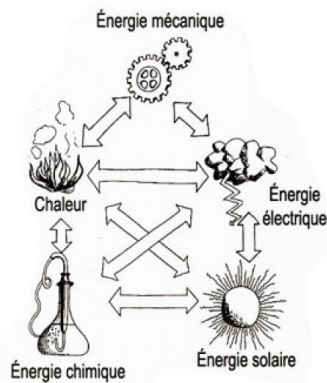




Julius Robert von Mayer



RESUME

Ce cours de thermodynamique est destiné aux étudiants de 1^{ère} année de la filière SMPC de la faculté des sciences de Tétouan. Il couvre en quatre chapitres les notions de base de la thermodynamique et les machines thermiques. Le premier chapitre introduit les notions mathématiques nécessaires. Le deuxième chapitre introduit les notions fondamentales et les premières définitions utilisées en thermodynamique, ainsi que l'énoncé du principe zéro. Le troisième chapitre développe les différentes formes d'énergie, leurs transferts et l'énoncé du premier principe. Le quatrième et dernier chapitre présente le deuxième principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie, ainsi qu'une introduction aux machines thermiques et les cycles thermodynamiques. Ce polycopié de cours résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie.

COURS DE THERMODYNAMIQUE

Module Physique 2

Pr. Mustapha El Hadri

Table des matières

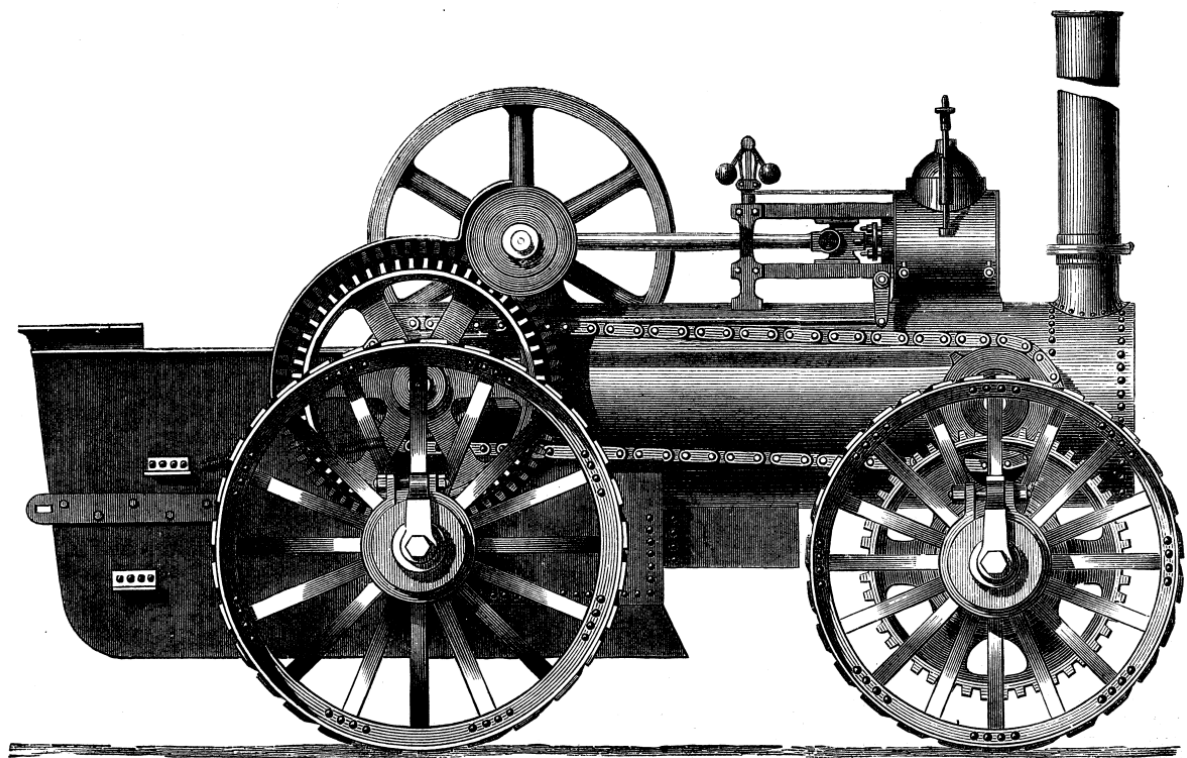
INTRODUCTION	- 3 -
Chapitre I : OUTILS MATHÉMATIQUES	- 5 -
I. Fonctions de plusieurs variables – Dérivés partielles :.....	- 5 -
1. Fonctions de plusieurs variables – dérivées partielles :	- 5 -
2. Différentielle et forme différentielle :	- 6 -
3. Fonctions implicites :	- 8 -
Chapitre II : NOTIONS FONDAMENTALES DE LA THERMODYNAMIQUE	- 10 -
I. Concepts généraux de la thermodynamique.....	- 10 -
1. Notion et propriétés d'un système :	- 10 -
2. Etat du système :	- 11 -
3. Evolution ou transformation du système :	- 12 -
4. Equation d'état :	- 13 -
5. Représentations graphiques des évolutions du système :	- 14 -
6. Fonctions d'état :	- 15 -
II. Thermométrie :	- 15 -
1. Equilibre thermique et principe zéro de la thermodynamique	- 16 -
2. Repérage de la température :	- 17 -
3. Echelles thermométriques	- 18 -
4. Coefficients thermoélastiques :	- 22 -
III. Gaz parfaits :	- 24 -
1. Lois expérimentales :	- 24 -
2. Définition du gaz parfait	- 25 -
3. Coefficients des gaz parfaits	- 25 -
Chapitre III : LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.....	- 27 -
I. Notion de travail.....	- 27 -
1. Travail des forces de pressions	- 27 -
2. Convention du signe d'énergie	- 32 -
II. La chaleur :	- 32 -
1. Chaleur sensible	- 33 -
2. Chaleur latente :	- 33 -
III. Premier Principe de la thermodynamique	- 34 -
1. Equivalence : chaleur – travail (Joule – Mayer)	- 34 -
2. Energie interne – Premier principe	- 36 -
3. Transformations monobares - Enthalpie H :	- 39 -
IV. Applications aux gaz parfaits	- 40 -
1. Lois de Joule	- 40 -
2. Transformation adiabatique d'un gaz parfait	- 44 -
Chapitre IV : LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	- 47 -

I.	Insuffisance du premier principe :	- 47 -
II.	Nécessité d'un deuxième principe :	- 47 -
1.	Énoncé :	- 47 -
2.	Exemple :	- 48 -
3.	Calcul de la variation d'entropie pour certains cas particuliers :	- 48 -
4.	Énoncés historiques du 2 ^{ème} principe :	- 49 -
5.	Variation d'entropie d'un gaz parfait :	- 49 -
III.	Les Machines Thermiques :	- 51 -
1.	Définitions :	- 51 -
2.	Énoncé mathématique du second principe:	- 51 -
3.	Théorème de Carnot :	- 52 -
4.	Différents types de machines ditherme :	- 53 -
5.	Cycles thermodynamiques	- 55 -
6.	Applications (Exemples de cycles moteurs):	- 57 -
	Références	- 59 -

INTRODUCTION

La thermodynamique correspond à une branche de la physique qui étudie le comportement thermique des corps en s'appuyant notamment sur des outils mathématiques. Elle nous permet de comprendre et de prévoir les variations d'énergie entre différents systèmes en interaction grâce à des principes fondamentaux.

C'est au XIX^e siècle que cette discipline a connu son essor. Elle permet en effet de comprendre la relation entre les phénomènes thermiques et les phénomènes dynamiques dans les machines thermiques, comme les machines à vapeur centrales, qui sont au cœur de la révolution industrielle. Depuis, la thermodynamique est devenue une discipline essentielle pour l'ingénieur.



Machine à vapeur

Sadi Carnot (1776-1832), qu'on présente comme le fondateur de la thermodynamique a publié en 1824 un traité intitulé "*réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*". La machine n'est pas étudiée comme un ensemble de parties séparées, mais dans sa globalité : un système capable de fournir du travail mécanique en recevant de la chaleur d'un foyer (source chaude), et en cédant de la chaleur à un réfrigérant (source froide).

On peut décrire la thermodynamique de deux manières ou selon deux aspects différents : l'un macroscopique et l'autre microscopique.

- **La thermodynamique classique** (ou macroscopique), faisant l'objet de ce cours, ne fait intervenir que des grandeurs macroscopiques, mesurables expérimentalement comme la Température, la Pression, le Volume, la masse, ...etc.
- **La thermodynamique statistique** (ou microscopique), est une partie de la thermodynamique où l'on s'attache à retrouver les propriétés des corps et les fonctions de la thermodynamique en appliquant les méthodes statistiques, classiques ou quantiques, aux assemblages moléculaires que constituent ces corps.

Selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces deux aspects, on distingue alors entre la thermodynamique classique ou statistique.

Les applications de la thermodynamique sont nombreuses. On peut citer entre autres les machines thermiques (moteurs de voitures, réfrigérateurs, pompes à chaleur).

Les objectifs : ce cours vise à :

- ✓ définir **les grandeurs** thermodynamiques.
- ✓ présenter **les principes** de la thermodynamique.
- ✓ montrer l'utilisation des **données thermodynamiques**.
- ✓ présenter **les applications** de la thermodynamique.
- ✓ faire découvrir **les différents domaines** de la thermodynamique.

Chapitre I : OUTILS MATHÉMATIQUES

I. Fonctions de plusieurs variables – Dérivées partielles :

1. Fonctions de plusieurs variables – dérivées partielles :

a. Définition d'une fonction réelle à variable réelles :

Une fonction réelle d'une variable réelle $f(x)$ associe une valeur réelle à tout nombre de son domaine de définition. Ce type de fonction numérique permet notamment de modéliser une relation entre deux grandeurs physiques. Caractérisée par sa courbe représentative dans le plan muni d'un repère, une telle fonction peut aussi être définie par une formule, une équation différentielle ou un développement analytique.

b. Définition de la dérivée partielle (décrit la variation) :

- Soit une fonction $f(x, y, z)$; on appelle dérivée partielle de la fonction f par rapport à x au point $M_0(x_0, y_0, z_0)$ l'expression :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x, y_0, z_0) - f(x_0, y_0, z_0)}{x - x_0}$$

C'est la dérivée de f par rapport à x lorsque les autres variables y et z sont maintenues constantes.

- Si les **dérivées partielles** $\frac{\partial f}{\partial x}$, $\frac{\partial f}{\partial y}$, $\frac{\partial f}{\partial z}$ **existent** et sont **finies**, la fonction $f(x, y, z)$ est différentiable en M_0 .
- Les **dérivées partielles secondes** peuvent être également calculées :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} ; \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} ; \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} ; \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} ; \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} ; \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} ; \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} ; \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} ; \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}$$

- Si les **dérivées partielles premières** **existent** et sont **continues** au voisinage de M_0 et si les **dérivées partielles secondes** **existent**, les égalités suivantes existent au voisinage de M_0 :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} \quad ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}$$

Exemple : $f(x, y) = x^2 \sin y - y$

On calcule les dérivées premières et secondes et on vérifie les égalités entre les dérivées secondes croisées

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x \sin y \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \cos y \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 2 \sin y \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -x^2 \sin y$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 2x \cos y, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 2x \cos y \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

c. Fonctions composées :

Considérons une fonction $f(u, v, w)$ telle que $u(x, y)$; $v(x, y)$; $w(x, y)$ soient des fonctions des variables x et y . Ainsi, les dérivées de f par rapport à x et y s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} &= \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} &= \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial y} \end{aligned}$$

Exemple 1 : Soit : $f(u, v, w) = uv - w$ où $u = x$, $v = x \sin y$ et $w = y \Rightarrow f(x, y) = x^2 \sin y - y$

On calcule directement la dérivée de $f(x, y)$ par rapport à x , on trouve : $\frac{\partial f}{\partial x} = 2x \sin y$

et en appliquant la définition ci-dessus on obtient bien entendu le même résultat :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial u} = v, \quad \frac{\partial f}{\partial v} = u, \quad \frac{\partial f}{\partial w} = -1 \text{ avec } \frac{\partial u}{\partial x} = 1, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = \sin y, \quad \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial x} = 2x \sin y \end{aligned}$$

Exemple 2 : Soit $x = r \cos \theta$ avec $\theta = \omega t$

Calculons la dérivée de x par rapport à t :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{dr}{dt} + \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dt} = \cos \theta \frac{dr}{dt} - r \omega \sin \theta$$

2. Différentielle et forme différentielle :

Soit $f(x, y, z)$ une fonction différentiable en M_0 . La différentielle df de cette fonction s'écrit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

En physique, on utilise généralement cette expression pour évaluer la variation df d'une fonction, lorsque les variables x , y , et z subissent les accroissements élémentaires dx , dy et dz .

