THERMODYNAMIQUE

PGC-11

1er principe de la thermodynamique

Travail, chaleur et énergie interne

Transformations d'état

Cycles et machines thermiques

Rendement d'une machine thermique

Cycle de Carnot

Moteur de Stirling

2ème principe de la thermodynamique, Entropie

PREMIER PRINCIPE

1er PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

L'énergie ne peut être ni crée ni détruite, mais seulement transférée d'un système à un autre ou transformée d'une forme en une autre.

$$\Delta U = Q + W_S$$

W_S : Travail SUR le système !

TRANSFORMATIONS

$PV = nRT$

Isotherme $T = \text{const}$

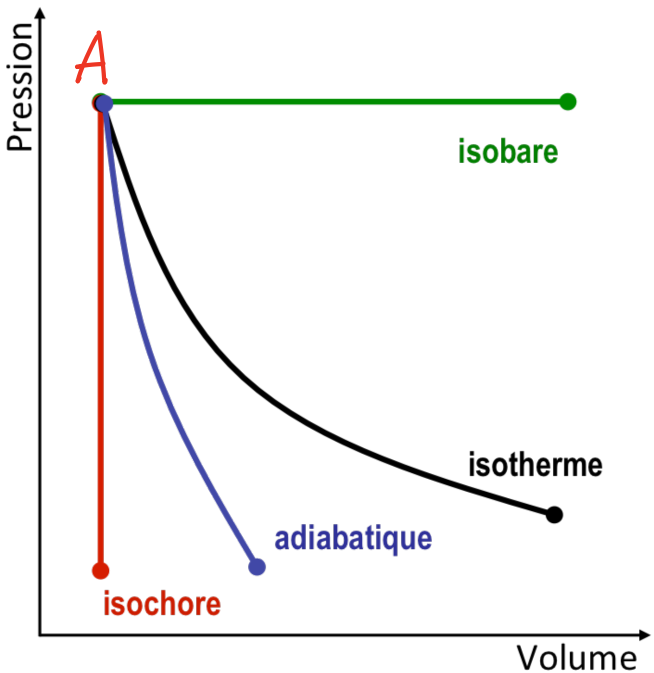
Isobare $P = \text{const}$

Isochore $V = \text{const}$

Adiabatique $\Delta Q = 0$

Reversible $A \to B \quad B \to A$

Irreversible $A \to B \neq B \to A$



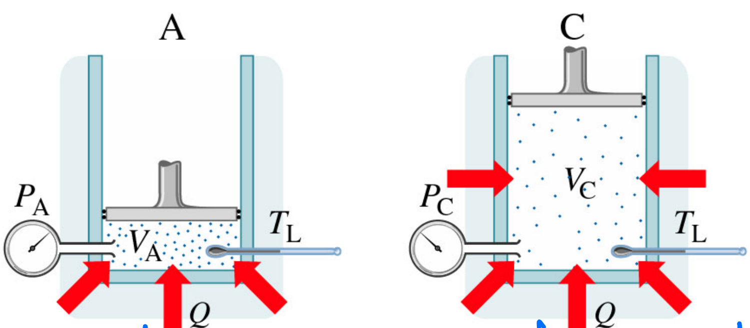
TRANSFORMATION ISOTHERME

$T = \text{constante} \qquad \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

$\Delta U = Q + W_s \Rightarrow Q = -W_s = W$

$PV = nRT \Rightarrow PV = \text{const} \Rightarrow P \propto \frac{1}{V} \quad , \quad P = \frac{nRT}{V}$

$W_s = -\int P\,dV = -\int \frac{nRT}{V}\,dV = -nRT \ln \frac{V_F}{V_i} \Rightarrow$



