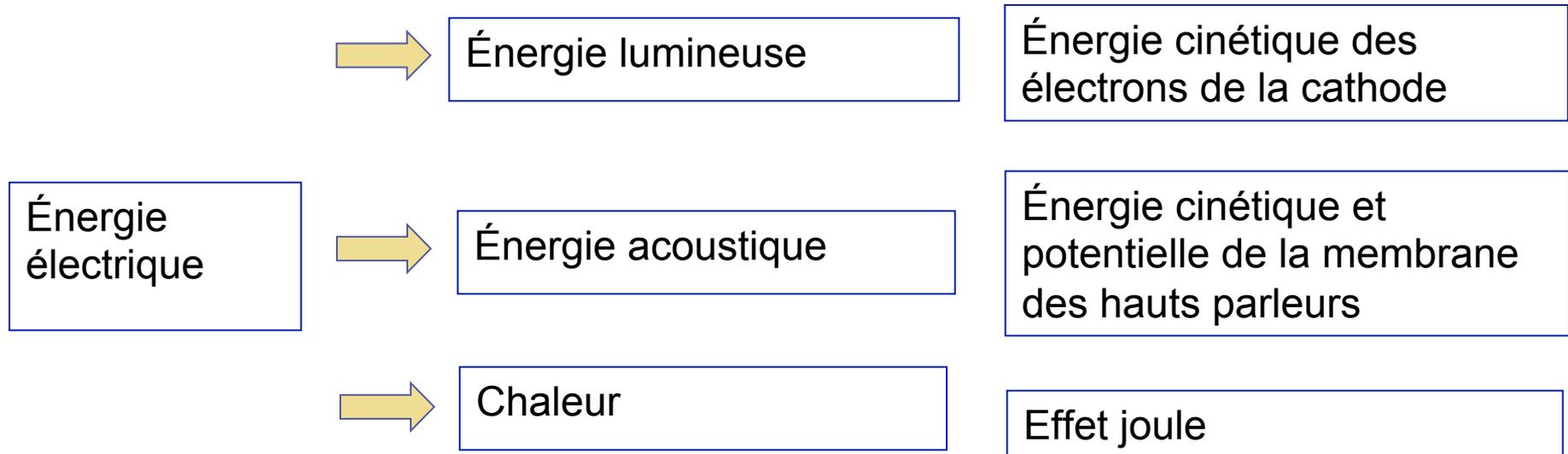
- ◆ « Changement de forme »
- ◆ « transfert »

d' énergie



◆ Premier Principe :

« Mon PC consomme de l'énergie électrique »