Par analogie, on appelle forme différentielle $\delta\omega$ une fonction du type :

$$\delta\omega = P(x, y, z) dx + Q(x, y, z) dy + R(x, y, z) dz$$

Tout le problème consiste à savoir dans quelles conditions $\delta\omega$ est la différentielle d'une certaine fonction $f(x, y, z)$, c'est-à-dire $\delta\omega = df$

Si cette fonction existe : $df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \equiv \delta\omega$

C'est-à-dire : $P = \frac{\partial f}{\partial x}$; $Q = \frac{\partial f}{\partial y}$; $R = \frac{\partial f}{\partial z}$

Ceci détermine les conditions imposées à P , Q et R puisque si df est une différentielle,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}$$

D'où :

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} ; \quad \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x} ; \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}$$

La condition nécessaire et suffisante pour que $\delta\omega$ soit la **différentielle** d'une fonction f s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta\omega &= P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz \equiv df \\ \Leftrightarrow \frac{\partial P}{\partial y} &= \frac{\partial Q}{\partial x} ; \quad \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x} ; \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y} \end{aligned}$$

Il est alors possible de déterminer la fonction $f(x, y, z)$ à une constante près.

Exemple : Soit la forme différentielle suivante : $\delta\omega = 2x \sin y \, dx + (x^2 \cos y - 1)dy$

Vérifier si $\delta\omega$ est une différentielle totale, si oui calculer la fonction $f(x, y)$.

Vérifions si $\delta\omega(x, y)$ est une différentielle totale.

$$\begin{aligned} P &= 2x \sin y ; \quad Q = x^2 \cos y - 1 \\ \frac{\partial P}{\partial y} &= 2x \cos y ; \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = 2x \cos y \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \\ \Rightarrow \text{Donc } \delta\omega &\equiv df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)dy \end{aligned}$$

Par conséquent on peut écrire que : $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = P$ et $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = Q$

Déterminons maintenant cette fonction $f(x, y)$.

$$P(x, y) = 2x \sin y = \frac{\partial f}{\partial x} \Rightarrow f(x, y) = \int 2x \sin y \, dx \Rightarrow f(x, y) = x^2 \sin y + g(y)$$

(On a intégré $f(x, y)$ par rapport à x et on a considéré que y était constante \Rightarrow la constante d'intégration peut être fonction de y !!)

Dérivons cette fonction par rapport à y , cette dérivée doit être égale à $Q = \frac{\partial f}{\partial y}$

Ainsi on peut déterminer $g(y)$.

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \cos y + g'(y) \text{ or } \frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \cos y - 1 ;$$

d'où : $g'(y) = -1 \Rightarrow g(y) = \int -dy = -y + cte$

Soit finalement: $f(x, y) = x^2 \sin y - y + cte$

3. Fonctions implicites :

Les fonctions d'état des systèmes thermodynamiques sont de la forme $f(x,y,z)=0$ (fonction implicite). En mathématiques, une équation implicite est une relation de la forme $f(x_1, \dots, x_n) = 0$, où R est fonction de plusieurs variables (souvent un polynôme). Par exemple, l'équation implicite du cercle unité est $x^2 + y^2 - 1 = 0$.

Lorsque $f(x,y,z) = 0$ est une fonction implicite, les propriétés suivantes sont vérifiées :

$$f(x,y,z) = 0 \Rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz = 0$$

$$dz = -\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial z}} dx - \frac{\frac{\partial f}{\partial y}}{\frac{\partial f}{\partial z}} dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$dy = -\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial y}} dx - \frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{\frac{\partial f}{\partial y}} dz = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

$$dx = -\frac{\frac{\partial f}{\partial y}}{\frac{\partial f}{\partial x}} dy - \frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{\frac{\partial f}{\partial x}} dz = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

Ces trois égalités permettent de déduire :

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

et :

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

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

Exemple 1 : Soit $df = (2xy-y) dx + (x^2-x+4y^3) dy$, montrer que df est une différentielle totale et calculer $f(x,y)$.

On pose : $P = 2xy - y$; $Q = x^2 - x + 4y^3$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 2x - 1 ; \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = 2x - 1 \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \Rightarrow \text{Donc } df \text{ est bien une différentielle totale}$$

Déterminons maintenant cette fonction $f(x,y)$.

$$P(x,y) = 2xy - y = \frac{\partial f}{\partial x} \Rightarrow f(x,y) = \int (2xy - y) dx \Rightarrow f(x,y) = x^2 y - xy + g(y)$$

Dérivons cette fonction par rapport à y , cette dérivée doit être égale à $Q = \frac{\partial f}{\partial y}$

Ainsi on peut déterminer $g(y)$.

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 - x + g'(y) \text{ or } \frac{\partial f}{\partial y} = x^2 - x + 4y^3 ;$$

$$\text{d'où : } g'(y) = 4y^3 \Rightarrow g(y) = \int 4y^3 dy = y^4 + cte$$

Soit finalement : $f(x, y) = x^2 y - xy + y^4 + cte$

Exemple 2 : La forme différentielle $df = y \sin x \, dx - \cos x \, dy$ est-elle une différentielle totale ? si oui calculer $f(x, y)$.

$$P = y \sin x \quad ; \quad Q = -\cos x$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \sin x \quad ; \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = +\sin x \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \Rightarrow \text{Donc } df \text{ est bien une différentielle totale}$$

Déterminons maintenant cette fonction $f(x, y)$.

$$P(x, y) = y \sin x = \frac{\partial f}{\partial x} \Rightarrow f(x, y) = \int (y \sin x) dx \Rightarrow f(x, y) = -y \cos x + g(y)$$

Dérivons cette fonction par rapport à y , cette dérivée doit être égale à $Q = \frac{\partial f}{\partial y}$

Ainsi on peut déterminer $g(y)$.

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -\cos x + g'(y) \text{ or } \frac{\partial f}{\partial y} = -\cos x ; \text{ d'où : } g'(y) = 0 \Rightarrow g(y) = cte$$

Soit : $f(x, y) = -y \cos x + cte$

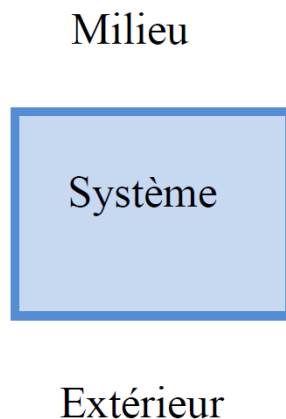
Chapitre II : NOTIONS FONDAMENTALES DE LA THERMODYNAMIQUE

I. Concepts généraux de la thermodynamique

L'étude de la thermodynamique nécessite l'emploi d'un vocabulaire très précis. Ce paragraphe est un catalogue des notions, concepts et définitions que l'on retrouvera tout au long de ce cours. Toutes les définitions se rapportent à des échantillons macroscopiques homogènes, linéaire et isotropes (c'est à dire : les propriétés physiques sont identiques dans toutes les directions).

1. Notion et propriétés d'un système :

Un système thermodynamique est un corps ou ensemble de corps délimité par une frontière matérielle (gaz dans une enceinte) ou fictive (liquide dans un tube à essai ouvert à l'air libre) qui le sépare du milieu extérieur. Tout le reste de l'univers est appelé « milieu extérieur ».



Les échanges d'énergie se font au travers de cette frontière (surface délimitant le système).

Un système thermodynamique est un système macroscopique, composé d'un grand nombre d'objets microscopiques, des particules (atomes ou molécules).

Comme exemples :

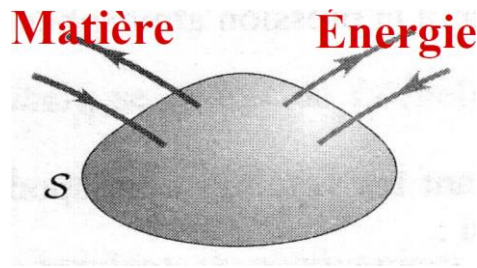
L'atmosphère, les océans, le corps humain, une distillerie, une chaudière, une machine frigorifique, un moteur de combustion, une turbine...

La thermodynamique cherche donc à décrire les échanges de chaleur et de travail entre systèmes.

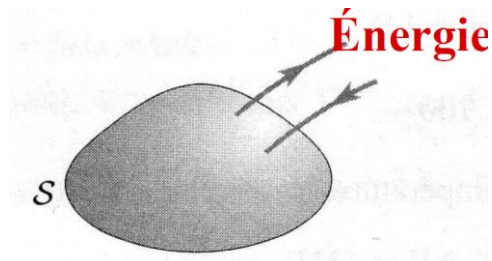
Le système peut échanger avec le milieu extérieur de l'énergie ou de la matière à travers la surface qui le délimite.

Lorsque le système :

- Échange de la matière et de l'énergie ou non avec le milieu extérieur, le système est dit ouvert.



- N'échange pas de la matière avec le milieu extérieur, le système est dit fermé.



- N'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur, le système est dit isolé.

Système	Echange de matière	Echange d'énergie
Isolé	Non	Non
Fermé	Non	Oui
ouvert	Oui	Oui

2. Etat du système :

L'état du système est défini ou décrit par des variables macroscopiques (m, P, T, V, \dots etc) dites aussi **variables d'état**. A un système donné, il est aussi associé tout un ensemble d'états possibles.

On dit qu'un système est à l'état d'équilibre thermodynamiquement si ses variables d'état ont des valeurs bien définies et constantes.

On distingue alors selon le cas entre :

- Variables ou grandeurs **thermiques** (P, V, T) ou **calorifiques** (U, H, W, Q, S).

- Variables **extensives**, c'est-à dire proportionnelles à la quantité de matière et additives lors de la réunion de deux systèmes telle que (m, V, U,...etc).

Exemple : 1g d'un système donné + 1g du même système \Rightarrow 2g de ce système. La masse est une grandeur extensive.

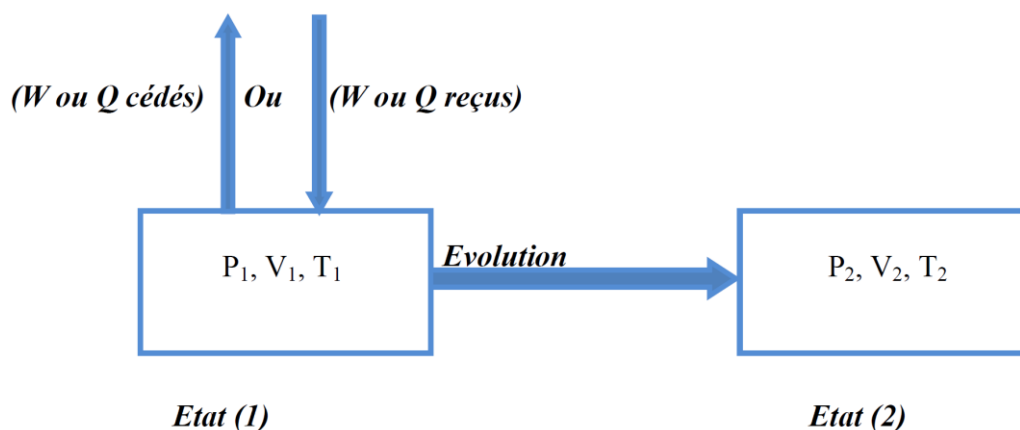
- Variables **intensives**, c'est-à dire indépendantes de la quantité de matière telle que (P,T, concentration,...etc).

Exemple : Soit une masse m_1 d'un système donné de température $T_1=20^\circ\text{C}$, soit une autre masse m_2 du même système à la température $T_2=35^\circ\text{C}$. Le mélange de ces deux quantités ne donne pas une température finale égale à T_1+T_2 ! La température est une grandeur intensive.

Lorsque les variables d'état d'un système donné restent constantes au cours du temps, le système est dit en équilibre.

3. Evolution ou transformation du système :

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



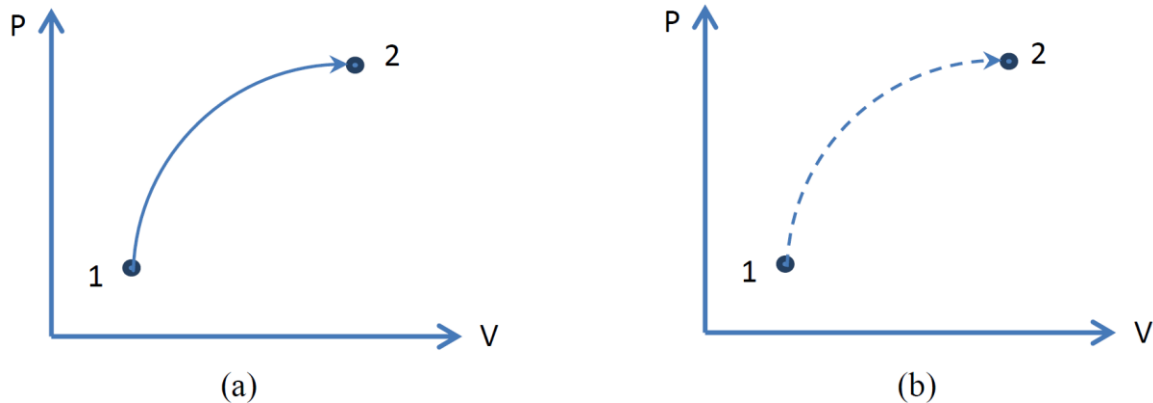
Transformation du système par échange d'énergie (Q ou W) avec le milieu extérieur.