$V_i \qquad V_F$

$\Rightarrow W_s = -nRT \ln \frac{V_F}{V_i} < 0$

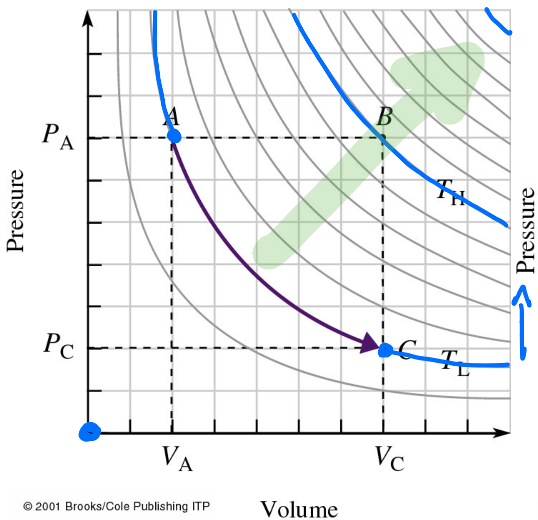
$W_s = -nRT \ln \frac{P_i}{P_f}$

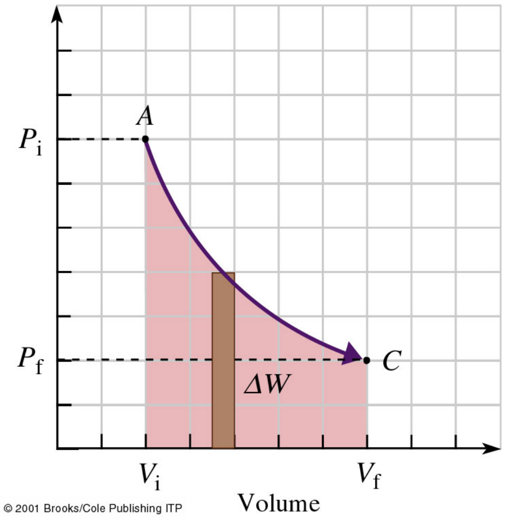
$V_F > V_i \Rightarrow W_s < 0$

TRANSFORMATION ISOTHERME

$W_s = -\int P\,dV$

$PV = const \Rightarrow P \propto \frac{1}{V}$





TRANSFORMATION ISOCHORE ET ISOBARE

$$\boxed{\Delta U = Q + W_s}$$

Isochore / Isovolumique AB $V = \text{const}$

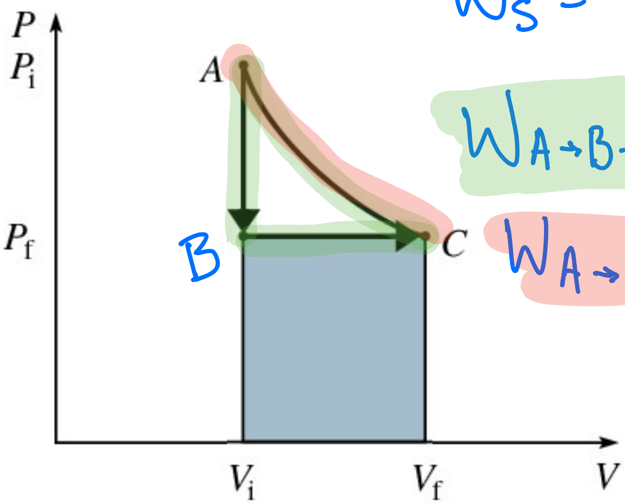
$$\Delta V = 0 \Rightarrow W_s = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$$

Isobar BC $P = \text{const}$

$$W_s = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV = -P_c (V_c - V_A) = -P_c \cdot \Delta V$$

$$W_{A\to B\to C} = W_{AB} + W_{BC} = -P_c\,\Delta V = -\frac{nRT}{V_c}(V_c - V_A)$$

