

Polycopié de cours

PHYSIQUE STATISTIQUE

Master 1 Physique des Matériaux
Master 1 Physique Energétique et Energies Renouvelables

Université Ziane Achour – Djelfa

CHAPITRE II

RAPPELS DE

THERMODYNAMIQUE

| | | |
|------|---|----|
| I. | <u>VARIABLES THERMODYNAMIQUES</u> | 2 |
| II. | <u>PREMIER PRINCIPE</u> | 4 |
| III. | <u>TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES</u> | 10 |
| IV. | <u>DEUXIÈME PRINCIPE</u> | 15 |

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

I. VARIABLES THERMODYNAMIQUES

VARIABLES THERMODYNAMIQUES

Température (T) : C'est une quantité qui mesure une propriété du système connue intuitivement, bien que difficile à définir macroscopiquement. Au niveau microscopique, la température nous donne une mesure de l'agitation (énergie cinétique) des particules composant le système.

La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre. Son unité est le Kelvin ou le degré Celsius, ce dernier à la même échelle que le degré kelvin c'est-à-dire qu'un écart de température est le même mesuré en kelvin ou en degrés Celsius, mais dont l'origine est différente ($0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$).

Zéro kelvin ($0\text{ K} = -273\text{ }^{\circ}\text{C}$) est appelé zéro absolu, il correspond à la température la plus basse possible.

Pression (p) : Elle mesure la force par unité de surface qu'exerce un fluide sur son contenant. Son unité dans le système international est le pascal ($1\text{ Pa} = 1\text{ N/m}^2$).

Le plus souvent on utilise des unités comme l'hectopascal ($1\text{ HPa} = 10^2\text{ Pa}$) ou le bar ($1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$), ou bien encore l'atmosphère ($1\text{ atm} = 1,01\text{ }10^5\text{ Pa}$).

Volume (V) : C'est la quantité d'espace occupée par un fluide. Dans le système d'unités internationales les volumes sont mesurés en mètre cube (m^3). On utilise aussi le centimètre cube ($1\text{ cm}^3 = 10^{-6}\text{ m}^3$) ou le litre ($1\text{ l} = 10^{-3}\text{ m}^3$).

Nombre de particules (N) : Elle sert à mesurer la quantité de matière dans le fluide. Cette quantité est donnée par la masse du fluide ou par le nombre de particules qui le compose en supposant connue la masse de chaque particule $M = N \cdot m_p$. Comme le nombre de particules est très grand, il est plus commode d'utiliser le nombre de moles (n). Une mole de matière est composée de $\mathcal{N}_A = 6,023\text{ }10^{23}$ particules identiques. \mathcal{N}_A est appelé nombre d'Avogadro, et ($N = n \cdot \mathcal{N}_A$).

GRANDEURS INTENSIVES ET GRANDEURS EXTENSIVES

Nous distinguons dans les grandeurs précédentes, les grandeurs dites extensives, c'est-à-dire qui s'ajoutent quand nous prenons un ensemble de plusieurs systèmes, par exemple le volume et le nombre de particules (quand nous ajoutons à un système un autre système qui lui est identique, son volume est doublé et le nombre de ses particules aussi).

Les grandeurs intensives, comme la pression et la température, ne s'ajoutent pas (quand nous mélangeons deux systèmes ayant des températures différentes, la température totale n'est pas la somme des deux températures, il en est de même pour la pression).

ÉTAT D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE (ÉTAT THERMODYNAMIQUE)

Un système est dit en état d'équilibre thermodynamique si ses variables thermodynamiques restent inchangées quand il est laissé à lui-même, c'est-à-dire sans influence extérieure.

Plus généralement on dit que le système est dans un état d'équilibre thermodynamique, ou état thermodynamique si ses variables intensives (T, p) sont constantes en tout point du système (dans le volume V).

ÉQUATION D'ÉTAT

Il existe une relation entre les quatre variables précédentes, à l'équilibre thermodynamique, nous savons qu'une quantité de telle ou telle matière occupe un volume défini (masse volumique ou densité) pour des conditions de températures et de pression données. Par exemple : 1 kg d'eau occupe un volume de 1 litre dans des conditions normales de pression et de température ($p = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$). 1 mole d'un gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres dans les conditions normales.

Cette relation peut être connue pour toutes les valeurs, dans un domaine donné, des variables (T, p, V, n) à partir d'une équation valable dans ce domaine, et comme cette équation **n'est valable qu'à l'état d'équilibre** (ou état thermodynamique), alors elle est appelée **équation d'état**.

L'équation d'état la plus connue est celle des gaz parfaits (ou gaz rares)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{ou} \quad p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T.$$

Tel que :

$k_B = 1,380\,658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ est la constante de Boltzmann.

$R = 8,314\,462 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

Remarque :

En thermodynamique l'équation d'état ne peut pas être démontrée théoriquement, c'est une relation expérimentale. Elle peut être en revanche démontrée à partir de considérations microscopiques, ce qui nous amène au cadre de la physique statistique.

Un gaz est considéré comme parfait si ses particules n'interagissent pas entre elles, ce qui est dans une certaine mesure le cas pour les gaz rares. On peut approximer un gaz réel à un gaz parfait dans la mesure où ses composants (atomes ou molécules) sont très éloignés les uns des autres, ce cas de figure est réalisé pour de faibles pressions.

II. PREMIER PRINCIPE

DÉFINITIONS

A partir des quatre variables définies précédemment, nous pouvons obtenir d'autres variables.