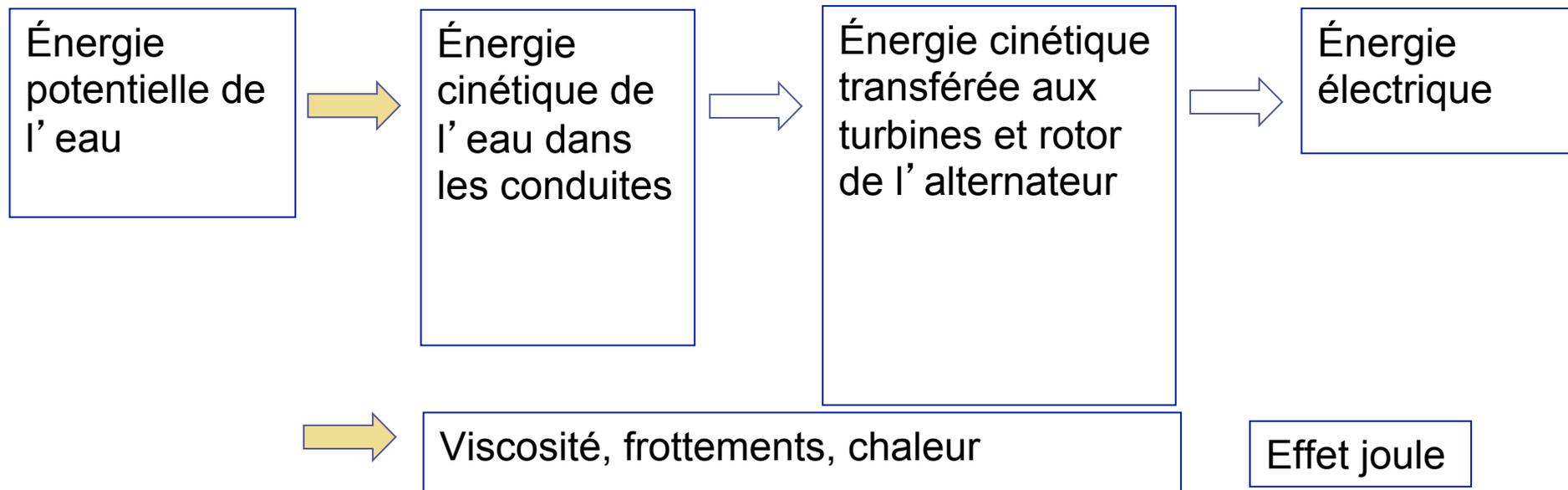


Le premier principe

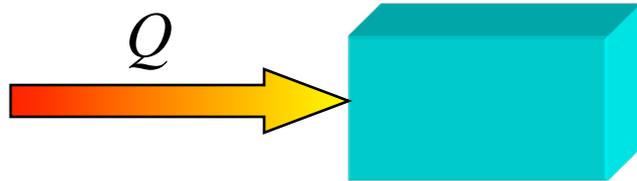


◆ Premier Principe :

« Une centrale hydro-électrique produit de l' énergie électrique »

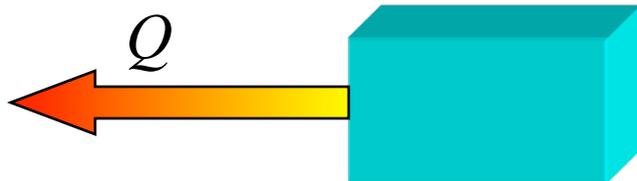


Échauffement



$$Q > 0$$

T augmente
 $\Delta T > 0$



$$Q < 0$$

T diminue
 $\Delta T < 0$

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Capacité thermique (ou calorifique)

extensive

$$C = \frac{Q}{n\Delta T}$$

Chaleur spécifique molaire ($\text{JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$)

intensive

$$C = \frac{Q}{m\Delta T}$$

Chaleur spécifique massique ($\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$)

Chaleur spécifique

Dépend des variables thermodynamiques : T , p , V , ...

$$C_p = \left. \frac{Q}{n\Delta T} \right|_{p=Cte}$$

$$C_v = \left. \frac{Q}{n\Delta T} \right|_{v=Cte}$$

Exemples :

Gaz réel : $C_p = a + bT + cT^2$

Métal (basse température) :

$$C_v = \alpha T$$

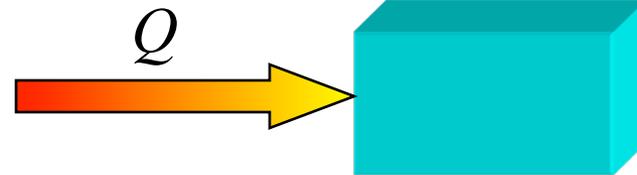
Isolant (basse température) :

$$C_v = \beta T^3$$

Calorimétrie

$$Q = n \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT$$

Échauffement simple

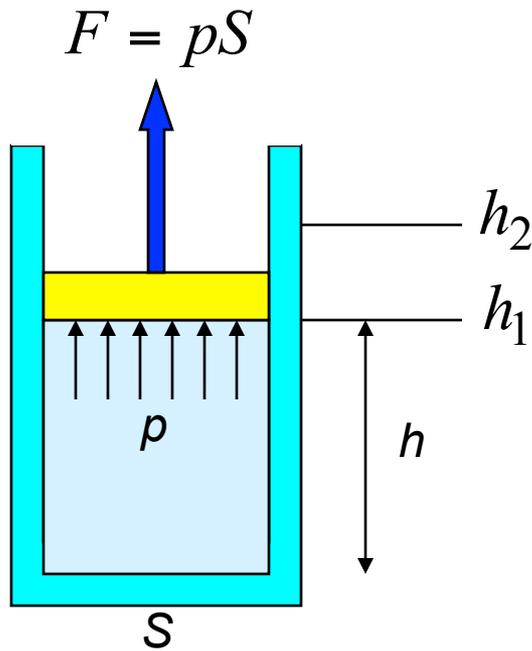


$T_i \rightarrow T_f$

Échauffement avec
changement de phase

$$Q = n \int_{T_i}^{T_c} C_{p,l}(T) dT + nL_p + n \int_{T_c}^{T_f} C_{p,g}(T) dT$$