$$W_{A\to C} = -nRT \ln \frac{V_c}{V_A}$$

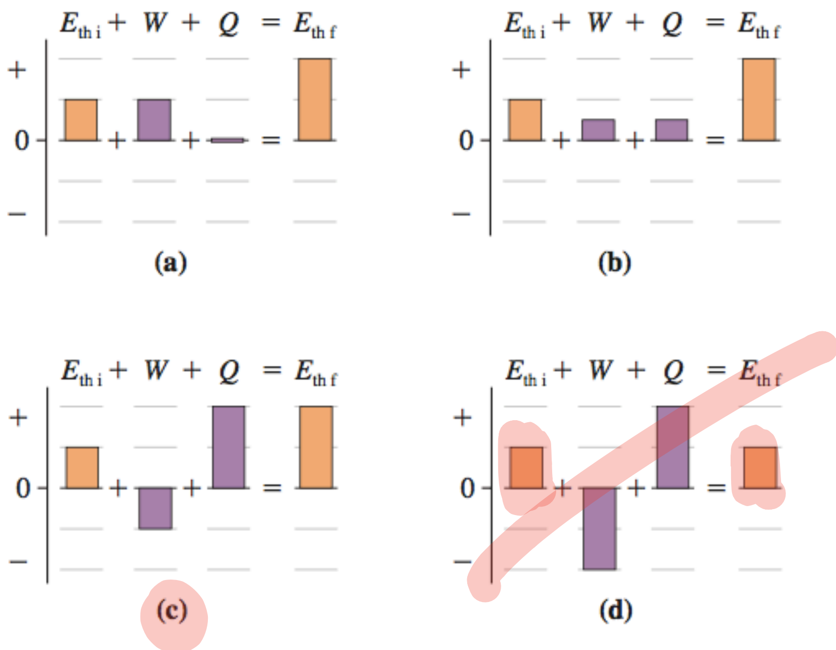


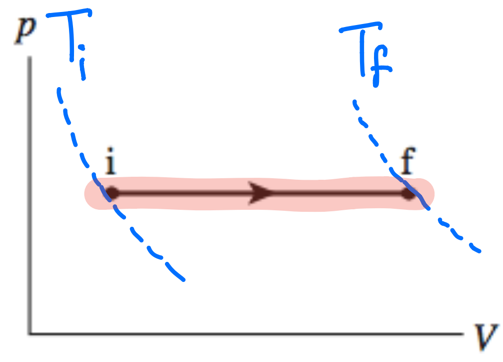
Le travail d'un processus thermodynamique dépend de la façon dont on passe de l'état initial au final. Le travail n'est pas une variable d'état.

$\Delta U = Q + W_s$

QUESTION

W: Travail SUR le système





$T_i < T_f$

$U_i < U_f$

$W_s = -\int p\,dV$

$dV \Uparrow \Rightarrow W_s < 0$

$Q = mc\Delta T$

CAPACITÉ CALORIFIQUE MOLAIRE À VOLUME CONSTANT

$$\left.\begin{array}{l} \Delta U = Q_v + W_s \\ \Delta V = 0 \Rightarrow W_s = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \Delta U = Q = mc\Delta T \quad \left|\ \Delta U = nC_v\Delta T\right.$$

$$mc = nC_v$$

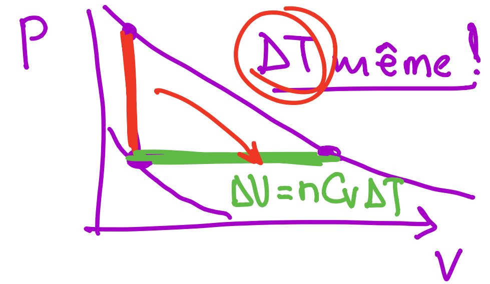
$$\Rightarrow \boxed{C_v = \frac{1}{n}\frac{\Delta U}{\Delta T}}$$

$$U = \frac{3}{2}nRT \Rightarrow \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T \Rightarrow \boxed{\frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3}{2}nR}$$

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

$$U = \frac{3}{2}nRT = nC_vT \qquad \boxed{\Delta U = nC_v\Delta T}$$

CAPACITÉ CALORIFIQUE MOLAIRE À PRESSION CONSTANTE



Pour P constante

$$Q_p = n C_p \Delta T$$

$$\Delta U = Q_p + W \qquad W = -P\Delta V = -P\frac{nR\Delta T}{P} = -nR\Delta T$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T$$