Energie interne (U) : L'énergie d'un système est donnée par la somme des énergies des particules composant ce système. L'énergie d'une particule peut être cinétique (translation, rotation, vibration, torsion) ou potentielle (interaction avec les autres particules ou avec un champ extérieur).

En fait l'énergie mesure une certaine quantité dans la matière qui a des propriétés de conservation (énergie constante) quand le système est isolé.

Du point de vue thermodynamique macroscopique, les échanges d'énergie entre un système et son milieu peuvent prendre deux formes.

Chaleur (Q) : C'est la **quantité d'énergie échangée** entre un système et son milieu induisant une variation de la température du système. Elle est compté positivement si le système reçoit de l'énergie, elle est négative si le système cède de l'énergie.

Travail (W) : C'est la **quantité d'énergie échangée** entre un système et son milieu induisant une variation de volume du système. Elle est compté positivement si le système reçoit de l'énergie, elle est négative si le système cède de l'énergie.

Exemple :

Gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston glissant librement, à l'équilibre le gaz à une pression égale à la pression atmosphérique extérieure (figure 01.). En chauffant le gaz très lentement, de telle manière qu'on puisse toujours considérer le système en équilibre, ce dernier se dilate en exerçant une force sur le piston. Le travail effectué par cette force :

$$W = -F. \Delta x$$

Le signe ($-$) est due au fait que c'est le gaz qui fourni un travail, donc il doit céder de l'énergie. Comme on a $p = F/S$ et $\Delta V = S. \Delta x$, alors :

$$W = -p. \Delta V$$

Question : Si la pression du gaz est toujours égale à la pression atmosphérique, qu'est ce qui déplace le piston ?

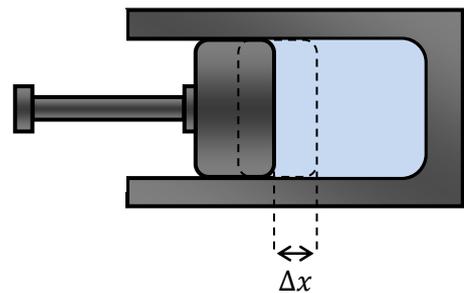


Figure 01 : Travail d'un gaz

La variation de l'énergie interne d'un système qui passe d'un état 1 à un état 2 en subissant des échanges avec un environnement extérieur (système non isolé) est donnée par :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_1^2 + W_1^2$$

Pour un système isolé, l'énergie interne U est constante et

$$\Delta U = Q_1^2 + W_1^2 = 0$$

VARIABLE D'ÉTAT

Une variable est dite d'état, si elle définit un état du système. (T, p, V, n) sont des variables d'états, mais comme elles sont liées par l'équation d'état (à l'équilibre) seulement trois d'entre elles sont indépendantes, la quatrième pouvant être déduite à partir des trois restantes.

Mathématiquement, une variation infinitésimale d'une variable d'état X est notée dX , elle est appelée différentielle totale de X .

L'intégrale $\int_1^2 dX = X_2 - X_1$ est indépendante du chemin suivi et ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

Il existe des variables, dont l'intégrale dépend du chemin suivis (exemple : travail des forces de frottements en mécanique). Une telle variable Y n'est pas une variable d'état, sa différentielle est notée δY pour la distinguer d'une différentielle totale.

L'énergie U est une variable d'état car elle définit un état du système. Sa différentielle est une différentielle totale, elle est notée dU et son intégrale ne dépend que de l'énergie initiale et de l'énergie final du système quel que soit le chemin suivi $\int_1^2 dU = U_2 - U_1$.

Par contre ni le travail ni la chaleur ne définissent un état du système, mais plutôt un échange d'énergie. Pour de petites variations on les notes δQ et $\delta W = -p \cdot dV$. Et leurs intégrales dépendent du chemin suivis :

$$Q_1^2 = \int_{\text{Chemin de 1}}^{\text{à 2}} \delta Q \quad \text{et} \quad W_1^2 = \int_{\text{Chemin de 1}}^{\text{à 2}} \delta W = - \int_{\text{Chemin de 1}}^{\text{à 2}} p \cdot dV$$

Dans le cas général p n'est pas constant.

PREMIER PRINCIPE

D'après les notations précédentes on peut écrire le premier principe pour des variations infinitésimales

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p \cdot dV$$

Signification :

Le premier principe exprime le fait qu'un système échange de l'énergie avec son environnement de deux manières possibles, soit sous forme de chaleur (énergie désordonnée) soit sous forme de travail (énergie ordonnée). Ce double aspect est illustré par une expérience attribuée à James Prescott Joule, elle comprend un agitateur animé par une masse m qui transfère son énergie potentielle gravitationnelle mgh à un liquide dans une enceinte calorifugée et dont on peut mesurer l'augmentation de la température (figure 02 page suivante). Cette expérience permet en outre de donner l'équivalence entre deux unités de l'énergie : la calorie qui est l'énergie qu'il faut fournir pour augmenter la température d'un cm^3 d'eau d'un degré, d'une part, et le joule qui est une unité déjà définie par les lois de la mécanique, d'autre part ($1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$).