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 en général **hors équilibre**. On distingue alors entre :

- Transformations **réversibles** ou (idéales) : il s'agit d'une transformation quasistatique et en plus renversible, c'est-à-dire repassant par les mêmes états d'équilibre en sens

opposé. Cela suppose qu'il n'y a pas de phénomènes dissipatifs tels que les frottements, transferts de matière, ...

- Transformations **irréversibles** (réelles) : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre. L'existence de frottements mécaniques, visqueux, de flux de matière, de chaleur ... implique l'irréversibilité. Les transformations naturelles et spontanées sont irréversibles et ne peuvent se dérouler que dans un seul sens : le sens de l'évolution du temps.



Transformations: (a) irréversible et (b) réversible

Quelques transformations particulières :

- Transformation **isobare** : transformation à pression constante
- Transformation **isochore** : transformation à volume constant
- Transformation **isotherme** : transformation à température constante
- Transformation **adiabatique** : transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Lorsque l'état initial et l'état final, après une suite de transformations, sont identiques, la transformation est dite cyclique.

4. Equation d'état :

Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes mais liées entre elles par des équations du type $f(P, V, T) = 0$; cette équation est appelée équation d'état du système. Elle représente les propriétés du système dans l'état d'équilibre.

Cette équation permet d'obtenir une des variables en fonction des deux autres qui sont considérées comme indépendantes.

$$P=P(V, T), \quad T=T(P, V) \quad \text{et} \quad V=V(P, T)$$

Exemple : L'équation qui décrit le comportement d'un gaz considéré comme parfait :

$$PV = nRT$$

Où :

P : Pression du gaz

V : volume du gaz

n : nombre de moles du gaz

R : constante des gaz parfaits

T : température du gaz

Dans cette équation dite équation d'état des gaz parfaits, chaque variable d'état (pression, volume ou température) dépend des deux autres variables;

D'où : $P=f(V, T)$ ou $V=f(P, T)$ ou $T=f(P, V)$

5. Représentations graphiques 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 : diagramme de Clapeyron (P,V) ou d'Amagat (PV, P), les diagrammes isentropiques (T, S), le diagramme (H,S) et de Mollier (P, H).

Dans la figure ci-dessous, on représente le diagramme le plus utilisé Clapeyron et la diagramme d'Amagat.

Exemple : représentation d'une transformation isotherme d'un gaz parfait (transformation à $T=\text{cte}$).

Soit un gaz parfait, son équation d'état s'écrit : $PV = nRT$ ou $PV - nRT = 0$

Clapeyron : $PV=nRT \Rightarrow P=nRT/V \Rightarrow$ fonction du type : $y= A/x$

Amagat : $PV=nRT = \text{cte} \Rightarrow$ fonction du type : $y = \text{cte} = f(x)$.

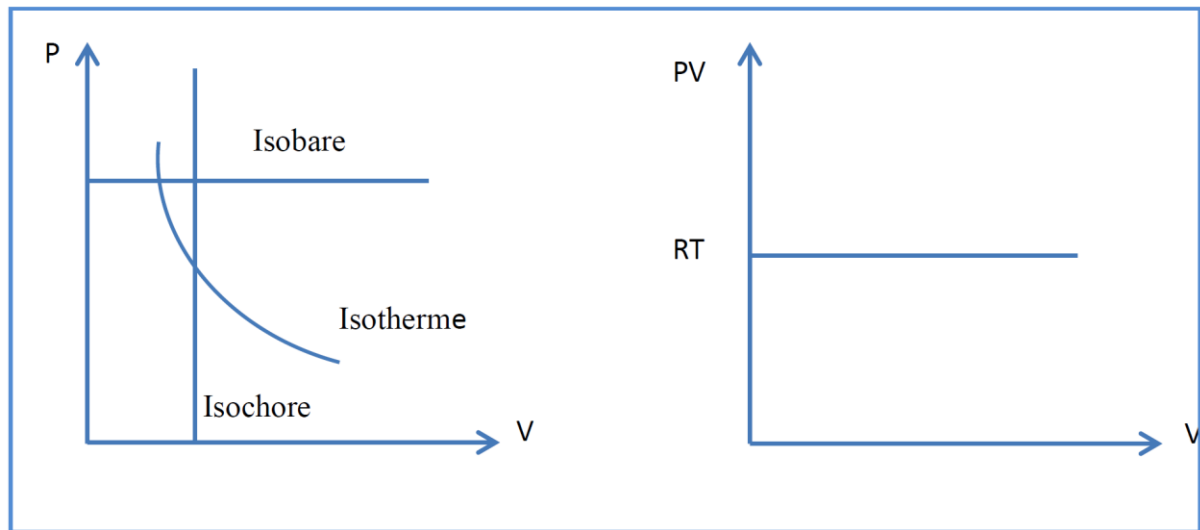


Diagramme de Clapeyron

Diagramme d'Amagat

6. Fonctions d'état :

Le système peut réaliser des transformations entre l'état thermodynamique d'équilibre initial (1) et l'état final (2) de plusieurs façons différentes, c'est-à-dire en empruntant des chemins différents.

En général, la variation ΔX d'une grandeur X dépend du chemin suivi pour aller de l'état initial (1) à l'état final (2), mais en thermodynamique, il existe 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 :

- Leur indépendance du chemin suivi par la transformation.
- df est une différentielle totale exacte.

Alors, on peut écrire : $\Delta f = f_2 - f_1$ et ceci quel que soit le chemin suivi par l'évolution.

Exemple : L'énergie interne (U), l'enthalpie (H) et l'entropie (S) sont des fonctions d'état c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas du chemin suivi, mais le travail (W) et la chaleur (Q) ne sont pas des fonctions d'état, donc ils dépendent du chemin suivi.

Remarque : Au cours d'un cycle de transformation $\Delta f = 0$.

II. Thermométrie :

Alors que très tôt dans son histoire, l'homme s'est révélé capable de mesurer des distances ou des durées, il lui a longtemps été impossible d'évaluer quantitativement une température. Les expériences de mesure de la température ont progressé très lentement à cause, en grande partie, du fait que les esprits ne s'accordaient pas sur la nature de la grandeur à

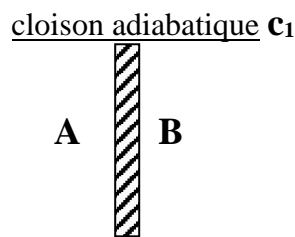
mesurer. Pendant très longtemps, on a confondu température et chaleur, il a fallu attendre la fin du 18^{ème} siècle pour que le physicien Joseph Black prouve la distinction entre ces deux notions.

La température est une notion physique fondamentale qui entre en compte dans toutes les études thermodynamiques. Elle est la traduction macroscopique de l'énergie d'agitation thermique des molécules. La température est d'origine physiologique (sensation du "chaud" et du "froid"). Cette sensation tactile (toucher) est fortement subjective (non fidèle). Il est donc nécessaire de la repérer à l'aide d'une grandeur mesurable, c'est le but de la thermométrie.

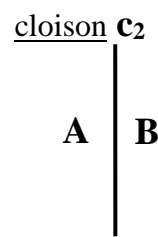
1. Equilibre thermique et principe zéro de la thermodynamique

On a vu dans la 1^{ère} partie de ce chapitre qu'un système laissé seul sans intervention extérieur évolue vers un état où les variables qui le caractérisent (température, ...) restent invariables, on dit que le système est dans un état d'équilibre.

Considérons deux systèmes A et B dans leurs états d'équilibre. Quand ils sont séparés par une cloison adiabatique c_1 , les deux systèmes A et B demeurent dans leurs états d'équilibre respectifs.



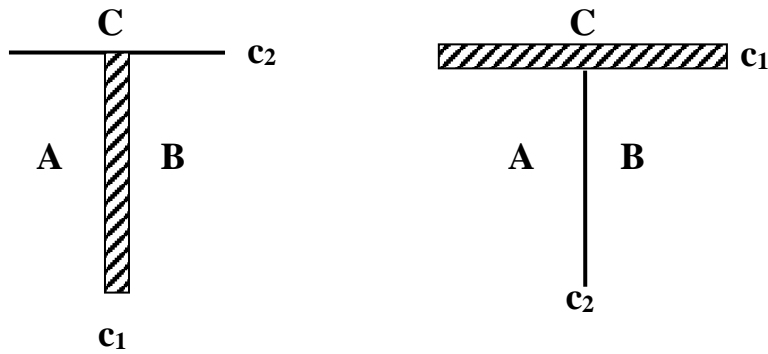
A et B séparés



A et B en contact

Lorsqu'ils sont mis en contact par l'intermédiaire d'une cloison c_2 (sans qu'il y ait déplacement macroscopique de la matière), les équilibres précédents évoluent vers un état d'équilibre final différent des deux précédents. On dit que les systèmes A et B sont en équilibre thermique entre eux.

Considérons maintenant 3 systèmes A, B et C, chacun étant dans son état d'équilibre.



Séparons A et B et mettons-les en contact avec C. On attend que l'équilibre thermique soit atteint puis on sépare C de A et B et on met A et B en contact. L'expérience montre que A et B n'évoluent pas : ils étaient donc déjà en équilibre thermique.

Principe de l'équilibre thermique ou principe " zéro " de la thermodynamique :

- Deux corps, mis en contact prolongé, se mettent en équilibre thermique.
- Deux corps, en équilibre thermique avec un même troisième, sont en équilibre thermique entre eux.

Les systèmes en équilibre thermique ont une même propriété : ils sont à la même température. Ainsi, la température est définie comme une grandeur physique dont l'égalité caractérise l'équilibre thermique de plusieurs systèmes.

2. Repérage de la température :

- Pour repérer la température d'un système (S), nous amenons un système appelé thermomètre en équilibre thermique avec (S). Un thermomètre est un appareil destiné à mesurer la température d'un corps.
- La grandeur physique du thermomètre qui varie lors du contact thermique avec (S) représente la grandeur thermométrique x . La valeur obtenue pour x , à l'équilibre thermique, dépend de la température notée : θ .
- La fonction $\theta(x)$ désigne la fonction thermométrique.
- Citons quelques grandeurs thermométriques usuelles :
 - Le **volume d'un liquide** donné (ou sa **hauteur**), dans un tube surmontant un réservoir.
 - Le **volume d'une certaine masse d'un gaz**, maintenu à pression constante.
 - La **pression d'une certaine masse d'un gaz** maintenu à volume constant

- La **résistance d'un fil conducteur** (platine, thermistance...)
- La **force électromotrice (f.e.m) d'un thermocouple** (platine/platine rhodié...).

3. Echelles thermométriques

La mesure de la grandeur thermométrique sert à repérer la température. La fonction thermométrique doit être simple et l'échelle thermométrique doit être commode et universellement reconnue.

a. Echelle centésimale à deux points fixes

On choisit, pour sa simplicité, la fonction $\theta(x)$ comme fonction thermométrique, avec :

$$\theta(x) = c_1 x + c_2 ; c_1 \text{ et } c_2 \text{ étant deux constantes à déterminer.}$$

Par convention, il est postulé que :

- $\theta = 0$, au point « glace » (eau en équilibre thermique avec la glace sous la pression atmosphérique).
- $\theta = 100$, au point « vapeur », (vapeur d'eau en équilibre avec l'eau sous la pression atmosphérique).

Soient : x_0 : la valeur indiquée par le thermomètre au point glace (0)

x_{100} : la valeur indiquée par le thermomètre au point vapeur (100)

Exprimons θ en fonction de x à l'aide des point glace et vapeur ; il vient :

$$\begin{cases} 0 = c_1 x_0 + c_2 \\ 100 = c_1 x_{100} + c_2 \end{cases} \Rightarrow \theta(x) = 100 \left(\frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} \right)$$

La température ainsi définie est une grandeur repérable.

Les diverses échelles centésimales, correspondants à des thermomètres différents, ne coïncident pas (sauf aux point 0 et 100). Par exemple, les indications données par des thermomètres à mercure et à alcool ne concordent pas.

b. Echelle à un seul point fixe – échelle absolue (ou échelle Kelvin):

L'infinité possible d'échelles centésimales et la difficulté à obtenir les points fixes ont amené les scientifiques à choisir une autre échelle, l'échelle Kelvin.

L'étude expérimentale montre que pour une quantité de gaz fixée, le produit (PV) d'un gaz donné est fonction uniquement de la température lorsque la pression P tend vers 0 (\forall le gaz).

On peut donc prendre comme grandeur thermométrique le produit (PV), lorsque $P \rightarrow 0$.

L'échelle absolue est une échelle à un point fixe de la forme :

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = aT$$

La température ainsi définie est appelée température absolue et son unité est le *Kelvin* (K). Cette échelle est complètement définie par le choix d'un seul point fixe : le point triple de l'eau où les trois états physiques de l'eau (solide, vapeur et liquide) se trouvent en équilibre.