Échange de travail



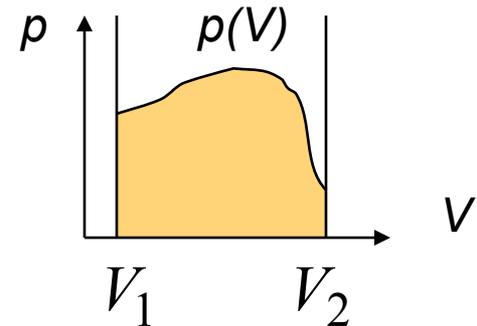
Expansion infiniment lente
Énergie fournie

$$W = -\int_{h_1}^{h_2} F dh = -\int_{V_1}^{V_2} pS \frac{dV}{S} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Convention égoïste :

Expansion $V_2 > V_1 \Rightarrow W < 0$

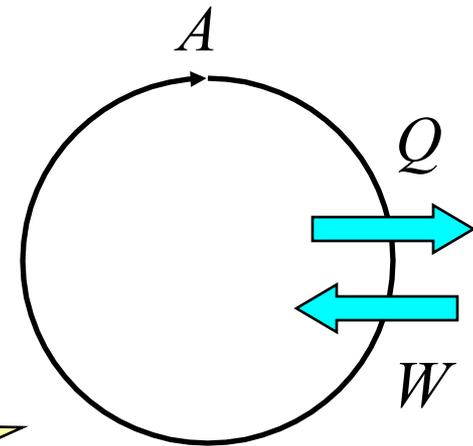
Compression $V_2 < V_1 \Rightarrow W > 0$



Échange de travail et de chaleur sur un cycle

Cycle :

Transformation dans laquelle l'état **final** du système coïncide avec l'état **initial**



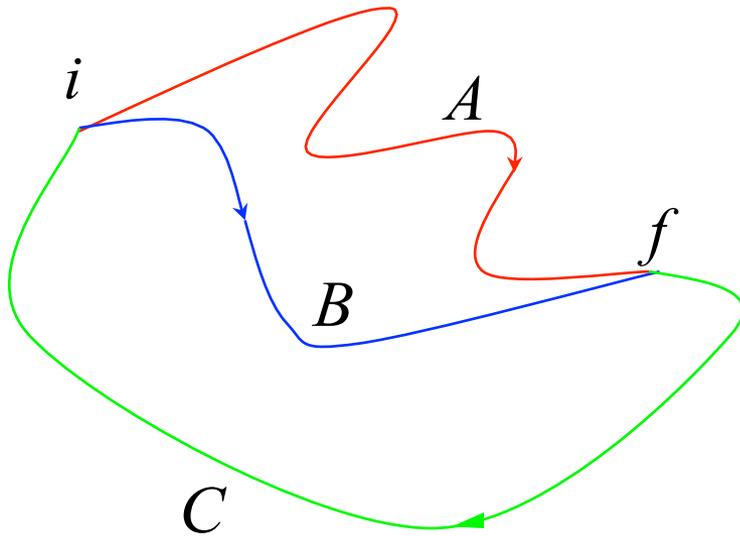
$$Q + W = 0$$

Premier principe de la thermodynamique

Sur un cycle, les échanges de chaleur et de travail s'annulent

Le premier principe

Échange de chaleur et de travail sur une transformation ouverte



$$Q_A + W_A + Q_C + W_C = 0$$

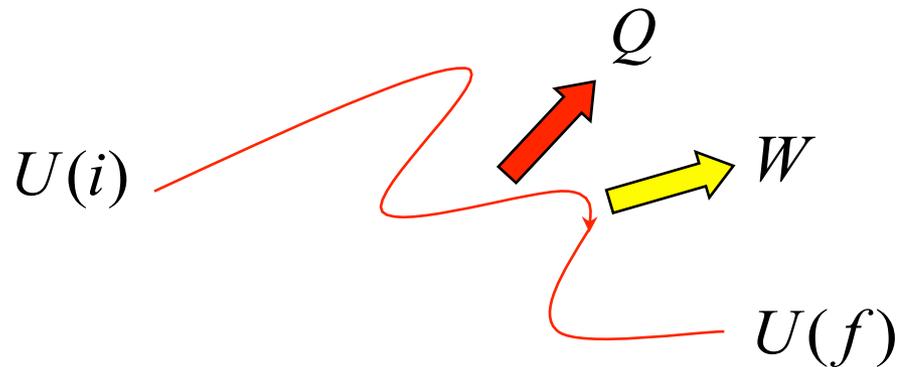
$$Q_B + W_B + Q_C + W_C = 0$$

$$Q_A + W_A - Q_B - W_B = 0$$

$$Q_A + W_A = Q_B + W_B$$

La somme des échanges en chaleur et en travail est indépendante du chemin suivi par la transformation