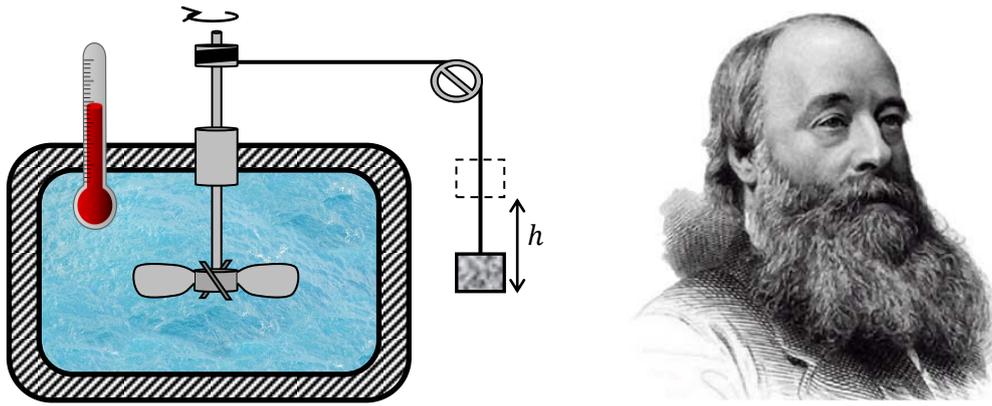


Figure 02 : James Prescott Joule, équivalence entre travail et chaleur.

Une autre expérience importante faite par Joule est représentée par la figure 03. Dans cette expérience un gaz parfait était confiné dans le réservoir de gauche à une température T et une pression p , le réservoir de droite étant vide et les deux réservoirs sont plongés dans un bain d'eau. On ouvre subitement la valve qui sépare les deux réservoirs de telle façon que la détente du gaz parfait soit rapide (détente de Joule). Dans ce cas, l'échange de chaleur mesuré entre le bain d'eau et le gaz est quasiment nul $\delta Q = 0$. D'autre part, comme il n'y a pas de déplacement d'une quelconque surface matérielle, le travail effectué par le gaz est aussi nul $\delta W = 0$. D'où la variation dU de l'énergie totale du gaz est nulle et U est constante :

$$dU = \delta Q + \delta W = 0$$

Intéressons nous à l'énergie du gaz parfait en question. Dans le cas général, cette énergie est fonction des variables thermodynamiques (p, V, T) (le nombre de particules N étant constant). Mais comme ces variables sont liées entre elles par l'équation d'état, U n'est plus fonction que de deux variables indépendantes $U(p, T)$ ou $U(V, T)$.

En prenant la différentielle de U , nous pouvons écrire :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT$$

Ou

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT$$

Mais comme la température du gaz reste constante $dT = 0$ (fait expérimental), on a :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp = 0 \quad \text{et} \quad dU = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV = 0$$

La pression et le volume n'étant pas constants $dp \neq 0$ et $dV \neq 0$. Il vient que :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$$

C'est-à-dire que l'énergie interne d'un gaz parfait est indépendante de sa pression et de son volume.

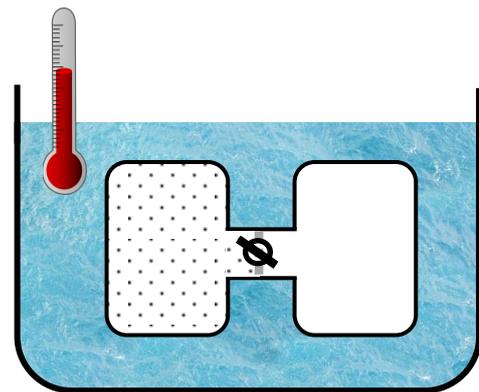


Figure 03 : Détente de Joule

Conclusion :

Dans le cas d'un gaz parfait, l'énergie interne U n'est fonction que de la température $U(T)$.

Remarque :

Nous verrons dans les chapitres suivants, que du point de vue microscopique un gaz parfait est composé de molécules n'interagissant pas entre elles. Dans ce cas, le terme d'énergie potentielle est nul, l'énergie interne est égale à l'énergie cinétique des molécules qui ne dépend que de leur température.

Partant de ce point de vue, un gaz réel très dilué de telle façon que les molécules le composant soient assez éloignées pour négliger leurs interactions mutuelles, peut être assimilé à un gaz parfait.

CHALEURS SPÉCIFIQUES

Si on fournit de la chaleur (énergie) à un corps, dans une phase donnée, sa température augmente, par contre si le corps nous fournit de la chaleur, sa température baisse. A priori, nous pouvons écrire :

$$Q_1^2 = n \cdot C \cdot \Delta T$$

Q_1^2 est la chaleur acquise (> 0) ou cédée (< 0).

ΔT est la variation de la température.

n est le nombre de moles.

C est une constante caractéristique de chaque matière appelée capacité thermique ou chaleur spécifique. C est la quantité d'énergie qu'il faut fournir à une mole de cette matière pour augmenter sa température d'un degré. L'unité de C dans le système international est (J/mol.K)

Plus C est élevée plus le corps a la capacité de stocker de l'énergie pour un écart de température donnée.

Pour des variations infinitésimales, nous pouvons écrire

$$\delta Q = n \cdot C \cdot dT$$

En fait, nous n'avons pas encore utilisé cette forme pour Q dans la première loi car on peut calculer la variation de température pour un échange donné de deux manières différentes :

En maintenant la pression du système constante

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

En maintenant le volume du système constant

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$

Prenons le cas d'un gaz quelconque en à l'intérieur d'un cylindre fermé par un piston. En chauffant le gaz, on peut imaginer deux situations différentes :

Nous maintenons le piston en place dans ce cas le volume reste constant (chauffage isochore).

Nous laissons le piston libre, le gaz est en équilibre avec la pression atmosphérique et p est constant (chauffage isobare).