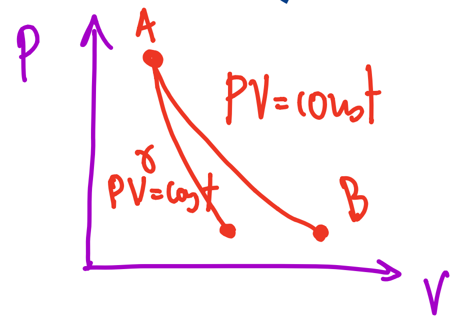
$$Q = n C_p \Delta T$$

alors: $n C_v \Delta T = n C_p \Delta T - n R \Delta T \Rightarrow$

$$C_v = C_p - R$$

TRANSFORMATION ADIABATIQUE

$Q = 0 \qquad \Delta U = W_s$



$$PV^{\gamma} = \text{const}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

degrés de liberté

Gaz monoatomique: $\gamma = \frac{5/2}{3/2} = 1.67$

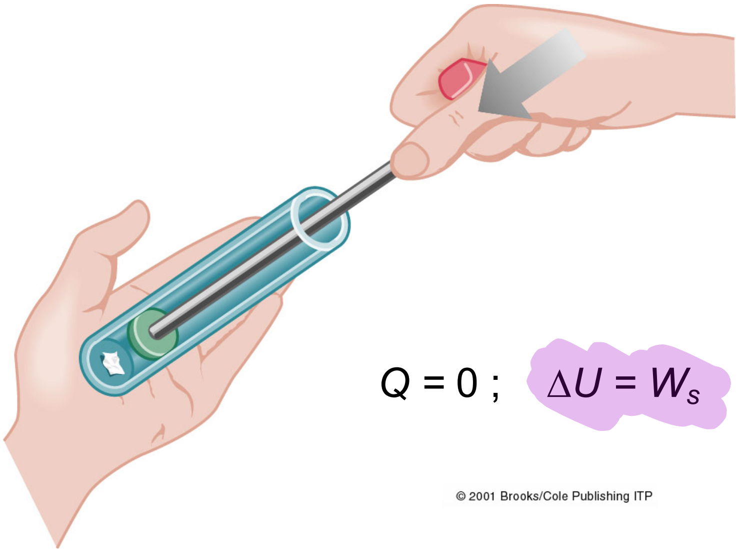
diatomique $\gamma = \frac{7/2}{5/2} = 1.40$

polyatomique $\gamma \simeq 1.30$

EXEMPLE

Si le gaz est comprimé, du travail s'effectue sur le gaz ($W_s > 0$) et son énergie interne augmente de même que T. Dans un moteur diesel, la compression adiabatique rapide de l'air par un facteur ~20 résulte en une élévation de température telle que lorsque l'essence y pénètre, le mélange s'enflamme spontanément.

Seringue de feu : en comprimant rapidement le gaz dans l'éprouvette avec un piston, le morceau de coton s'enflamme spontanément en raison de l'élévation de température.



$Q = 0$; $\Delta U = W_s$

RÉSUMÉ DES TRANSFORMATIONS

Pour toutes : $\Delta U = Q + W_s$

$\Delta U = n C_v \Delta T$

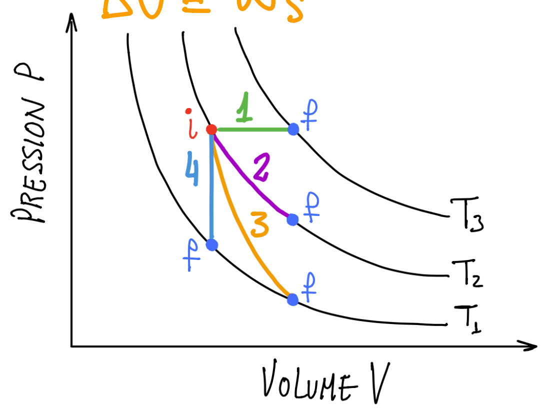
1) $P = \text{const}$ Isobare $Q = n C_p \Delta T$ $W_s = -P\Delta V$