A ce point triple, on attribue la température : $T = 273.16 \text{ K}$ (depuis 1954). Cette valeur a été choisie pour faire coïncider les écarts de température de l'échelle légale avec ceux de l'échelle Celsius (°C) antérieurement utilisée.

Ainsi, on peut avoir : Lorsque $P \rightarrow 0$,

$$\frac{(PV)_T}{(PV)_{\text{point triple}}} = \frac{T}{273.16}$$

Remarque : $T=0\text{K}$ est le zéro absolu, c'est la température la plus basse dans l'échelle absolue.

Il n'y a pas de températures négatives dans cette échelle.

c. Echelle Celsius

La température 0°C correspond à la température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique $P=10^5 \text{ Pa}$. Cette température correspond à 273.15 K.

En outre, la mesure du point triple de l'eau dans l'échelle Celsius donne 0.01 °C ce qui conduit à poser : $T_T = 273.16 \text{ K}$.

Par convention, l'échelle Celsius est déduite de l'échelle absolue par la translation :

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

d. Echelle Fahrenheit

L'échelle a été choisie pour éviter des valeurs négatives de températures hivernales, le zéro de ce thermomètre correspond à -17.8°C [minimum observé un hiver à Danzig (Gdansk actuellement), ville de Pologne].

Fahrenheit a fixé la valeur de 32° à la fusion de la glace et 96° à la température du corps humain (en réalité la température normale du corps humain correspond à 98.6°F c'est-à-dire 37°C).

La température de l'ébullition de l'eau correspond dans cette échelle à 212°.

Les degrés Fahrenheit (°F) sont aujourd'hui liés aux degrés Celsius par la relation suivante :

$$T (^{\circ}\text{F}) = 1,8 \times T (^{\circ}\text{C}) + 32.$$

Remarque :

Le thermomètre autorisé est le thermomètre à gaz, mais il est d'un emploi très délicat ce qui limite son utilisation à un petit nombre de laboratoires spécialement équipés. Il est surtout

utilisé pour mesurer la température de différents points fixes qui définissent l'échelle internationale de température et qui servent dans la réalisation de thermomètres.

Le tableau ci-dessous regroupe les points fixes fondamentaux actuellement utilisés :

Points fixes	Températures (K)
Point triple de l'hydrogène	13.81 K
Ebullition de l'hydrogène à 33 330.6 Pa	17.04 K
Ebullition de l'hydrogène	20.28 K
Ebullition du Néon	27.10
Point triple de l'oxygène	54.36 K
Ebullition de l'oxygène	90.19 K
Point triple de l'eau	273.16 K
Ebullition de l'eau	373.16 K
Fusion de l'argent	1235.08 K
Fusion de l'or	1337.58 K

Dans la pratique, les thermomètres de précision utilisés dépendent du domaine de température considéré :

- **Les thermomètres à dilatation des liquides** : Ce sont les plus répandus. Une variation de température provoque la dilatation du liquide mais aussi de l'enveloppe en verre. Dans la pratique, ces thermomètres couvrent une zone s'étendant de -180 °C à +650 °C suivant le liquide choisi (mercure, alcool, toluène, pentane). Ils donnent de bons résultats mais il faut pour cela apporter quelques corrections.



- **Les thermomètres à dilatation des solides** : Dans ce type d'appareil, on utilise la dilatation linéaire d'une barre solide (ou une tige métallique) qui est régit par la loi suivante : $L = L_0(1 + \lambda t)$ avec L : longueur de la tige à t °C ; L_0 : longueur de la tige à 0 °C ; t : température en °C ; λ : Coefficient de dilatation linéaire du métal, $\lambda = 9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour le platine et $\lambda = 30 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour le zinc. La mesure ou la détection de la variation de longueur ($L-L_0$) nous permet de déterminer la température de la tige métallique qui est

supposée égale à la température du milieu environnant. On peut les utiliser jusqu'à 1 000 °C et leur précision est de quelques degrés.

- **Thermomètre à dilatation de gaz :**
L'équation d'un gaz parfait est : $P V = n R T$, avec, n : Nombre de mole ; $R = 8,3144 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$: Constante des gaz parfaits ; T : Température absolue en K ; P : Pression en Pa. Cette équation peut s'écrire sous la forme : $P = \frac{nRT}{V}$. On voit que à volume V constant, la pression du gaz est proportionnelle à la température absolue et une augmentation de la température provoque une augmentation de la pression. ces thermomètres sont de grandes précisions:1%. Ils sont robustes et très utilisés en mesures industrielles.



- **Les thermomètres électriques.** Ils utilisent le fait que la résistance d'un filament métallique augmente avec la température. Le métal le plus utilisé est le platine (-250 °C à 1 000 °C). Pour des températures ne dépassant pas 300 °C, on peut utiliser le nickel. On peut aussi utiliser une thermistance CTN qui est un composant électronique.
- **Le thermocouple.** C'est un deuxième type de thermomètre électrique. Il est constitué de deux fils métalliques différents soudés entre eux à leurs extrémités. Si ces deux soudures ne sont pas à la même température, il apparaît dans le circuit une fem que l'on mesure avec un voltmètre. Pratiquement, on plonge une des soudures dans de la glace fondante et l'autre est placée à l'endroit où on veut mesurer la température. La différence de température crée une force électromotrice (f.e.m). Suivant le domaine de température où l'on se trouve, on



choisit les métaux. Le couple le plus courant est le platine/platine rhodié à 10% (de 0 °C à 1 700 °C).

- **Les pyromètres.** Ce sont des appareils optiques sensibles au rayonnement émis par un corps chauffé, utilisés pour des domaines de températures plus élevées.



4. Coefficients thermoélastiques :

Les coefficients thermoélastiques s'introduisent naturellement lorsqu'on étudie expérimentalement le comportement des matériaux.

L'étude expérimentale des propriétés des fluides en général concerne :

- la **dilatation** : étude de $V = f(T)$ à $P = \text{cte}$
- la **variation de pression** $P = f(T)$ à $V = \text{cte}$.
- la **compressibilité** : étude de $P = f(V)$ à $T = \text{cte}$

On définit ainsi les coefficients thermoélastiques :

a. Coefficient de dilatation isobare α :

Le coefficient de dilatation moyenne isobare entre T_0 et T est : $\alpha = \frac{V - V_0}{V_0 \cdot (T - T_0)}$

La forme exacte de α est donnée pour une transformation infinitésimale entre deux états :

$(P, T, V) \longrightarrow (P, T + dT, V + dV)$ par : $\alpha = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ et s'exprime en K^{-1} .

b. Coefficient de compression (variation de pression) isochore β :

On définit de même : $(P_0, T_0, V_0) \rightarrow \text{transformation isochore} \rightarrow (P, T, V_0)$

Le coefficient de compression moyenne isochore entre T_0 et T : $\beta = \frac{P - P_0}{P_0 \cdot (T - T_0)}$

Et le coefficient thermodynamique de compression isochore est défini pour une transformation infinitésimale entre deux états : $(P, T, V) \longrightarrow (P + dP, T + dT, V)$

$\beta = \left(\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ et s'exprime en K^{-1} .

c. Coefficient de compressibilité isotherme χ :

Ce coefficient caractérise l'évolution du volume d'un fluide en fonction de la pression, à température constante.

Le signe “-” a été introduit pour avoir un coefficient positif sachant que généralement V diminue quand P augmente.

Pour une transformation infinitésimale à T constante : $(P, T, V) \longrightarrow (P + dP, T, V + dV)$.

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ et s'exprime en } \text{Pa}^{-1}.$$

d. Ordre de grandeur des coefficients :

P = pression atmosphérique, $T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

- pour les gaz : $\alpha = \beta \approx 1/T_0 = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $\chi \approx 1/P_0 = 10^{-5} \text{ Pa}$
- pour les liquides : $\alpha \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $\chi \approx 10^{-9} \text{ Pa}$

On peut constater qu'un gaz est entre 3 à 4 fois plus dilatable et des milliers de fois plus compressible qu'un liquide.

e. Relation entre ces coefficients thermoélastiques :

On a vu au chapitre précédent la relation suivante qui existe entre les dérivées partielles dans le cas d'une fonction implicite $f(x, y, z) = 0$

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

En l'appliquant dans le cas d'une fonction d'état de la forme $f(P, V, T) = 0$, on obtient la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1$$

Soit en utilisant les définitions des coefficients thermoélastiques :

$$\alpha V \cdot \frac{1}{\beta P} \cdot \frac{1}{-\chi V} = -1 \quad \Rightarrow \quad \alpha = P\beta\chi$$

Ce résultat montre que ces coefficients thermoélastiques ne sont pas indépendants.

Remarque : Si l'on connaît l'expression de deux de ces coefficients, il est souvent possible de retrouver l'équation d'état du système étudié.

f. Remarque sur les unités et les conventions :

Les unités utilisées en thermodynamiques sont celles du système international, ainsi pour :

La température T : le Kelvin [K] ($273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$) ;

Le volume V : [m^3] ($1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ litres}$)

La pression P : [Pa] (Pascal)

Notons que :

- $1 \text{ atm} = 76 \text{ cm de mercure} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cong 10^5 \text{ Pa}$.
- On rencontre des fois : $1 \text{ torr (1 mm de mercure)} = 133.4 \text{ Pa}$
- On parle de conditions normales de pression et de température lorsque :
 $T = 273.15 \text{ K}$, $P = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \Rightarrow$ un volume molaire $V_m = 22.4 \text{ L}$.
- On utilise aussi les conditions usuelles de pression et de température :
 $T = 298.15 \text{ K}$, pression standard $P = 10^5 \text{ Pa} \Rightarrow V_m \cong 24 \text{ L}$.

Lorsque le système échange de l'énergie avec l'extérieur, on verra que cette énergie peut être sous forme de travail W ou de chaleur Q .

Lorsque $W > 0$; $Q > 0 \Rightarrow$ Ils sont reçus par le système du milieu extérieur

Lorsque $W < 0$; $Q < 0 \Rightarrow$ Ils sont fournis par le système au milieu extérieur

III. Gaz parfaits :

L'état gazeux est plus compressible que les autres états. Dès le 17^{ème} siècle, les physiciens se sont intéressés aux propriétés des gaz. Ces études expérimentales des propriétés thermoélastiques des gaz ont permis de construire différents modèles empiriques (expérimentaux).

1. Lois expérimentales :

L'étude expérimentale est faite en utilisant une masse fixée d'un gaz et en restant dans le domaine des faibles pressions ($P \approx 1 \text{ bar}$).

a. Loi de Boyle – Mariotte :

“A température constante, le produit PV d'une masse fixée d'un gaz donné est constant.

$$PV = \text{cte} \text{ à } T = \text{cte} \text{ et pour une masse donnée du gaz. ”}$$

On en déduit que : $PV = f(T, \text{quantité de la matière})$

b. Lois de Charles – Gay-Lussac :

Gay-Lussac a montré que : *“A pression constante, le volume occupé par une certaine quantité de gaz est proportionnel à la température absolue T ”.*

Charles a montré que : *“A volume constant, la pression d'une certaine quantité de gaz est proportionnelle à la température absolue T ”.*

On peut donc en conclure que : $PV = KT$

c. Loi d'Avogadro - Ampère

“Dans les mêmes conditions de pression et de température, des volumes égaux de gaz différents renferment le même nombre de molécules”.

Ou encore : “Le produit PV de la pression par le volume à une température donnée est proportionnel au nombre de molécules, noté N ”.

$$PV = NKT$$

On peut l'exprimer en fonction du nombre de moles : $n = \frac{N}{N_A}$ où N_A désigne le nombre d'Avogadro, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; d'où $PV = nN_AKT$ que l'on peut écrire sous la forme :

$$PV = nRT$$

avec $R = N_AK$ est appelée constante des gaz parfaits.

Pour déterminer expérimentalement la valeur de R , on mesure le volume molaire d'un gaz parfait (volume d'une mole) dans les conditions normales de pression et de température c'est-à-dire :

$$P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} ; T = 273,15 \text{ K} \Rightarrow \text{mesure} \Rightarrow \underline{V_m = 22,414 \text{ l/mol} \approx 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}}$$

Ces mesures précises permettent de trouver la valeur de R , $R = 8,314 \text{ k/mol}$

2. Définition du gaz parfait

Un gaz qui satisfait rigoureusement les lois de Boyle - Mariotte, de Charles -Gay-Lussac et d'Avogadro -Ampère est appelé gaz parfait.

On peut également considérer que : $\text{gaz parfait} = \lim_{P \rightarrow 0}(\text{gaz réel})$

La loi des gaz parfaits peut être écrite de plusieurs manières :

➤ n moles $\Rightarrow PV = nRT$ avec $R = 8,314 \text{ K/mol}$

➤ masse m $\Rightarrow PV = nRT = \frac{m}{M}RT = m\left(\frac{R}{M}\right)T \Rightarrow PV = mrT$ où $r = \frac{R}{M}$ et M la masse molaire et la constante massique du gaz parfait.