Dans le premier cas : $dU = \delta Q - pdV = n \cdot C_V \cdot dT$ ($dV = 0$)

Dans le second cas : $dU = \delta Q - pdV = n \cdot C_p \cdot dT - pdV$

Donc quand le volume est constant, toute la chaleur transférée au gaz est stockée sous forme d'énergie interne. Par contre, à pression constante, et pour une même quantité de chaleur transférée une partie seulement de cette énergie est stockée dans le gaz, l'autre partie sera « perdue » sous forme de travail. Comme le gaz a plus de capacité de stockage à pression constante qu'à volume constant on peut s'attendre à ce que C_p soit plus grand que C_V .

Dans le cas d'un gaz parfait, puisque l'énergie interne ne dépend que de la température dU est la même dans les deux cas pourvu que l'augmentation de la température soit égale (partant de la même température).

$$dU = n \cdot C_V \cdot dT = n \cdot C_p \cdot dT - pdV$$

D'où

$$C_p - C_V = \frac{p dV}{n dT}$$

Comme on est dans le cas d'un gaz parfait $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$. Il vient que :

$$C_p = C_V + R$$

Remarque :

C_p et C_V sont les propriétés caractéristiques d'un système. Elles sont mesurées expérimentalement et données dans des tables.

CHALEUR LATENTE – CHANGEMENT DE PHASE

Plus haut nous avons dit que si un corps échangeait de la chaleur avec le milieu extérieur sa température changerait. En fait, c'est le cas si le corps en question ne changeait pas de phase. Le terme phase dans ce cas veut dire un état de la matière, liquide, gazeux ou solide.

Les différents états et la terminologie utilisée pour les changements entre ces états sont donnés dans la figure 04.

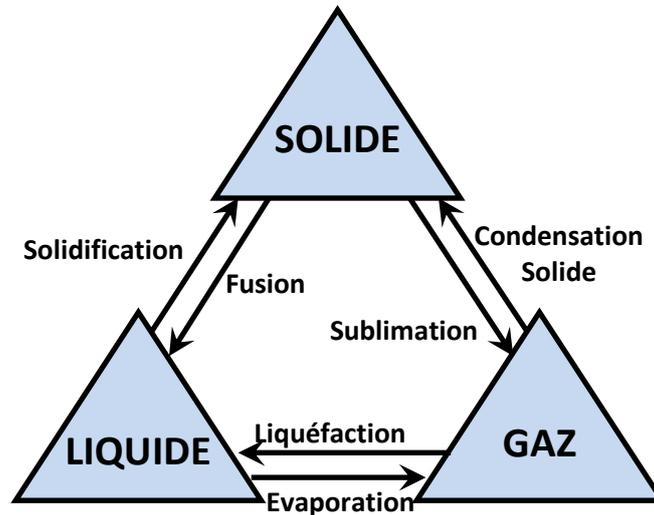


Figure 04 : Etats de la matière et transformations.

Mais que se passe-t-il quand un corps change de phase ? D'abord sa température reste constante. Toute chaleur échangée avec le milieu extérieur sert à changer sa disposition atomique. Par exemple, si nous prenons 01 litre d'eau à pression normale, et si nous lui ajoutons une énergie de 1 Kcal sous forme de chaleur, nous allons augmenter sa température de 1° Celsius (ou d'un kelvin). Mais quand l'eau atteint une température de 100° C, sa température n'augmente plus et toute chaleur fournie à l'eau sert à l'évaporer. Ainsi chaque 539 cal donnée permettent d'évaporer 01 gramme d'eau, c'est ce qu'on appelle la chaleur latente d'évaporation. De même il existe une chaleur latente pour chaque changement de phase (état de la matière).

III. TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES

DIAGRAMME DE CLAPEYRON

Comme nous l'avons vu précédemment, les grandeurs thermodynamiques d'un système sont fonctions de quatre variables thermodynamiques (p, V, T, N). Si nous considérons un système – un gaz par exemple – dont le nombre de particules est fixé, le nombre de variables est réduit à trois (p, V, T). Si maintenant le système est dans un état d'équilibre thermodynamique, on sait que ces variables sont liées par l'équation d'état, on peut donc en déduire une des ces variables à partir des deux autres. Dans ce dernier cas, l'état du système est entièrement défini par seulement deux variables indépendantes (p, V) ou (p, T) ou encore (V, T).

Le diagramme est un moyen pratique pour représenter l'état (d'équilibre) thermodynamique d'un système. Le diagramme le plus utilisé est le diagramme (p, V) dit diagramme de Clapeyron. Chaque point de ce diagramme définit un état d'équilibre. Figure 05.

Si le système subit des transformations il peut passer d'un état à un autre, c'est-à-dire d'un point à un autre du diagramme.

Si le passage d'un état 1 à un autre état 2 se fait assez lentement pour que le système soit considéré continuellement en équilibre, on peut représenter cette transformation par une succession de points d'équilibre donnant une courbe entre les états 1 et 2.

La courbe représentant une transformation ainsi que le point d'arrivée dépend des contraintes extérieures imposées au système. Exemple : détente adiabatique et détente isotherme, suivant le type de détente la courbe n'est pas la même et le point d'arrivée n'est pas le même.

Les contraintes extérieures définissent une courbe et vice versa.

Remarque :

Une transformation où le système est considéré comme continuellement en équilibre est appelée *transformation réversible*, c'est-à-dire qu'elle peut être inversée.

Une transformation où le système est hors équilibre thermodynamique est dite *irréversible*. Une telle transformation ne peut être représentée par une courbe d'états car les variables intensives ne sont pas définies (n'ont pas la même valeur dans tout le système).