2) $T = \text{const}$ Isotherme $Q = -W_s = nRT \ln \frac{V_F}{V_i}$ $\Delta U = 0$

3) $PV^\gamma = \text{const}$ Adiabatique $Q = 0$ $\Delta U = W_s$

4) $V = \text{const}$ Isochore $Q = \Delta U = n C_v \Delta T$

$W = 0$



Le diagramme ci-dessous décrit la transformation d'un gaz quand une chaleur Q est fournie. Pour le processus montré, laquelle des relations suivantes est correcte :

a. $Q_A > Q_B$
b. $Q_A = Q_B$
c. $Q_A < Q_B$

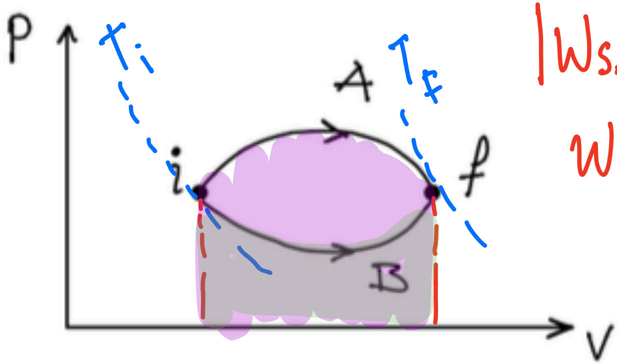
$$\left.\begin{aligned} \Delta U_A &= Q_A + W_{sA} \\ \Delta U_B &= Q_B + W_{sB} \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$Q_A + W_{sA} = Q_B + W_{sB}$$

$\Delta T_A = \Delta T_B$

$\Delta U_A = \Delta U_B$ *

$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T$



$|W_{sA}| > |W_{sB}|$

$W_{sA} < W_{sB}$

$Q_A > Q_B$

CYCLES THERMIQUES

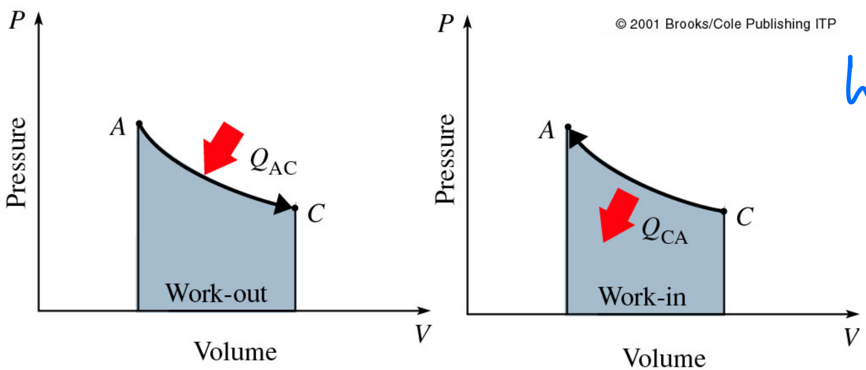
Dans ce qui suit, nous ne considérons que des transformations réversibles et nous voulons que le système revienne à son état initial après les transformations : $\Delta U = 0$.

Le diagramme dans le plan $P - V$ représente alors un cycle.