➤ Nombre N de molécules $\Rightarrow PV = NK_B T$; $k_B = \frac{R}{N_A}$ est appelée constante de Boltzmann.

3. Coefficients des gaz parfaits

En utilisant l'équation d'état d'un gaz parfait, $PV=nRT$, les coefficients thermoélastiques se calculent aisément, ainsi :

$$\begin{aligned}
 \alpha = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P & \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} & \Rightarrow \alpha = \frac{nR}{PV} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T} \\
 \beta = \left(\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V & \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{V} & \Rightarrow \beta = \frac{nR}{PV} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T} \\
 \chi = - \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T & \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P = - \frac{nRT}{P^2} & \Rightarrow \chi = \frac{nRT}{P^2 V} = \frac{nRT}{P nRT} = \frac{1}{P}
 \end{aligned}$$

Chapitre III : LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

La base du premier principe est l'examen des différentes manières dont un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur.

Il traduit d'une manière générale la conservation de l'énergie. De ce fait, toute variation de l'énergie d'un système ne peut provenir que d'échanges avec le milieu extérieur, l'énergie reçue par le système est fournie obligatoirement par l'extérieur.

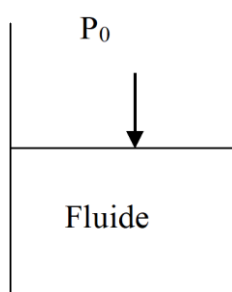
Lorsque le système échange de l'énergie avec l'extérieur, ces échanges d'énergie peuvent être sous deux formes : soit ils s'effectuent sous forme de travail W , qui constitue un échange d'énergie macroscopique, soit sous forme de chaleur Q .

I. Notion de travail.

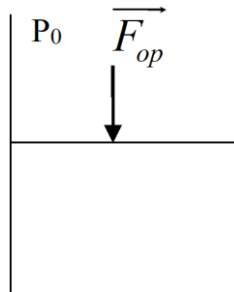
1. Travail des forces de pressions

a. Exemple de pression extérieure

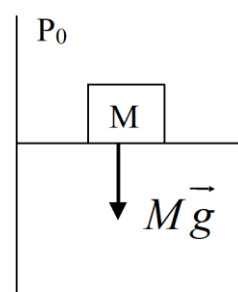
Considérons un fluide contenu dans un cylindre et séparé de l'extérieur par un piston mobile de section S . A l'extérieur règne la pression atmosphérique P_0 . On donne les trois expressions de la pression extérieure (P_{ext}) exercée sur le fluide dans les trois cas suivants :



$$\text{cas (a)} : F = P_0 S \\ \Rightarrow P_{ext} = P_0$$



$$\text{cas (b)} : F = F_{op} + P_0 S \\ \Rightarrow P_{ext} = P_0 + \frac{F_{op}}{S}$$



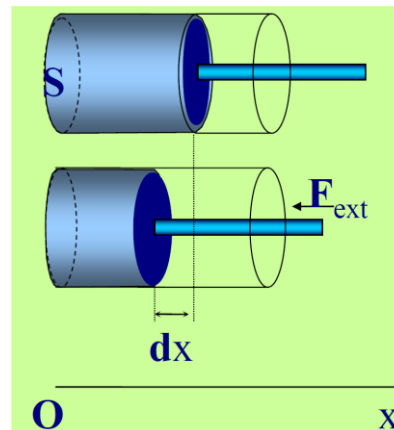
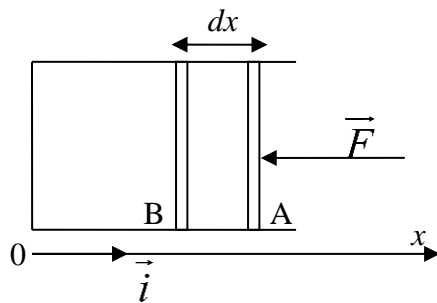
$$\text{cas (c)} : F = Mg + P_0 S \\ \Rightarrow P_{ext} = P_0 + \frac{Mg}{S}$$

Remarquons qu'au cours d'une transformation quelconque, il est souvent très difficile de connaître la pression du fluide à tout instant de la transformation.

b. Travail élémentaire d'une force de pression

Considérons un cylindre contenant un fluide soumis à l'action d'une pression extérieure P_{ext} .

Pour calculer le travail, exerçons une force \vec{F} constante extérieur sur le système. Le piston a une surface S et à l'état initial, il se trouve en A. Si on fait subir une compression infinitésimale, le piston arrive en B, il s'est déplacé d'une distance dx . Calculons le travail de la force.



L'expression générale du travail d'une force lors d'un déplacement élémentaire s'écrit :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l}. \text{ Dans ce cas : } \vec{F} = -\vec{F} \cdot \vec{i} \text{ et } d\vec{l} = dx \cdot \vec{i} \text{ (dans ce cas } dx < 0).$$

$$\text{Et } \delta W = F \cdot dl = -F \cdot dx = -P_{ext} \cdot S \cdot dx$$

On remarque que le produit $S \cdot dx$ n'est autre que la variation du volume du gaz dV , $dV = S \cdot dx$

Il vient alors : $\delta W = -P_{ext} dV$

δW constitue donc la variation algébrique élémentaire du travail échangé par le fluide au cours de la transformation. On peut noter que si :

- $dV < 0$, il s'agit d'une compression, $\delta W > 0 \Rightarrow$ le travail est reçu par le fluide.
- $dV > 0$, il s'agit d'une détente, $\delta W < 0 \Rightarrow$ le travail est fourni par le fluide.

❶! Il faut noter que la pression P_{ext} est la pression extérieure et elle est différente de la pression du gaz $\Rightarrow P_{ext} \neq P(gaz)$ sauf dans certains cas qu'on verra ultérieurement.

c. Evolution entre deux états :

Lorsque le piston effectue un déplacement d'une position à une autre où le volume du fluide varie de V_1 à V_2 , le travail total W s'obtient par sommation de tous les travaux élémentaires δW :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} \cdot dV$$

Ainsi, pour connaître le travail total W il faut connaître la variation de P_{ext} au cours de la transformation.

Notons quelques cas particuliers :

- La pression P_{ext} reste constante $\Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV \Rightarrow W = -P_{ext}(V_2 - V_1)$
- La transformation est **isochore** $\Rightarrow \delta W = -P_{ext}dV \Rightarrow V = Cte \Rightarrow W = 0$
- Pour une **transformation isotherme** ($T = cste$) $\Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$

Or $PV = nRT$, alors : $W = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

D'où : $W_{12} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

d. Transformation quasistatique :

Considérons un gaz contenu dans une enceinte fermée par un piston de masse négligeable. La pression du gaz initiale étant égale à la pression atmosphérique P_0 . On veut lui faire subir une compression de : $P_0 \longrightarrow P_1$; la transformation est quasistatique.

\Rightarrow Il s'agit d'une transformation très lente : elle est caractérisée par une suite d'états d'équilibre infiniment voisins.

\Rightarrow C'est une transformation quasistatique : on peut presque considérer que le gaz se trouve à chaque instant en équilibre.

\Rightarrow On peut par conséquent confondre la pression extérieure exercée sur le gaz avec la pression du gaz : $P_{ext} = P(gaz)$.

Dans ce cas, le travail élémentaire reçu par le gaz au cours d'une transformation infinitésimale et quasistatique s'écrit : état initial (P_0) \longrightarrow état suivant ($P_0 + \Delta P$)

$$\delta W = -PdV \text{ où } P \text{ désigne la pression du gaz.}$$

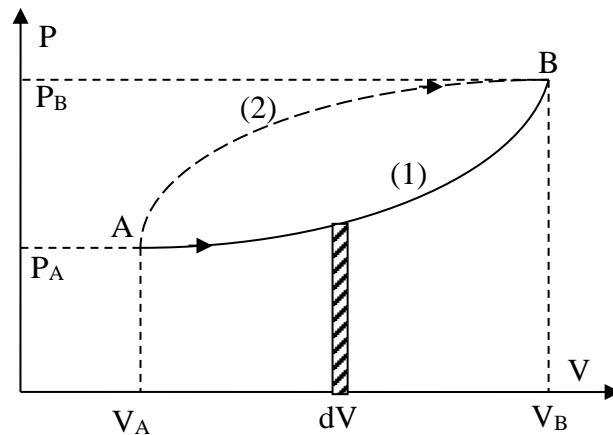
Le travail total reçu par le gaz au cours de la compression :

Etat initial \longrightarrow Etat final $\Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV$

Remarque : il est très important de noter que le calcul de ce travail nécessite la connaissance de P en fonction du volume V du fluide considéré ; c'est à dire la connaissance de l'équation d'état et également la nature de la transformation.

e. Représentation graphique :

On utilise la représentation graphique de Clapeyron, c'est à dire : $P = f(V)$.



f. Transformation quasistatique :

Considérons une transformation quasistatique entre les états A et B.

Calculons le travail échangé au cours de cette transformation.

Utilisons le chemin (1), pour aller de A à B. l'expression du travail élémentaire s'écrit :

$$W = \int_A^B -P .dV$$

On remarque que : V augmente $\Rightarrow dV > 0 \Rightarrow W < 0$

Examinons le travail élémentaire relatif à une variation dV du volume (voire figure), $\delta W = -P dV$. On peut en 1^{ère} approximation considérer que la pression P reste constante dans cet intervalle dV , par conséquent le produit $(P.dV)$ n'est autre que l'aire du rectangle hachuré. En effectuant, la somme de tous les travaux élémentaires entre A et B, le travail total est en fait égale à l'aire (AV_AV_BBA). $\Rightarrow W_A^B = -A$ où $A \equiv$ aire délimitée par la courbe (1) et [AV_AV_BB].

Notons que si on calcule le travail W entre A et B mais en choisissant le chemin (2), on trouve :

$$W_A^B = -A' \text{ avec } A' = \text{aire délimitée cette fois-ci par la courbe (2).}$$

On constate donc que : $A \neq A'$.

\Rightarrow Le travail dépend donc du chemin suivi.

$\Rightarrow W$ n'est pas une fonction d'état.

$\Rightarrow \delta W$ n'est pas une différentielle totale.

Remarque : cas où la transformation n'est pas quasistatique.

On comprime brutalement le fluide : sa pression passe très rapidement de P_A à P_B , le volume varie de V_A jusqu'à V_B . Il s'agit d'une transformation irréversible, la pression du fluide n'est pas égale à la pression extérieure de sorte que le travail total s'écrit :

$$W = -P_{ext}(V_B - V_A) \text{ où } P_{ext} = P_B \neq P(gaz) \Rightarrow W = -P_B(V_B - V_A)$$

On peut remarquer facilement sur le graphe ci-dessus que :

$$P_B(V_B - V_A) = \text{Aire du rectangle de largeur } P_B \text{ et de longueur } (V_B - V_A).$$

On remarque aussi que cette aire est supérieure à celle calculée pour la transformation quasistatique.

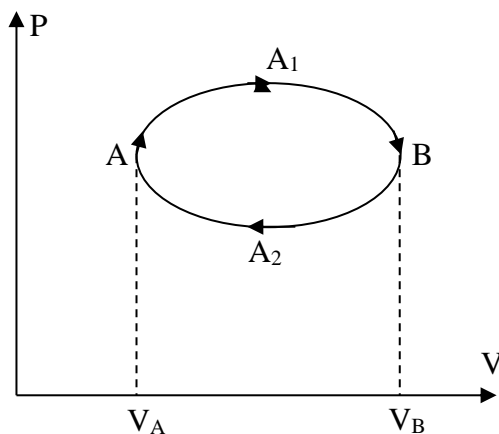
On en déduit que le travail d'une transformation non quasistatique est toujours supérieur à celui d'une transformation quasistatique : $W_{quasistatique} < W_{non quasistatique}$

Et de façon générale,

$$W_{reversible} < W_{irreversible}$$

g. Transformation quasistatique cyclique

Soit un fluide qui subit un cycle ($A \rightarrow A_1 \rightarrow B \rightarrow A_2 \rightarrow A$) de transformations quasistatiques qui le ramènent à son état initial.



Le travail échangé au cours du cycle peut s'exprimer par la relation : $W_{cycle} = W_1 + W_2$ où :

$$W_{cycle} = - \int_A^B P dV - \int_B^A P dV, \text{ avec :}$$

$W_1 = - \int_A^B P dV$ est suivant le chemin (AA₁B)

$W_2 = - \int_B^A P dV$ est suivant le chemin (BA₂A).

On peut facilement remarquer que :

- Suivant le chemin (AA₁B), $dV > 0 \Rightarrow W_1 < 0$
- Suivant (BA₂A), $dV < 0 \Rightarrow W_2 > 0$.

Le travail total au cours du cycle peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$W_{cycle} = W_1 + W_2 = W_2 - |W_1| < 0$$

où W = l'aire intérieur du cycle (délimitée par AA_1BA_2A).