Une transformation réelle peut être assimilée à une transformation réversible si elle est assez lente pour que le système puisse atteindre l'équilibre à chaque micro étape (temps de relaxation du système inférieur au temps de transformation entre deux micro étapes).

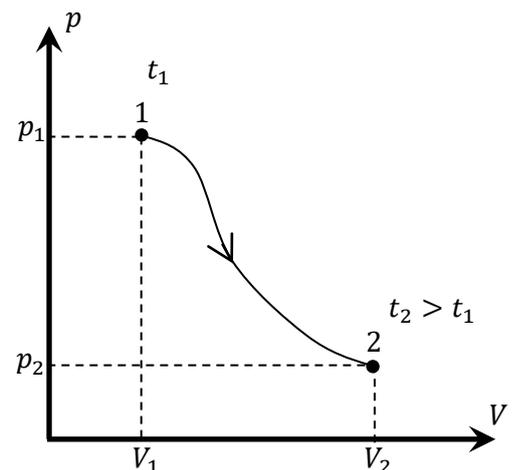


Figure 05 : Diagramme de Clapeyron.

TYPES DE TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES**Transformation isotherme :**

Définition : Transformation à température constante $T = \text{constante}$ et $dT = 0$.

Description de la contrainte extérieure : Système plongé dans un thermostat avec un bon contact thermique.

Cas d'un gaz parfait :

Puisque l'énergie d'un gaz parfait ne dépend que de la température alors $U(T) = \text{constante}$.
Donc :

$$\Delta U = 0 \quad \text{et} \quad W_1^2 = -Q_1^2$$

Pour calculer le travail entre deux état 1 et 2, on utilise l'équation d'état $p = nRT/V$.
D'où

$$W_1^2 = - \int_1^2 p \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \int_1^2 \frac{1}{V} dV$$

Finalement

$$W_1^2 = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = -Q_1^2$$

Courbe d'état dans le cas d'un gaz parfait :

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{\text{constante}}{V}$$

C'est une hyperbole. Voir figure 06.

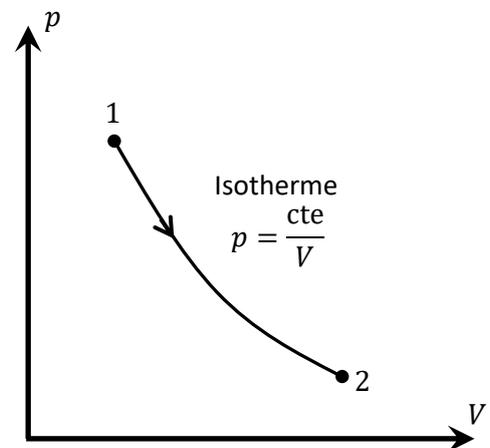


Figure 06 : Transformation isotherme

Transformation isochore :

Définition : Transformation à volume constant $V = \text{constante}$ et $dV = 0$.

Description de la contrainte extérieure : Dans le cas d'un gaz, ce dernier est contenu dans une enceinte à parois rigides.

Courbe d'état : Dans le diagramme de Clapeyron $V = \text{constante}$ est une droite verticale (figure 07.)

Travail et chaleur :

Le volume étant constant, $\delta W = -p \cdot dV = 0$ et $dU = \delta Q = n \cdot C_V \cdot dT$. Donc :

$$W_1^2 = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U = Q_1^2 = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

Transformation isobare :

Définition : Transformation à pression constant
 $p = \text{constante}$ et $dp = 0$.

Description de la contrainte extérieure : Dans le cas d'un gaz, ce dernier est contenu dans un cylindre fermé par un piston étanche mais glissant librement, tel que le gaz ait toujours la même pression que le milieu extérieur (retour sur l'expérience d'un chauffage isobare).

Courbe d'état : Dans le diagramme de Clapeyron $p = \text{constante}$ est une droite horizontale (figure 07.)

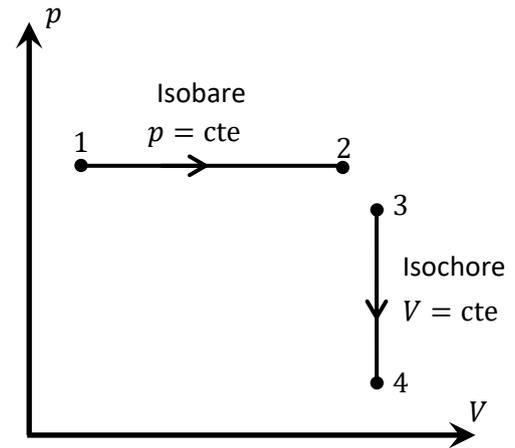


Figure 07 : Transformation isobare et isochore

Travail et chaleur :

Le volume étant constant :

$$\delta W = -p \cdot dV \quad \text{et} \quad \delta Q = n \cdot C_p \cdot dT$$

Donc :

$$W_1^2 = p \cdot (V_1 - V_2) \quad ; \quad Q_1^2 = n \cdot C_p \cdot \Delta T \quad \text{et} \quad \Delta U = Q_1^2 + W_1^2$$

Transformation adiabatique :

Définition : Transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur $\delta Q = 0$.

Description de la contrainte extérieure : Système contenu dans une enceinte calorifugée (isolée thermiquement).