Énergie interne et échanges



$$U(i) + Q + W = U(f)$$

$$Q + W = U(f) - U(i)$$

$\Delta U = Q + W$

Transformations d'un gaz parfait

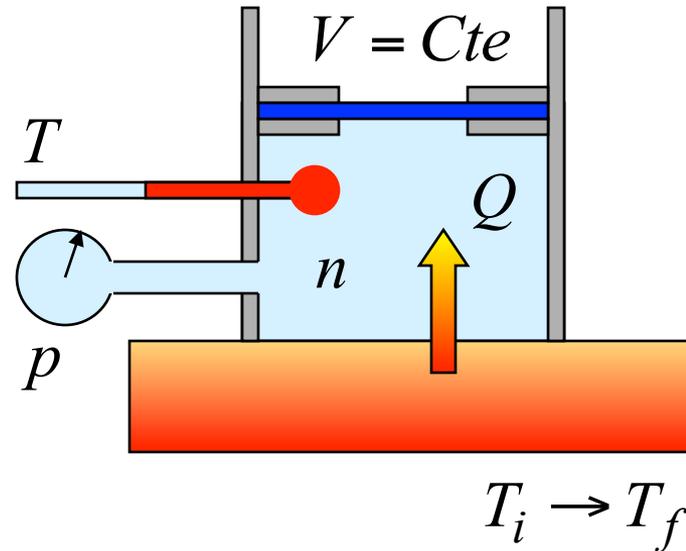
- Volume constant (**isochore**)
- Pression constante (**isobare**)
- Température constante (**isotherme**)
- Sans échange de chaleur (**adiabatique**)

$$\Delta U = Q + W$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$$

Volume constant (isochore)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$$



$$V = Cte \Rightarrow W = 0$$

$$Q = nC_v(T_f - T_i)$$

$$\Delta U = Q + W = nC_v(T_f - T_i) = nC_vT_f - nC_vT_i$$

$$p = \left(\frac{n}{V} R \right) T$$

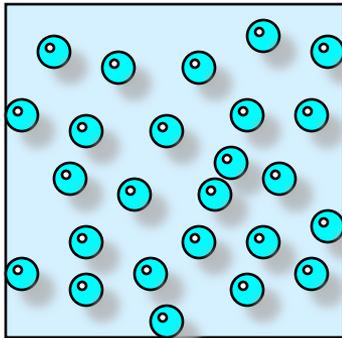
$$\hookrightarrow U(T) = nC_vT + A$$

Énergie interne d'un gaz parfait

$$\Delta U = U(T_f) - U(T_i) = nC_v(T_f - T_i)$$

$$U(T) = nC_vT + A$$

Interprétation microscopique



$$U = nN_A \left(\frac{1}{2} mc^2 \right)$$

$$U = nN_A \left(\frac{3}{2} kT \right)$$

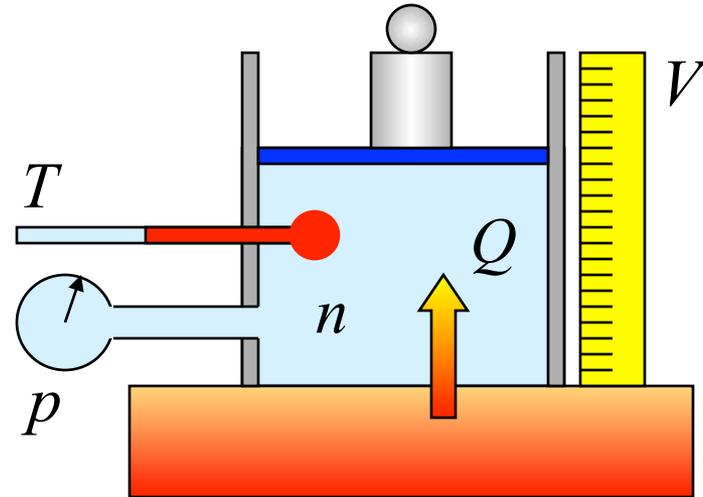
$$U = n \left(\frac{3}{2} N_A k \right) T = n \left(\frac{3}{2} R \right) T$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend **que** de la température !