Travail sur le système

$W_{A\to C} = -\int P\,dV < 0 \qquad Q = -W_{AC} > 0$

$W_{C\to A} = -\int P\,dV > 0 \qquad Q = -W_{CA} < 0$



(a) (b)

$W_{A\to C\to A} = 0 = W_{TOT}$

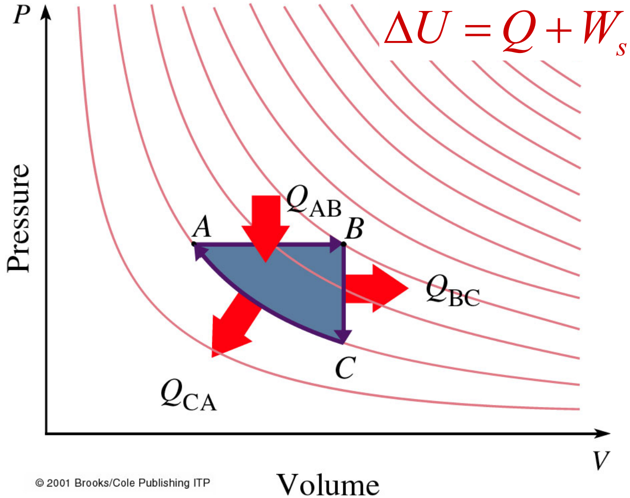
CYCLES THERMIQUES

W_s : Travail sur le système

- $A \to B$ $\quad W_s < 0 \quad T \Uparrow \Rightarrow \Delta U \Uparrow \Rightarrow$

  $Q_{AB} = \Delta U - W_s > 0$

- $B \to C$ $\quad W = 0 \quad T \Downarrow \Rightarrow \Delta U \Downarrow \quad Q_{BC} = \Delta U < 0$



- $C \to A$ $\quad \Delta U = 0$

  $W_s > 0$

  $Q < 0$

- $\Delta U_{ABCA} = 0$ puisque T même!

  $W_{TOT} = Q_{TOT}$

MOTEURS THERMIQUES

Un moteur thermique est un dispositif cyclique qui convertit l'énergie thermique en travail qu'il cède à l'extérieur.