Travail et chaleur :

Puisque $\delta Q = 0$ alors $dU = \delta W$. Comme l'énergie interne est une variable d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Dans le cas d'un gaz parfait on peut poser :

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

Donc, entre deux états :

$$Q_1^2 = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U = W_1^2 = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

Courbe d'état dans le cas d'un gaz parfait :

$$dU = n \cdot C_v \cdot dT \quad \text{et} \quad \delta W = -p \cdot dV$$

En faisant l'égalité des deux équations, on a :

$$n \cdot C_v \cdot dT + p \cdot dV = 0$$

En utilisant la loi des gaz parfaits $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, on a d'une part :

$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

D'autre part, en prenant la différentielle du logarithme népérien de l'équation d'état :

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}$$

En remplaçant dans ce qui précède, on trouve :

$$C_V \frac{dp}{p} + (R + C_V) \frac{dV}{V} = 0$$

Ou

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Avec

$$\gamma = \frac{R + C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V}$$

Qui s'intègre, comme suit

$$\ln p + \ln V^\gamma = \ln p \cdot V^\gamma = \text{constante}$$

Ou encore

$$p \cdot V^\gamma = \text{constante}$$

Cette courbe est représentée dans la figure 08.

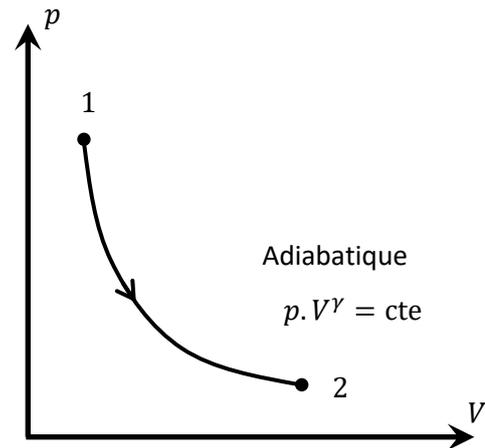


Figure 08 : Transformation adiabatique

LES CYCLES THERMODYNAMIQUES

Pourquoi un cycle ?

La relation $W_1^2 = -\int_1^2 p \cdot dV$ implique que si on veut obtenir un travail élevé de la part du système thermodynamique il faut étendre l'intégrale, ce qui implique d'arriver à un volume final V_2 très grand. Ce cas de figure est impossible à réaliser en pratique. Pour remédier à cette situation, nous devons envisager un processus cyclique où le système retourne à la fin de chaque cycle à son état initial en produisant un travail W_C . Le cycle pouvant être répété un très grand nombre de fois, le travail effectué par une telle machine est quasiment illimité.

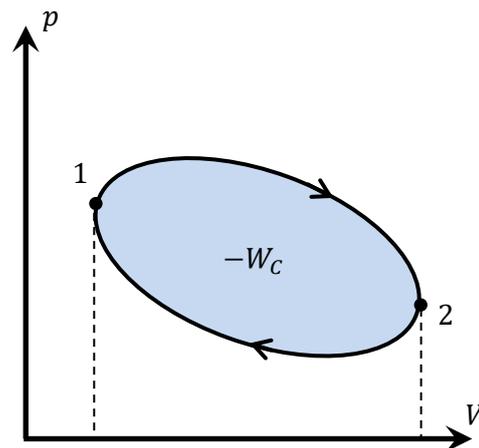


Figure 09 : Cycle thermodynamique

Dans le diagramme de la figure 09, nous avons représenté schématiquement un cycle thermodynamique, le système se trouvant initialement dans l'état 1 atteint l'état 2 puis revient à 1 suivant deux chemins (processus) différents.

La variation de l'énergie interne est nulle sur l'ensemble du cycle, car le système revient à son état initial

$$\Delta U = U_1 - U_1 = 0$$

Ce n'est pas le cas du travail. En effet, puisque $W_1^2 = -\int_1^2 p \cdot dV$, le travail effectué est égal à l'aire de la surface sous le diagramme multiplié par le signe (-). Les deux aires sous les courbes des chemins aller et retour n'étant pas égales le travail total sur un cycle n'est pas nul.

$$W_C \neq 0$$

Et si nous utilisons le premier principe de la thermodynamique, nous trouvons que la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur durant sur ce même cycle est aussi non nulle.

$$\Delta U = Q_c + W_c = 0$$

Donc

$$Q_c = -W_c$$

Remarque :

Comme nous l'avons déjà cité, U est une variable d'état son intégrale ne dépend pas du chemin suivi. Cependant W et Q ne sont pas des variables d'états et leur intégrales dépendent du chemin suivi.

Moteur ou pompe à chaleur ?

Dans la figure 09, le cycle est parcourue dans le sens des aiguilles d'une montre (sens non trigonométrique) d'où l'intégrale sous la courbe de l'aller est compté positivement, elle est plus grande que la courbe du retour qui est compté négativement la somme des deux surfaces se trouve à l'intérieur du cycle, elle est positive. En multipliant par le signe $(-)$, le travail durant ce cycle est négatif, et la quantité de chaleur échangée est positive :

$$W_c < 0 \quad \text{et} \quad Q_c > 0$$

Ceci implique que le système reçoit de la chaleur du milieu extérieur pour fournir un travail. C'est le cas d'un moteur.

Si en revanche, le cycle est parcourue dans le sens opposé aux aiguilles d'une montre (sens trigonométrique) l'intégrale sous la courbe de l'aller est compté positivement, mais elle est plus petite que la courbe du retour qui est compté négativement la somme des deux surfaces est égale à la surface à l'intérieur du cycle multipliée par le signe $(-)$. En multipliant encore par le signe $(-)$, le travail durant ce cycle est positif, et la quantité de chaleur échangée est négative :

$$W_c > 0 \quad \text{et} \quad Q_c < 0$$

Ceci implique que le système reçoit un travail pour céder de la chaleur au milieu extérieur. C'est ce que nous appelons une pompe à chaleur (réfrigérateur).