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

Pression constante (isobare)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$$



$$Q = nC_p(T_f - T_i)$$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -p(V_f - V_i)$$

$$\Delta U = nC_p(T_f - T_i) - p(V_f - V_i)$$

$$p = Cte$$

$$V_i \rightarrow V_f$$

$$T_i \rightarrow T_f$$

L' énergie interne dépendrait-elle de p et V ?

Pas de paradoxe

$$\Delta U = nC_p(T_f - T_i) - p(V_f - V_i)$$

$$pV_f = nRT_f$$

$$pV_i = nRT_i$$

Équation
d'état

$$\Delta U = nC_p(T_f - T_i) - nR(T_f - T_i)$$

$$\Delta U = n(C_p - R)(T_f - T_i)$$

$$U(T) = n(C_p - R)T$$

Comparer

$$U(T) = n\left(\frac{3}{2}R\right)T \quad \longrightarrow \quad C_p - R = \frac{3}{2}R \quad \longrightarrow$$

$$C_p = \frac{5}{2}R$$

Différence des chaleurs spécifiques

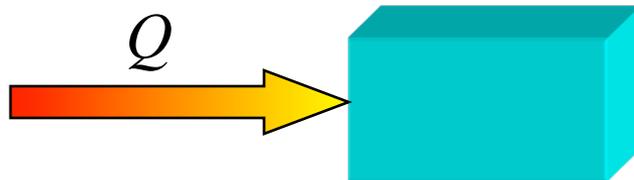
$$C_p = \frac{5}{2}R$$

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

$$C_p > C_v$$

$$C_p - C_v = R$$

Relation de Mayer



$$T_1 \rightarrow T_2$$

$$Q \Rightarrow \begin{cases} V \text{ constant} \Rightarrow \Delta U \Rightarrow \Delta T \\ p \text{ constant} \Rightarrow \begin{cases} W \\ \Delta U \Rightarrow \Delta T \end{cases} \end{cases}$$

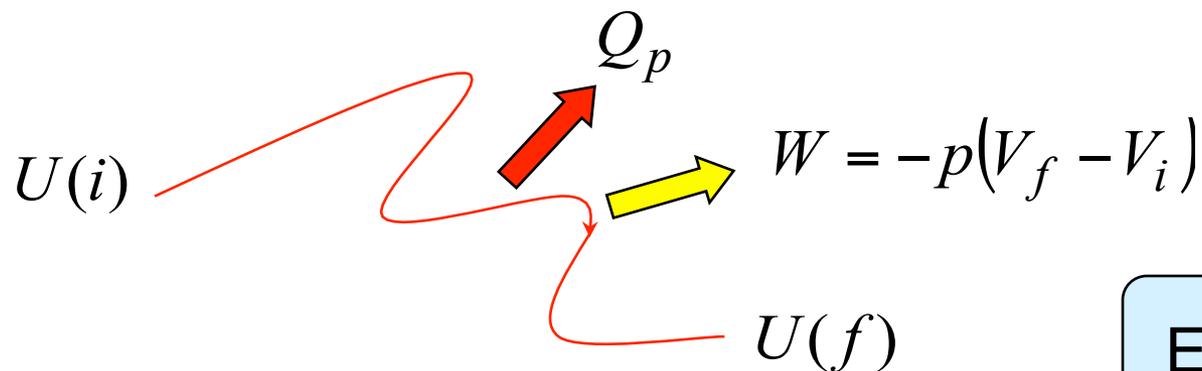
L'enthalpie

- H est appelé l'enthalpie

L'enthalpie correspond aux échanges de chaleur qui ont lieu au sein de notre système lors d'une transformation isobare.

Il s'agit d'une énergie donc son unité est en: J.mol^{-1}

Enthalpie



$$Q_p = (U_f - U_i) + p(V_f - V_i)$$
$$= (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i)$$

Enthalpie

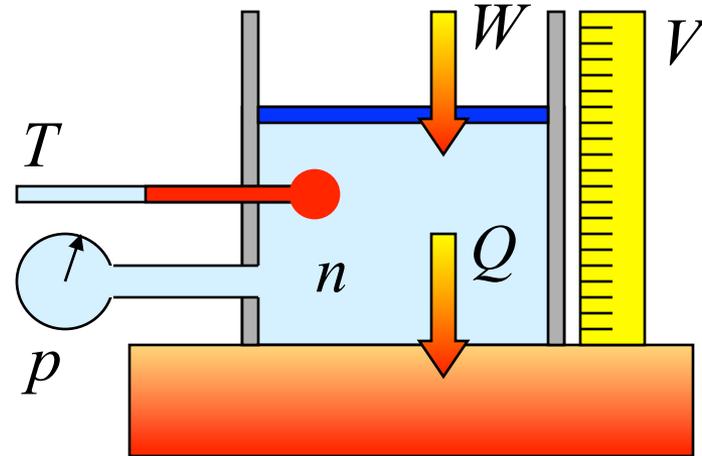
Posons $H = U + pV$

Chaleur de réaction
à pression constante

$$Q_p = H_f - H_i$$

Température constante (isotherme)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$$



$$T_f = T_i \Rightarrow U_f = U_i \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$V_i \rightarrow V_f$$