D'où : $W_{cycle} < 0$

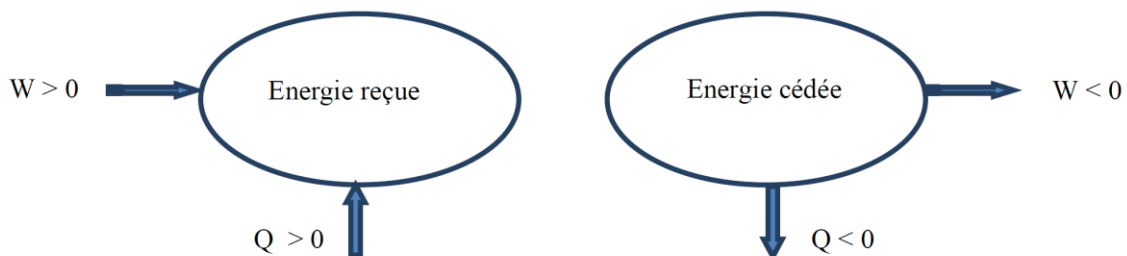
Notons que si on avait choisi de parcourir ce cycle dans le sens (AA_2BA_1A) , on aurait trouvé que : $W_{cycle} > 0$

Il en résulte que :

- Si $W_{cycle} < 0 \Rightarrow$ Le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre
 \Rightarrow Il s'agit d'un cycle moteur : Le système fournit du travail au milieu extérieur.
- Si $W_{cycle} > 0 \Rightarrow$ Le sens de parcours du cycle est le sens trigonométrique
 \Rightarrow Le cycle est récepteur : Le système reçoit du travail du milieu extérieur.

2. Convention du signe d'énergie

- ❖ Les énergies (W , Q) **reçues** par le système sont > 0 et affectées de signe (+).
- ❖ Les énergies (W , Q) **cédées** par le système sont < 0 et affectées de signe (-).



II. La chaleur :

Primitivement et jusqu'au 19^{ème} siècle, on considérait que la chaleur était une grandeur intrinsèque de la matière. On la représentait par une notion de "calorique" qui serait un fluide invisible et non visqueux qui passe par contact d'un corps chaud à un corps froid. On expliquait ainsi l'élévation de la température d'un corps par l'augmentation de son calorique. Cette grandeur disposait de sa propre unité : *la calorie*, encore utilisée de nos jours, elle est définie comme étant la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 1g d'eau de 14.5 °C à 15.5°C. Vers la fin du 18^{ème} siècle, le physicien Black a fait la distinction entre chaleur et température et a montré qu'un corps pur peut recevoir de la chaleur sans que sa température change (exemple de la fusion de la glace). Il l'a appelée "chaleur latente

de changement d'état". A partir de 1840, Joule et Mayer ont montré que la chaleur, comme le travail, est une forme d'énergie qu'on appelle souvent : énergie thermique.

Ainsi, on constate qu'un apport de chaleur peut :

- élever la température du corps, dans ce cas la chaleur est dite sensible.
- Permettre le changement d'état (ou de phase) d'un corps pur à température constante.
Exemple : fusion de la glace à $t=0^{\circ}\text{C}$. On parle de chaleur latente. (dans ce cas la pression est constante).

1. Chaleur sensible

La chaleur sensible est liée à la 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 (ΔT).

D'où pour une transformation infinitésimale, elle s'écrit : $dQ = mCdT$, où

C : désigne la capacité thermique (calorifique) massique du corps considéré. Son unité c'est le : $[\text{J/Kg.K}]$. Elle peut être à pression constante (C_p) ou à volume constant (C_v)

m : La masse de la matière du système.

Lorsque le système subit une transformation finie entre l'état (1) et l'état (2), la quantité de chaleur échangée se calcule en intégrant la relation précédente, d'où :

$$Q = \int_{(1)}^{(2)} mCdT = mC \int_{(1)}^{(2)} dT = mC(T_2 - T_1) = mC\Delta T$$

Si on considère que la capacité calorifique du système est indépendante de la température. Dans ce cas $C = f(T)$ on aura : $Q = \int_{(1)}^{(2)} mCdT = m \int_{(1)}^{(2)} C \cdot dT$

On verra ultérieurement que la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation dépend en plus de la température, de la pression ou du volume. C'est pourquoi, l'expression ci-dessus de Q sera utilisée pour des transformations à volume ou à pression constante, on parlera dans ce cas des capacités thermiques à volume constant et à pression constante. Ces deux capacités se déduisent l'une de l'autre mais c'est la mesure de la capacité thermique à pression constante qui est le plus facilement accessible.

2. Chaleur latente :

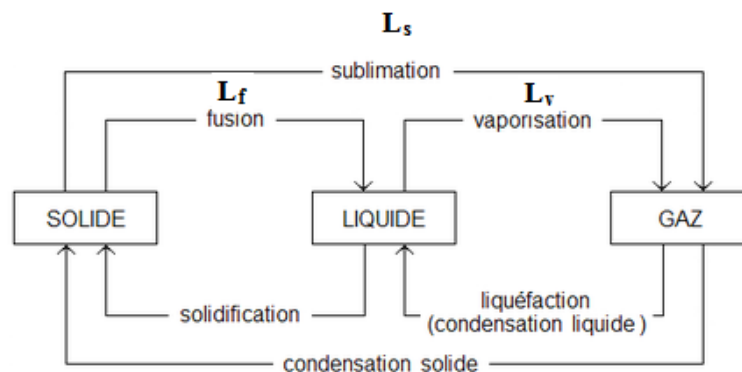
Les changements d'état ou transformations de phase telles que la fusion, l'ébullition, la solidification, ...des corps purs ont lieu à des températures et pressions constantes. Elles correspondent à des modifications des liaisons entre les molécules.

On appelle chaleur latente massique L de changement d'état la chaleur (énergie thermique) qu'il faut fournir à 1 Kg d'un corps pur pour le faire passer d'un état (ou phase) à un autre.

Pour une masse m donnée : $Q = mL$; $[L] = J/Kg$

Remarques :

- Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques (L_s , L_v et L_f). Où L_s , L_v ou L_f : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une sublimation, vaporisation ou fusion.



Différents types de transformations d'états physiques de matière

- La chaleur latente est une grandeur algébrique : elle peut être positive ou négative. Un apport d'énergie à un corps pur permet toujours de le faire passer à un état plus dispersé et désordonné, c'est pour cela que, par exemple, les chaleurs latentes de fusion (solide \rightarrow liquide) et de vaporisation (liquide \rightarrow vapeur) sont positives. D'un autre côté, la liquéfaction d'un corps (vapeur \rightarrow liquide) s'accompagne par un dégagement de chaleur, dans ce cas la chaleur latente sera négative.
- Les changements d'états sont mis à profit dans les machines thermiques car elles libèrent d'importantes quantités de chaleur.

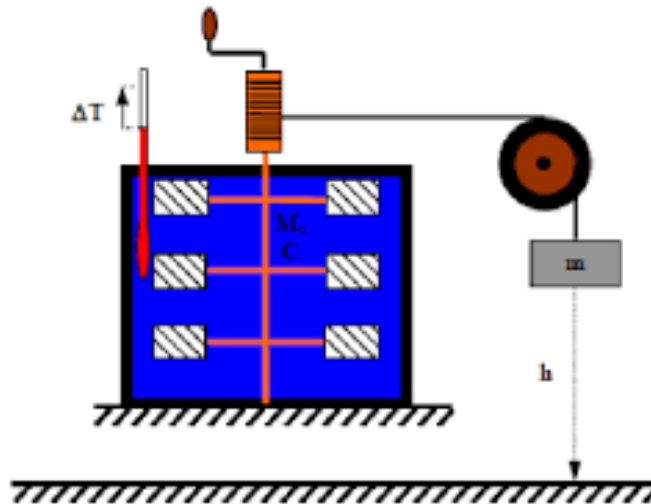
III. Premier Principe de la thermodynamique

1. Equivalence : chaleur – travail (Joule – Mayer)

Ce sont sans conteste les travaux de Robert Mayer et de James Prescott Joule qui ont mieux permis d'expliquer la notion de la chaleur et d'abandonner la théorie du calorique. Mayer d'abord et ensuite et surtout Joule dans une série importante d'expériences parviennent à montrer que ces deux quantités étaient équivalentes.

Vu que le travail et la chaleur étaient exprimés dans des unités différentes, il a été montré que le rapport entre ces deux quantités était constant et indépendant du procédé utilisé. Mayer a trouvé une valeur de 3.7 J/cal alors que Joule trouve 4.16 J/cal dans une expérience devenue “ célèbre ”.

Expérience de Joule :



- **1^{ère} temps :** On fournit un travail mécanique à une quantité d’eau par l’intermédiaire de la chute de poids. La chute des poids fait tourner des palettes plongées dans l’eau. On constate après plusieurs essais que la température de l’eau augmente de θ_i à θ_f .
- **2^{ème} temps:** Dès l’arrêt de l’opération on remarque que l’eau retourne à son état initial en cédant une quantité de chaleur au milieu extérieur.

L’eau a effectué par conséquent un cycle de transformation dans lequel elle a reçu un travail mécanique W et a cédé une quantité de chaleur Q .

La mesure de W et Q montre que quelque soit le système étudié, le rapport entre W et Q reste constant et ne dépend que des unités utilisées. $\left| \frac{W}{Q} \right| = 4,18$ quand W est en *Joules* et Q en calories. W et Q apparaissent comme deux formes différentes d’une même grandeur, l’énergie.
 $\Rightarrow W$: énergie mécanique et Q : énergie thermique.

De façon générale, toutes les expériences faites sur des cycles de transformation d’un système échangeant du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur ont abouti à l’équivalence entre le travail et la chaleur.

Il en résulte que la chaleur doit s’exprimer, comme le travail, en Joules.

Principe de l'équivalence : Quand un système parcourt un cycle fermé, la somme algébrique de W et Q échangés par le système est nulle. $W + Q = 0$

2. Energie interne – Premier principe

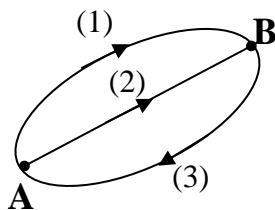
a. Premier principe :

La relation $W+Q=0$ n'est applicable qu'aux cycles fermés de transformations.

Soit maintenant un système qui évolue d'un état initial A vers un état final B. Considérons trois chemins possibles pour évoluer de A vers B.

Soient : (W_1, Q_1) échangés durant le chemin 1, (W_2, Q_2) durant le chemin (2) et (W_3, Q_3) au cours du chemin 3 toujours dans le sens A → B.

Appliquons le principe d'équivalence pour un cycle fermé $W+Q=0$.



On obtient ainsi :

$$\text{Cycle fermé 1-3 : } W_1 + Q_1 - W_3 - Q_3 = 0$$

$$\text{Cycle fermé 2-3 : } W_2 + Q_2 - W_3 - Q_3 = 0$$

On a alors :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3 = (W + Q)_A^B$$

Conclusion : La somme $(W + Q)$ ne dépend pas du chemin suivi $\Rightarrow (W + Q)$ est donc égale à la variation d'une fonction d'état entre les états A et B.

Premier principe :

Il existe pour tout corps une fonction d'état U , appelée énergie interne telle que :

Dans toute modification de ce système passant de l'état A à l'état B, la somme algébrique de la quantité de chaleur Q et du travail W échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation de cette énergie interne : $\Delta U = U(B) - U(A) = W + Q$

ΔU est indépendante du chemin suivi

L'énergie interne est une grandeur d'état, tout comme la température, le volume, la pression, etc.....

b. Expression différentielle du premier principe

Considérons une transformation infinitésimale du système entre deux états voisins. La variation de l'énergie interne du système s'écrit : $dU = \delta W + \delta Q$

Les notations δW et δQ rappellent que ces quantités ne sont pas des différentielles totales, elles dépendent du chemin suivi. Par contre l'énergie interne, étant une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final. dU est une différentielle totale.

Ainsi, au cours d'une transformation amenant le système d'un état initial A à un état final B, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$\int_A^B dU = \Delta U = U_B - U_A = W + Q$$

Cas particuliers :

- Système isolé : il n'y a pas d'échange de travail ni de chaleur avec le milieu extérieur
 $\Rightarrow W = Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{constante}$: l'énergie interne d'un système isolé est constante et indépendante de l'état du système.
- Transformation cyclique : les états initial et final sont identiques $\Rightarrow \Delta U = U_A - U_A = 0$
 $\Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$.
- Transformation isochore : le volume reste constant $\Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$.
- Transformation adiabatique : il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur
 $\Rightarrow Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$.

c. Applications du premier principe :

Soit un système thermodynamique monophasé soumis aux seules forces de pressions, il satisfait à l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$.

Il existe par conséquent seulement deux variables indépendantes.

dU peut s'exprimer en fonction de deux variables indépendantes choisies.

Considérons une transformation quasistatique infinitésimale entre les états :

$$\underline{\text{Etat initial}} (P, V, T) \longrightarrow \underline{\text{Etat final}} (P+dP, V+dV, T+dT)$$

• Couple de variables : V et T

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

Pour une transformation quasistatique : $\delta W = -pdV$

$$dU = -pdV + \delta Q \Rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

on note : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $l = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

de sorte que l'expression de la quantité de chaleur élémentaire échangée s'écrit :

$$\delta Q = C_V dT + l dV$$

C_V et l sont les coefficients thermiques.