Deux cycles importants :

Cycle de Carnot : Il est représenté dans la figure 10.

Transformation 1 \rightarrow 2 : Détente isotherme ($T_1 = T_2$).

Transformation 2 \rightarrow 3 : Détente adiabatique ($Q_2^3 = 0$).

Transformation 3 \rightarrow 4 : Compression isotherme ($T_3 = T_4$).

Transformation 4 \rightarrow 1 : Compression adiabatique ($Q_4^1 = 0$).

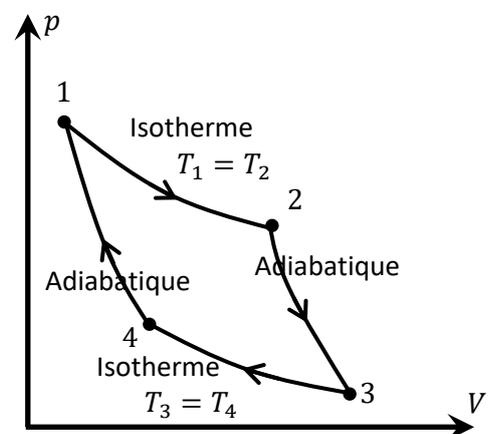


Figure 10 : Cycle de Carnot

Cycle d'Otto : Appelé aussi « cycle de Beau de Rochas » ou « cycle à quatre temps ».

Transformation 1 → 2 : Compression adiabatique ($Q_1^2 = 0$).

Transformation 2 → 3 : Chauffage isochore ($V_2 = V_3$).

Transformation 3 → 4 : Détente adiabatique ($Q_3^4 = 0$).

Transformation 4 → 1 : Refroidissement isochore ($V_4 = V_1$).

Les moteurs à combustion interne à allumage commandé tel que les moteurs à essence utilisent un cycle qui peut être approché au cycle d'Otto (figure 11).

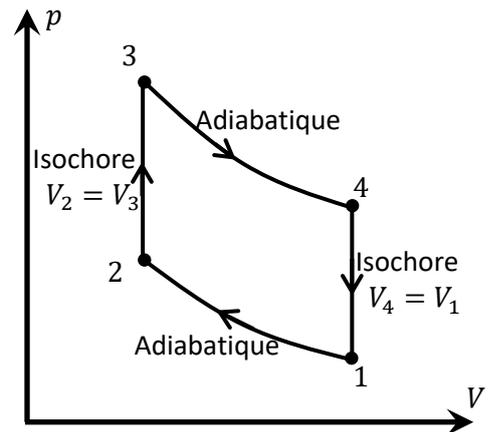


Figure 11 : Cycle d'Otto

IV. DEUXIÈME PRINCIPE

INTRODUCTION

Le premier principe nous informe sur les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Cependant il est nécessaire d'ajouter une autre grandeur thermodynamique liée au sens d'une transformation spontanée.

Par transformation spontanée nous voulons dire, l'évolution d'un système « libre », sans contraintes extérieures.

Exemple 01 :

La transformation isotherme de la figure 06 peut être réalisée en plongeant un cylindre fermé par un piston étanche contenant gaz dans un thermostat d'eau. Dans l'état 1 le gaz est comprimé, si nous libérons le piston le gaz va se dilater le volume augmenter et la pression diminuer jusqu'à atteindre la pression extérieure : état 2.

Si en revanche on est déjà dans l'état 2 le gaz ne se comprimera pas spontanément pour atteindre l'état 1, sauf si nous agissons sur lui en appliquant un travail extérieur sur le piston. Donc, naturellement, le sens de la transformation spontanée est de l'état 1 vers l'état 2.

Exemple 02 :

Si nous mettons deux gaz à températures différentes en contact thermique la chaleur va se transmettre spontanément du gaz ayant la température la plus élevée vers le gaz ayant la température la moins élevée.

ENTROPIE

Pour décrire le sens d'une transformation spontanée, nous prenons la définition de Clausius de l'entropie S dans le cas d'une *transformation réversible*.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

S est une variable d'état, ceci veut dire que S décrit un état du système et que l'intégrale de dS ne dépend pas du chemin suivis.

S est une grandeur extensive, c'est-à-dire que l'entropie d'un système composé de plusieurs parties est égale à la somme des entropies de ces parties.

Dans le cas d'une *transformation irréversible* : $dS > \delta Q/T$

Deuxième principe.

« Un système isolé (qui n'échange pas de chaleur ou de travail avec l'extérieur) évolue spontanément vers un état d'entropie maximum ».

Remarque :

En utilisant le premier principe $\delta Q = dU - \delta W = dU + p \cdot dV$ on peut réécrire l'expression donnant l'entropie :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

CAS D'UN GAZ PARFAIT

Dans le cas d'un gaz parfait, on peut écrire $dU = n \cdot C_V \cdot dT$ avec $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, d'où :

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

Et la variation d'entropie entre deux états

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS$$

Donc

$$\Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

On voit bien que l'entropie est une variable d'état, car l'intégrale ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

Notamment, si le système revient à son état initial $T_2 = T_1$ et $V_2 = V_1$ alors $\Delta S = 0$.