$Q_H > 0$

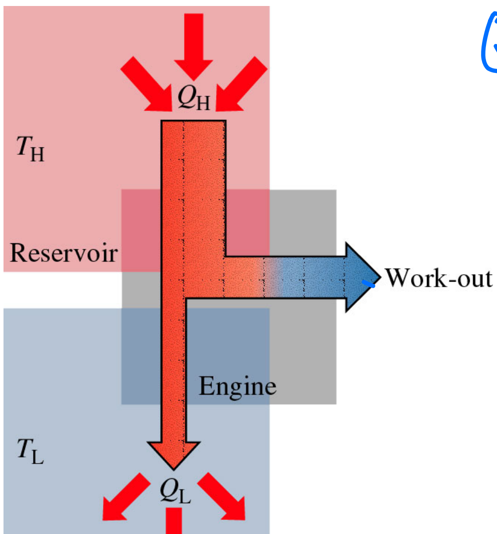
$Q_L < 0$

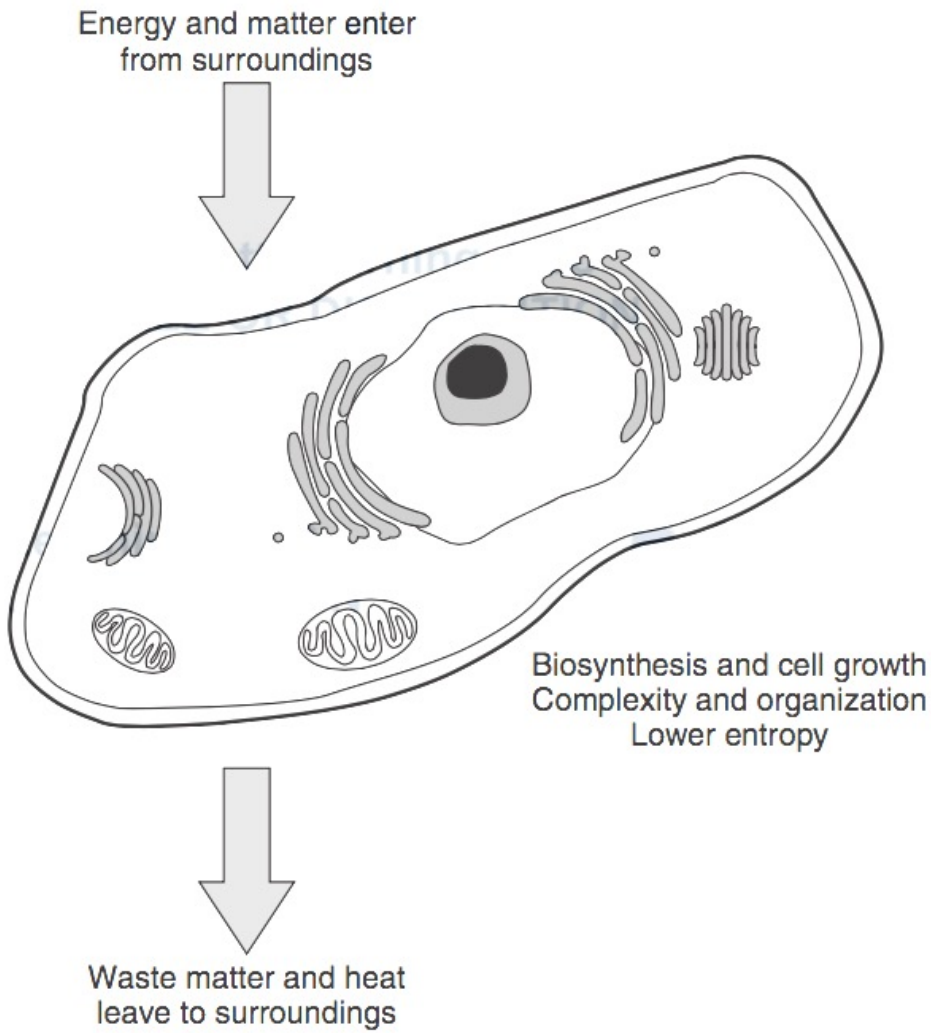
$Q = Q_H + Q_L > 0$

$W_s = -Q$

$W = Q$

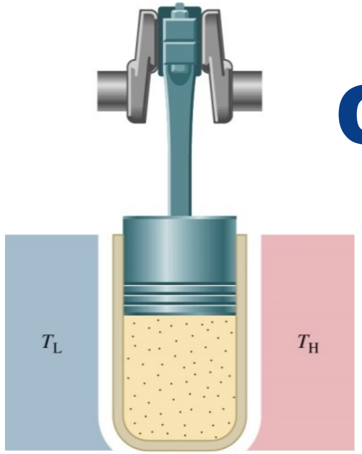
$Q_L \neq 0$!




Energy and matter enter
from surroundings
Biosynthesis and cell growth
Complexity and organization
Lower entropy
Waste matter and heat
leave to surroundings

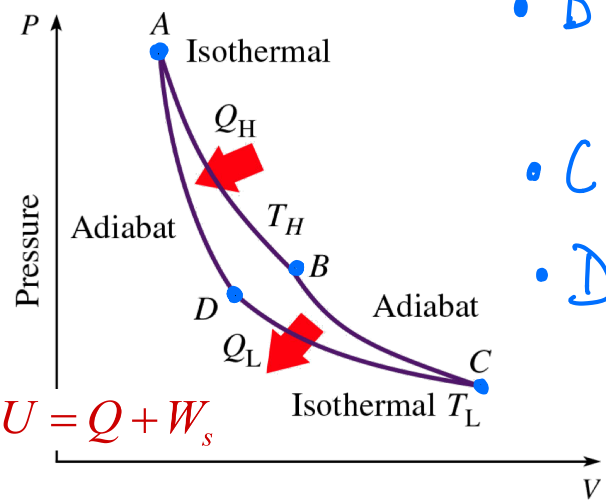
CYCLE DE CARNOT

W: Travail SUR le système!