C_V est appelée capacité thermique (ou calorifique) à volume constant et s'exprime en J/K.

On définit aussi : $C_{Vm} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{n}$ et $c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{m}$

avec $C_V = nC_{Vm} = mc_V$ où

C_{Vm} : capacité thermique molaire à volume constant et s'exprime en J/mol.K

c_V : capacité thermique massique à volume constant et s'exprime en J/Kg.K

- Couple de variables : P et T

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

$\delta W = -pdV$, en exprimant dV en fonction des variables P et T , $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$

il vient :

$$dU = -pdV + \delta Q \Rightarrow \delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

on note : $C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ et $h = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

de sorte que l'expression de la quantité de chaleur élémentaire échangée s'écrit :

$$\delta Q = C_P dT + h dP$$

C_P est appelée capacité thermique (ou calorifique) à pression constante et s'exprime en J/K.

On définit aussi : $C_{Pm} = \frac{C_P}{n}$ et $c_P = \frac{C_P}{m}$ où

- C_{Pm} : capacité thermique molaire à pression constante et s'exprime en J/mol.K
- c_P : capacité thermique massique à pression constante et s'exprime en J/Kg.K

- Couple de variables : V et P

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP \text{ et } \delta W = -pdV$$

on en déduit l'expression de δQ : $\delta Q = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P \right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \right] dP$

Que l'on peut écrire sous la forme suivante : $\delta Q = \mu dV + \lambda dP$

Avec : $\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V$ et $\mu = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P$

Les trois expressions de la quantité de chaleur élémentaire δQ sont analogues, on peut donc l'écrire comme on le désire en choisissant les deux variables indépendantes :

$$\begin{cases} \delta Q = C_V dT + l dV \\ \delta Q = C_P dT + h dP \\ \delta Q = \mu dV + \lambda dP \end{cases}$$

C_P et C_V expriment des échanges de chaleur et ils peuvent être déterminées expérimentalement. Les autres coefficients ne sont pas généralement accessibles aisément par l'expérience, mais ils peuvent s'exprimer en fonction de C_P et C_V .

Ainsi, en exprimant la température en fonction de P et V, on obtient :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP, \text{ ainsi :}$$

$$\delta Q = C_V dT + l dV = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left[l + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\right] dV = \lambda dP + \mu dV$$

$$\delta Q = C_P dT + h dP = \left[h + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\right] dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = \lambda dP + \mu dV$$

On en déduit :

$$\boxed{l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P} \quad \text{et} \quad \boxed{h = -(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V}$$

mais aussi :

$$\boxed{\lambda = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \quad \text{et} \quad \boxed{\mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}.$$

3. Transformations monobares - Enthalpie H :

a. Définition

Une transformation est dite monobare lorsque la pression extérieure reste uniforme et constante au cours de la transformation :

$$\underline{\text{Etat initial}} : (P_A = P_{\text{ext}}, V_A, T_A) \longrightarrow \underline{\text{Etat final}} : (P_B = P_{\text{ext}}, V_B, T_B)$$

Le travail W échangé au cours de cette transformation s'écrit :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow W = -P_{\text{ext}} \int_{V_A}^{V_B} dV \Rightarrow W = -P_{\text{ext}} (V_B - V_A) = -P_B V_B + P_A V_A$$

$$1^{\text{er}} \text{ Principe : } U_B - U_A = W_{AB} + Q_P = -P_B V_B + P_A V_A + Q_P$$

$$\Rightarrow Q_P = (U_B - P_B V_B) - (U_A - P_A V_A)$$

On remarque que Q_P correspond à la variation d'une nouvelle fonction d'état $U + PV$, on l'appelle Enthalpie.

Ainsi pour une transformation monobare : la quantité de chaleur échangée est égale à la variation de l'enthalpie du système étudié $Q_p = \Delta H$.

b. Propriétés de l'enthalpie :

- Au cours d'un cycle de transformations quelconques : $\Delta H = 0$
- Lors d'une transformation élémentaire quasistatique :

$$dH = dU + d(PV) = dU + VdP + PdV = \delta W + \delta Q + VdP + PdV$$

$$dH = \delta Q + VdP \quad \text{or} \quad \delta Q = C_p dT + h dP$$

$$\Rightarrow dH = C_p dT + (h + V)dP$$

$$\text{Ainsi : } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Remarques :

$$\delta Q = C_V dT + l dV \quad \text{et} \quad \delta Q = C_p dT + h dP$$

$$dU = \delta W + \delta Q = C_V dT + (l - P) dV$$

$$dH = \delta W + \delta Q + VdP + PdV = C_p dT + (h + V)dP$$

$$\text{On constate que : } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Ainsi, on peut considérer que :

- La fonction d'état U est bien adaptée en variables T et V.
- La fonction d'état H est bien adaptée en variables T et P.

Et donc pour :

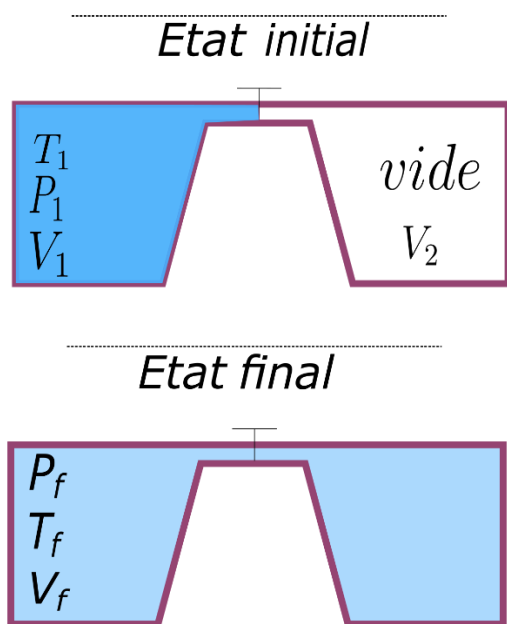
- une transformation isochore : $\Delta U_{AB} = C_V dT$
- une transformation isobare : $\Delta H_{AB} = C_P dT$

IV. Applications aux gaz parfaits

1. Lois de Joule

a. Détente de Joule - Gay-Lussac

On considère deux récipients C_1 de volume V_1 et C_2 de volume V_2 , aux parois calorifugées (adiabatiques) et indéformables, pouvant communiquer au moyen d'un robinet. Le premier, C_1 , contient un gaz sous la pression P_1 et à la température T_1 . Le deuxième, C_2 , est initialement vide. On ouvre le robinet, le gaz se détend dans tout le volume. L'état final du gaz est P_f , V_f et T_f .



Pour un gaz parfait, on constate expérimentalement que $T_f \approx T_1$.

L'application du premier principe permet d'écrire : $\Delta U = W + Q$

Or, les parois sont indéformables et adiabatiques $\Rightarrow W = 0$ et $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

Au cours de la détente de Joule – Gay-lussac, L'énergie interne reste constante.

Etant donné que : Etat initial (T_1, V_1) et l'état final ($T_f = T_1, V_f \neq V_1$)

$$\Rightarrow U = U(T)$$

1^{ère} Loi de Joule :

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

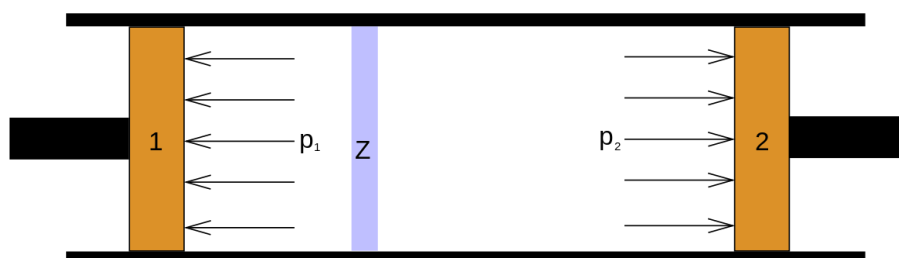
En écrivant la différentielle de l'énergie interne, on obtient :

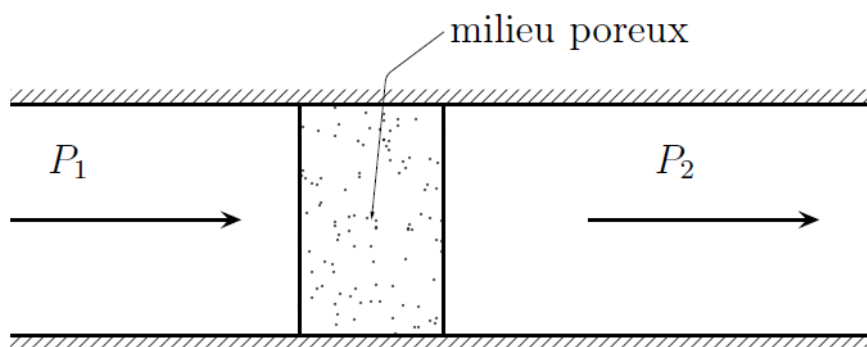
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \text{ or } U = U(T) ; C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\Rightarrow dU = C_V dT = nC_{Vm} dT = mc_V dT$$

b. Détente de Joule – Thomson (Joule – Kelvin)

Il s'agit d'une détente lente à travers une paroi poreuse (coton, tampon de laine de verre, ...) d'un gaz parfait (pression faible).





Dans l'expérience de Joule-Thomson (1852), on transfère un gaz lentement d'une région où la pression est P_1 le long d'un tube rigide et calorifugé comportant en son centre une paroi poreuse (bouchon poreux, verre fritté, coton tassé, robinet à pointeau, . . .) à une région où la pression est P_2 (**Pour qu'il y ait écoulement de gauche à droite, il faut que $P_1 > P_2$**).

Les parois sont adiabatiques : il n'y a pas d'échanges de chaleur avec l'extérieur : $Q = 0$

Il s'agit d'une détente irréversible et on remarque également que la température reste constante $T_f \approx T_i$.

L'application du premier principe à cette transformation permet d'écrire :

$\Delta U = W + Q = W$: le gaz reçoit un travail au cours de cette détente.

On montre que le travail reçu par le gaz est égal à : $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$.

Ainsi, $\Delta U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \Rightarrow U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$

$$\Rightarrow H_1 = H_2 \Rightarrow \Delta H = 0$$

Or, au cours de cette détente $T = \text{Cte} \Rightarrow H = H(T)$

2^{ème} Loi de Joule :

L'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

L'expression différentielle de l'enthalpie pour les variables (P,T) s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP ; \text{ avec } H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = C_p dT + h dP - PdV + PdV + VdP \Rightarrow dH = C_p dT + (h + V)dP$$

$$\text{soit : } dH = C_p dT = nC_{pm} dT = mc_p dT$$

c. Conséquences

On montre qu'un gaz qui obéit aux deux lois de Joule, est nécessairement un gaz parfait

1^{ère} loi de Joule : $U = U(T)$

Pour une transformation élémentaire quasistatique : $dU = \delta W + \delta Q$

$$dU = C_v dT + (l - P)dV ; \text{ or } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

\Rightarrow pour un gaz parfait : $dU = C_V dT$ et $l = P$

2^{ème} loi de Joule : $H = H(T)$

$$dH = C_P dT + (h + V)dP ; \text{ or } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

\Rightarrow pour un gaz parfait : $dH = C_P dT$ et $h = -V$

Ainsi, pour un gaz parfait les capacités thermiques à volume et pression constantes s'écrivent respectivement : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

En écrivant la dérivée de l'enthalpie H par rapport à la température, on obtient :

$$H = U + PV \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \Rightarrow C_P = C_V + nR$$

D'où : $C_{Pm} - C_{Vm} = R$ Cette relation est appelée **relation de Mayer**.

Rappelons que $C_P = nC_{Pm} = mc_P$ et $C_V = nC_{Vm} = mc_V$

Où :

C_{Pm} et C_{Vm} sont respectivement les capacités thermique (ou calorifiques) molaires à pression et volume constants.

c_P et c_V désignent respectivement les capacités thermique (ou calorifiques) massiques à pression et volume constants.

La relation de Mayer s'écrit en fonction de c_P et c_V :

$$C_P - C_V = nR \Rightarrow mc_P - mc_V = \frac{m}{M}R \Rightarrow \boxed{c_P - c_V = \frac{R}{M} = r} ; M \text{ étant la masse molaire du gaz}$$

et $r = \frac{R}{M}$ désigne la constante massique des gaz parfaits.

En thermodynamique, il est d'usage d'introduire le rapport entre C_{Pm} et C_{Vm} de tout fluide homogène.

$$\text{On pose : } \gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = \frac{c_P}{c_V}$$

$$\text{Ainsi : } \begin{cases} C_{Pm} - C_{Vm} = R \\ \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = \gamma \end{cases} \Rightarrow \boxed{C_{Vm} = \frac{R}{\gamma-1}} \text{ et } \boxed{C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}}$$

On montre que pour un gaz parfait :

- Monoatomique (exp. Ar,...) : $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$; $C_{Pm} = \frac{5}{2}R \Rightarrow \gamma = \frac{5}{3} = 1,66$
- Diatomique (exp. H₂, ...) (à basses températures) :

$$C_{Vm} = \frac{5}{2}R ; C_{Pm} = \frac{7}{2}R \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

2. Transformation adiabatique d'un gaz parfait

a. Lois de Laplace :

Une transformation adiabatique est une transformation qui a lieu sans échange de la chaleur.