Variation de l'entropie pour différentes transformations réversibles :

Transformation isotherme $\Delta S = n \cdot R \cdot \ln(V_2/V_1)$

Transformation isochore $\Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln(T_2/T_1)$

Transformation isobare $\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln(T_2/T_1) = n \cdot C_p \cdot \ln(V_2/V_1)$

Transformation adiabatique (isentropique) $\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0$ et $\Delta S = 0$

Exemple 01 :

Détente isotherme d'un gaz parfait.

Dans le cas d'une transformation isotherme $T = \text{Constante}$, donc $T_2 = T_1$ et

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln(V_2/V_1)$$

Comme le sens spontané de la transformation est la détente $V_2 > V_1$, alors $\Delta S > 0$ et $S_2 > S_1$.
Donc nous vérifions le deuxième principe qui est l'augmentation de l'entropie.

Exemple 02 :

Soit le système de la figure 12. Il est composé de deux compartiments séparés par une paroi rigide et immobile et pouvant transmettre la chaleur. L'ensemble est isolé, c'est-à-dire qu'il ne peut échanger avec l'extérieur ni chaleur (parois extérieures calorifugées) ni travail (parois extérieures rigides).

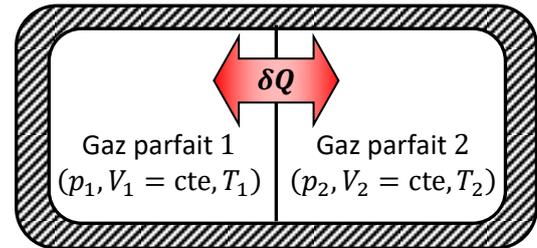


Figure 12.

A l'intérieur des deux compartiments nous plaçons la même quantité (nombre de moles) d'un gaz parfait de même nature (même capacité calorifique), mais ayant des températures différentes ($T_2 > T_1$).

Le premier principe permet de déterminer la température d'équilibre de l'ensemble, en effet comme les volumes sont constants, les transformations sont isochores et $\delta W = -p \cdot dV = 0$.

$$\begin{cases} \Delta U_1 = U_{1f} - U_{1i} = Q_{1i}^{1f} = n_1 \cdot C_{V1} \cdot (T_{1f} - T_{1i}) \\ \Delta U_2 = U_{2f} - U_{2i} = Q_{2i}^{2f} = n_2 \cdot C_{V2} \cdot (T_{2f} - T_{2i}) \end{cases}$$

Avec

$$n_1 = n_2 = n ; C_{V1} = C_{V2} = C_V ; T_{1i} = T_1 ; T_{2i} = T_2 ; T_{1f} = T_{2f} = T_{\text{éq}}$$

Comme le système est isolé

$$\Delta U_{\text{sys}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

Ce qui donne

$$T_{\text{éq}} = (T_1 + T_2)/2$$

Calculons maintenant les variations d'entropies

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = n \cdot C_V \frac{dT}{T}$$

Donc

$$\begin{cases} \Delta S_1 = S_{1f} - S_{1i} = n \cdot C_V \cdot \ln(T_{\text{éq}}/T_1) \\ \Delta S_2 = S_{2f} - S_{2i} = n \cdot C_V \cdot \ln(T_{\text{éq}}/T_2) \end{cases}$$

Et la variation d'entropie du système (isolé)

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n \cdot C_V \cdot \ln((T_1 + T_2)^2 / 4T_1 T_2)$$

Comme

$$(T_1 - T_2)^2 \geq 0$$

$$T_1^2 + T_2^2 \geq 2T_1 T_2$$

D'où

$$T_1^2 + T_2^2 + 2T_1T_2 = (T_1 + T_2)^2 \geq 4T_1T_2$$

Et donc

$$\Delta S_{\text{sys}} \geq 0$$

L'égalité $\Delta S_{\text{sys}} = 0$ étant obtenue si initialement $T_1 = T_2$ (équilibre atteint).

AUTRES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Energie libre

$$F = U - T.S \quad \text{et} \quad dF = -p.dV - S.dT$$

« Un système isolé évolue spontanément de façon à diminuer son énergie libre ».

Enthalpie

$$H = U + p.V \quad \text{et} \quad dH = T.dS + V.dp$$

Enthalpie libre

$$G = H - T.S \quad \text{et} \quad dG = V.dp - S.dT$$

POTENTIEL CHIMIQUE

Dans les définitions précédentes nous avons considéré le nombre de particules N (nombre de moles n) constant. Qu'est ce qui se passe si ce n'est pas le cas ?

En fait, il faudrait prendre en compte la variation de l'énergie qui est due à la variation de la quantité de matière. En effet, dans le cas général, l'énergie interne d'un système étant égale à la somme des énergies des particules qui le constitue, plus il y a de particules dans le système plus son énergie interne augmente.

Donc, dans les équations précédentes, il nous faut ajouter un terme qui prend en compte la variation de l'énergie en fonction de la variation du nombre de particules.

$$dU = \delta Q + \delta W + \mu.dn = \delta Q - p.dV + \mu.dn$$

Le terme μ appelé potentiel chimique a la dimension d'une énergie et dépend de la nature des molécules composant le système et de leur concentration.

Ce qui donne pour :

| | |
|-------------------|---|
| L'entropie | $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$ |
| L'énergie libre | $dF = -p.dV - S.dT + \mu.dn$ |
| L'enthalpie | $dH = T.dS + V.dp + \mu.dn$ |
| L'enthalpie libre | $dG = V.dp - S.dT + \mu.dn$ |