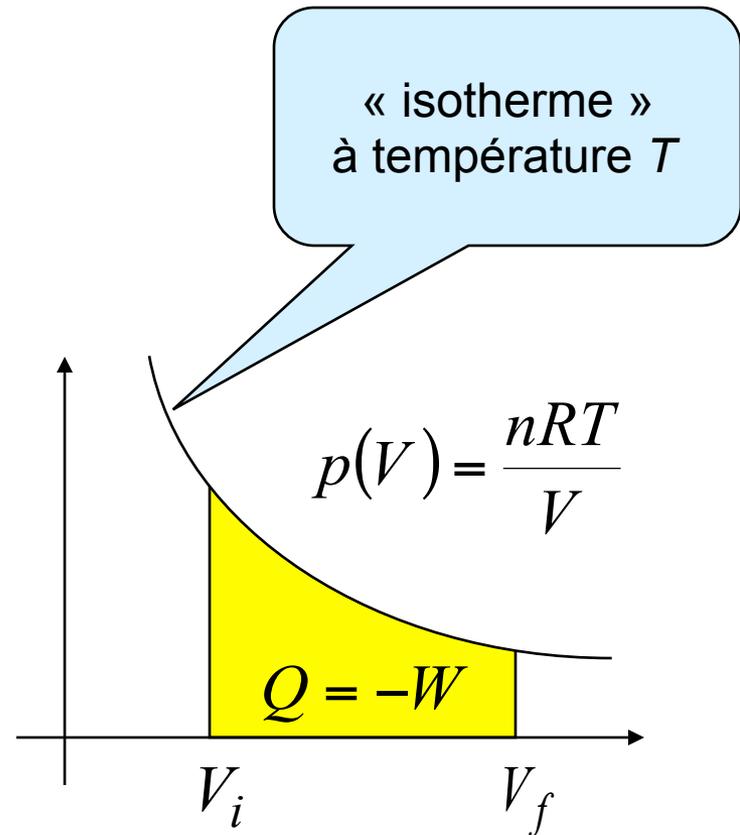
$$p_i \rightarrow p_f$$

$$\Delta U = Q + W = 0$$

$$Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Chaleur isotherme

$$\begin{aligned} Q &= -W \\ &= nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ &= nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$



$p=p(V)$ *adiabatique*

$$dU = n \left(\frac{3}{2} R \right) dT = -pdV$$

$$d(pV) = nRdT$$

$$dT = \frac{1}{nR} pdV + \frac{1}{nR} Vdp$$

$$\frac{3}{2} (pdV + Vdp) = -pdV$$

$$\frac{3}{2} Vdp = -\frac{5}{2} pdV$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{5}{3} \frac{dV}{V}$$

$p=p(V)$ *adiabatique*

$$\int \frac{dp}{p} = -\frac{5}{3} \int \frac{dV}{V} + Cte$$

$$\ln p = -\frac{5}{3} \ln V + Cte$$

$$\ln pV^{\frac{5}{3}} = Cte$$

$$pV^{\gamma} = Cte \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

Travail

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -p_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV = -p_i V_i^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_i}^{V_f}$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1} p_i V_i^\gamma (V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1})$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1} p_i V_i V_i^{\gamma-1} (V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1})$$

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma-1} \left(\frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}} - 1 \right)$$

Travail adiabatique

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left(\frac{p_f V_f}{p_i V_i} \frac{p_i V_i^\gamma}{p_f V_f^\gamma} - 1 \right)$$

Mais : $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left(\frac{p_f V_f}{p_i V_i} - 1 \right)$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{1}{\frac{5}{3} - 1} = \frac{3}{5 - 3} = \frac{3}{2}$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (p_f V_f - p_i V_i)$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (nRT_f - nRT_i)$$

$$W = n \left(\frac{3}{2} R \right) (T_f - T_i)$$