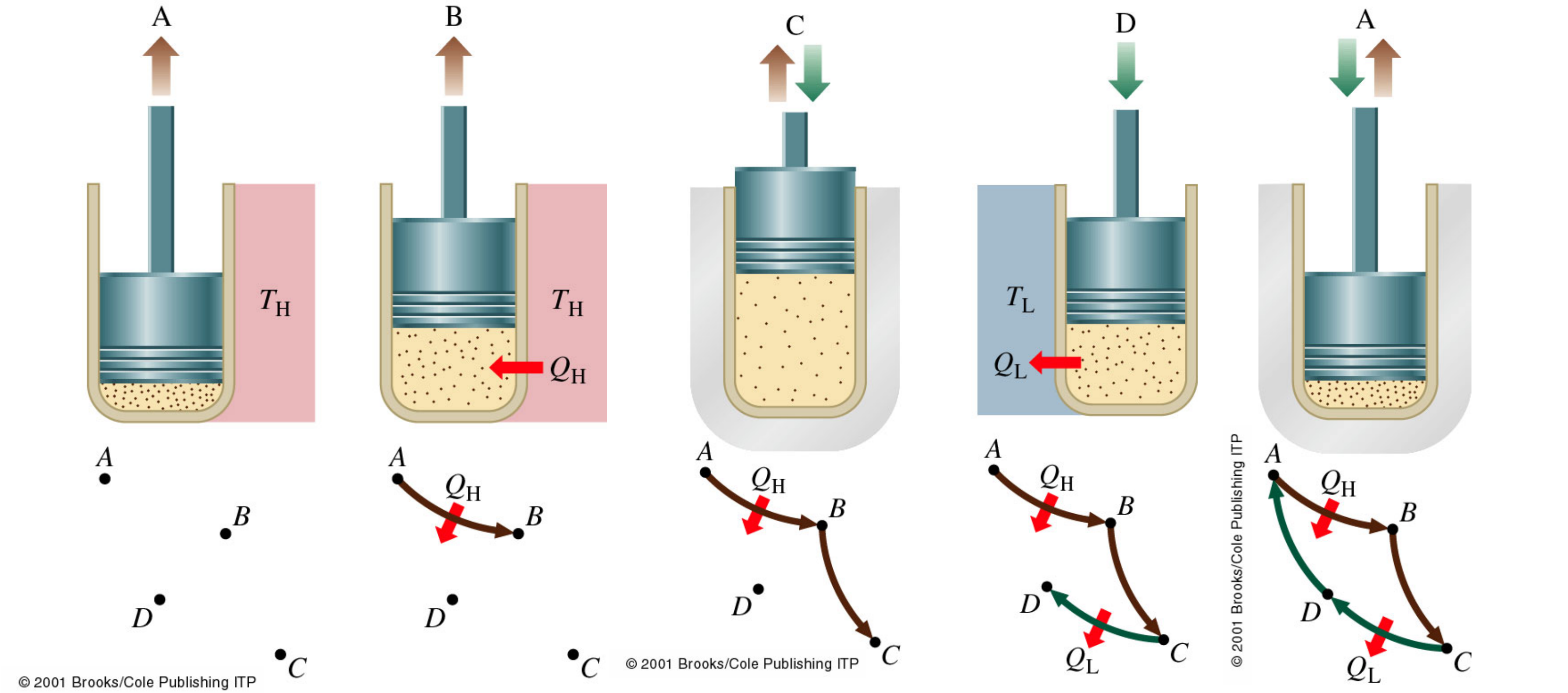


Le cycle de Carnot est un cycle idéal qui ne correspond à aucun moteur réalisable, fonctionnant selon un cycle réversible.

- $A \to B$ detente isotherme $\Delta U = 0$
  $W < 0$ $Q_H > 0$
- $B \to C$ detente adiabatique P, V, T
  $Q = 0$ $W = \Delta U < 0$
- $C \to D$ $\Delta U = 0$ $W > 0$ $Q_L < 0$
- $D \to A$ $Q = 0$ $W = \Delta U > 0$



$$\Delta U = Q + W_s$$



1. détente isotherme

2. détente adiabatique

3. compression isotherme

4. compression adiabatique