Au cours d'une telle transformation la température varie !!!

Considérons une transformation infinitésimale quasistatique et adiabatique :

L'expression différentielle de la quantité de chaleur s'écrit :

$$\delta Q = C_V dT + l dV = C_P dT + h dP$$

On sait que pour un gaz parfait, $l = P$ et $h = -V \Rightarrow \delta Q = C_V dT + P dV = C_P dT - V dP$

$$\delta Q = 0 \Rightarrow C_P dT - V dP = 0 \Rightarrow dT = \frac{V}{C_P} dP$$

$$\Rightarrow C_V dT + P dV = 0 \Rightarrow \frac{C_V}{C_P} V dP + P dV = 0 \Rightarrow \frac{1}{\gamma} V dP + P dV = 0 \text{ où } \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}}$$

$$\text{Il vient donc : } \frac{1}{\gamma} V dP + P dV = V dP + \gamma P dV = 0 \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

Il s'agit donc d'une équation différentielle du 1^{er} ordre dont l'intégration donne :

$$\ln P + \gamma \ln V = Cte \Rightarrow \ln(PV^\gamma) = Cte$$

Soit finalement : **$PV^\gamma = Cte$** , cette relation constitue la Loi de Laplace.

Remarque : On a supposé que γ est constante ce qui n'est pas toujours le cas.

En tenant compte de l'équation d'état du gaz parfait, cette relation peut être exprimée sous différentes formes :

$$PV = nRT \Rightarrow \mathbf{PV^\gamma = Cte} ; \mathbf{P^{1-\gamma} T^\gamma = Cte} ; \mathbf{TV^{\gamma-1} = Cte}$$

Ces formules de Laplace s'appliquent s'il s'agit :

- d'un gaz parfait
- la transformation est adiabatique et réversible (quasistatique)

b. Propriétés :

1. La variation de la température lors d'une détente et d'une compression pour une transformation adiabatique :

Examinons l'évolution de la température lors d'une détente et d'une compression adiabatiques.

Soit la relation : $TV^{\gamma-1} = Cte$.

- Lors d'une détente : $V \nearrow \Rightarrow V^{\gamma-1} \nearrow (\gamma > 1)$ or $TV^{\gamma-1} = Cte \Rightarrow \boxed{T \searrow}$
- Au cours d'une compression : $P \nearrow \Rightarrow V \searrow \Rightarrow V^{\gamma-1} \searrow$ or $TV^{\gamma-1} = Cte \Rightarrow \boxed{T \nearrow}$

Ainsi, au cours d'une détente adiabatique il y a refroidissement du gaz alors que pendant la compression adiabatique le gaz parfait se réchauffe.

2. L'expression du travail pour une transformation adiabatique :

Considérons une transformation adiabatique entre les états initial (1) et final (2).

$$\underline{1}: (P_1, V_1, T_1) \longrightarrow \underline{2}: (P_2, V_2, T_2)$$

par définition : $Q = 0$

Le travail échangé au cours d'une transformation élémentaire s'écrit : $\delta W = -PdV$

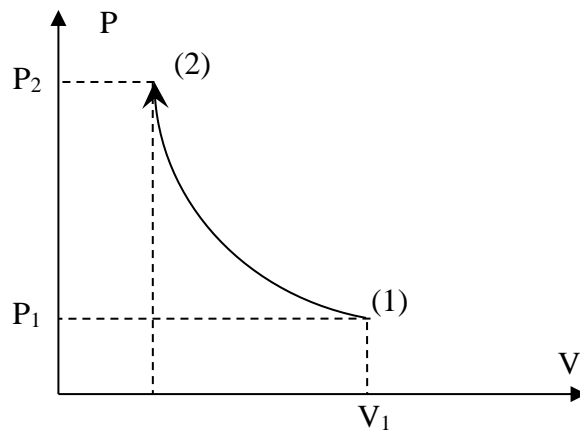
$$PV^\gamma = Cte = A \Rightarrow P = \frac{A}{V^\gamma} \Rightarrow \delta W = -A \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W = \int_1^2 -A \frac{dV}{V^\gamma} = -A \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} \Rightarrow W = \frac{A}{\gamma-1} (V_2^{\gamma-1} - V_1^{\gamma-1}) \text{ où } A = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$W = \frac{AV_2^{\gamma-1} - AV_1^{\gamma-1}}{\gamma-1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1}$$

$$\text{Soit finalement : } W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1)$$

3. Représentation graphique d'une transformation adiabatique :



4. La pente de la transformation adiabatique par rapport au l'isotherme :

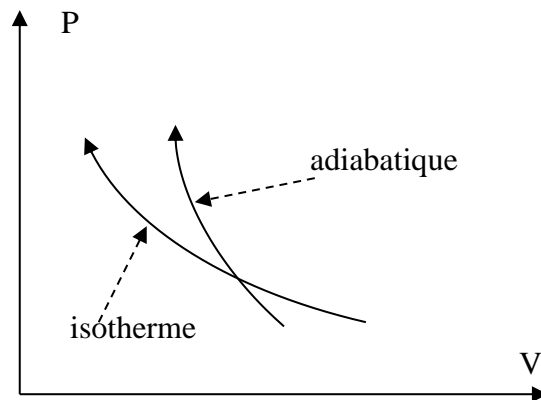
L'équation d'une adiabatique en coordonnées de Clapeyron s'écrit : $PV^\gamma = Cte \Rightarrow P = \frac{Cte}{V^\gamma}$

Comme $\gamma > 1$, la pente de l'adiabatique sera supérieure à celle d'une isotherme d'équation $PV = Cte$. En effet,

- pour une isotherme : $PV = Cte \Rightarrow PdV + VdP = 0 \Rightarrow \left(\frac{dP}{dV}\right)_{isotherme} = -\frac{P}{V}$
- Pour une adiabatique : $PV^\gamma = Cte \Rightarrow \gamma PV^{\gamma-1}dV + V^\gamma dP = 0$
 $\Rightarrow \left(\frac{dP}{dV}\right)_{adiabatique} = -\gamma \frac{P}{V}$

On remarque que : $\left| \frac{dP}{dV} \right|_{adi} = \gamma \left| \frac{dP}{dV} \right|_{iso} \Rightarrow \gamma > 1 \Rightarrow \left| \frac{dP}{dV} \right|_{adi} > \left| \frac{dP}{dV} \right|_{iso}$

Ainsi, en un point donné, la pente de l'adiabatique est toujours plus élevée que la pente de l'isotherme.



Chapitre IV : LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I. Insuffisance du premier principe :

Exemple : Un système S isolé constitué de deux corps C_c (Corps chaud) et C_f (Corps froid) de températures T_c et T_f ($T_c > T_f$), mis en contact. Ils échangent donc de la chaleur de façon spontanée (la transformation est irréversible).

Le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q = 0$ (Système Isolé)

Or $W = 0 \Rightarrow$ alors $Q = Q_c + Q_f = 0$ donc : $Q_c = -Q_f$

Donc : A partir de là, on ne peut faire aucune conclusion sur le sens de transfert de la chaleur (càd sur le signe de Q) !

Conclusion : Le premier principe ne s'oppose pas au transfert de chaleur d'un corps froid à un corps chaud et n'indique aucun sens privilégié dans lequel doivent se faire les transformations. Or, dans la nature, les évolutions spontanées se font toujours dans un sens bien déterminé et les transformations inverses qui sont pourtant autorisées par le 1^{er} principe n'existent jamais.

II. Nécessité d'un deuxième principe :

Vu l'insuffisance du 1^{er} principe, Il est nécessaire de disposer d'un 2^{ème} principe qui caractérise le sens d'une évolution (transformation) et qui rend compte de son éventuel caractère irréversible.

1. Énoncé :

Tout système fermé est caractérisé par une fonction d'état S (extensive) appelée entropie, telle que sa variation, entre deux états successives s'écrit :

$$\Delta S = S^r + S^c$$

avec $S^r = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{Q}{T_s}$ = Entropie reçue (algébriquement) par le système.

T_s étant la température absolue de la source qui fournit ou reçoit de la chaleur et Q la quantité de chaleur reçue (algébriquement) par le système.

S^c = Entropie créée (ou produite) à l'intérieur du système, avec :

- $S^c = 0$ lorsque la transformation est réversible.
- $S^c > 0$ lorsque la transformation est irréversible.
- $S^c < 0$ lorsque la transformation est impossible.

La différentielle de la fonction entropie S est : $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$, avec :

$dQ_{\text{rév}}$: Étant la chaleur reçue réversiblement au cours d'une transformation infinitésimale.

T : étant la température (absolue) du système.

Pour calculer la variation d'entropie d'un système passant d'un état initial (1) à un état final (2), il suffit d'intégrer dS .

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

Remarque : L'intégrale $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ calculée le long d'un chemin irréversible n'est pas égale à ΔS .

Puisque S est une fonction d'état, ΔS représente la variation d'entropie du système dans *toute transformation réelle* (rév. ou irrév.) admettant les états (1) et (2) comme états extrêmes.

2. Exemple :

Un verre contenant 100g d'eau à 80°C est abandonné au contact de l'atmosphère à température constante 25°C. On constate que l'eau se met en équilibre thermique avec l'atmosphère et prend la température de celui-ci. Calculons la création d'entropie (S^c) liée à cette transformation.

Correction :

Calcul de la variation d'entropie ΔS : on choisit un chemin réversible imaginaire admettant les mêmes états initial et final que la transformation réelle (irréversible) et on calcule ΔS le long de ce chemin, Puisqu'au cours d'un échange réversible de chaleur :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{mC_p dT}{T}$$

$$\text{Alors : } \Delta S = \int_{353}^{298} \frac{mC_p dT}{T} = 100 \cdot 4,185 \cdot \ln \frac{298}{353} = -70,9 \text{ J/K}$$

$$\text{Calcul de l'entropie reçue : } S^r = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{\Delta Q}{T_s} = \frac{100 \cdot 4,185 \cdot (298 - 353)}{298} = -77,2 \text{ J/K}$$

$$\text{L'entropie créée est donc égale à : } S^c = \Delta S - S^r = 6,3 \text{ J/K}$$

$S^c > 0$ donc la transformation est *irréversible*.

3. Calcul de la variation d'entropie pour certains cas particuliers :

a. Cas d'une transformation adiabatique et réversible:

Dans ce cas : $S^r = \int \frac{\delta Q}{T_s} = 0$ car $\delta Q = 0$ (transformation adiabatique)

Et : $S^c = 0$ car la transformation est réversible.

Donc : $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$ c-à-d S est constante. Cette transformation est dite : *isentropique*

b. Cas d'un système isolé :

Dans ce cas : $S^r = 0$, donc : $\Delta S = S^c$

Ainsi: $\Delta S \geq 0 \Rightarrow$ L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

(L'évolution du système cesse lorsque son entropie est maximale : il est alors en équilibre)

4. Énoncés historiques du 2^{ème} principe :

a. Énoncé de Kelvin :

" Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur ".

Démonstration :

✓ Le bilan énergétique (1^{er} principe) s'écrit :

$$\Delta U = W + Q = 0 \text{ car la transformation est cyclique.}$$

$$\text{Donc: } W = -Q$$

✓ Le bilan entropique (2^{ème} principe) s'écrit :

$$\Delta S = S^r + S^c = 0 \text{ car la transformation est cyclique.}$$

$$\text{Or : } S^c \geq 0 \text{ donc } S^r = \frac{Q}{T_s} < 0 \text{ Puisque } T_s > 0$$

$$\text{alors } Q < 0 \text{ ainsi } W > 0$$

b. Énoncé de Clausius :

" La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud ".

Démonstration :

Soit un système S **isolé** constitué de 2 systèmes : un corps chaud, C_c (à la température T_c) et un corps froid C_f (à la température T_f) mis en contact.

✓ Le bilan énergétique (1^{er} principe) s'écrit :

$$\Delta U = \delta Q = 0. \text{ Donc : } \delta Q_{Cc} + \delta Q_{Cf} = 0 \text{ ou bien : } \delta Q_{Cc} = -\delta Q_{Cf}$$

✓ Le bilan entropique (2^{ème} principe) s'écrit :

$$dS = \delta S^c \geq 0 \text{ car } \delta S^r = 0 \text{ (système isolé)}$$

$$\text{Donc : } dS = dS_{Cc} + dS_{Cf} = \frac{\delta Q_{Cc}}{T_c} + \frac{\delta Q_{Cf}}{T_f}$$

$$\text{Ainsi : } \delta Q_{Cc} \cdot \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f}\right) > 0 \Rightarrow \delta Q_{Cc} < 0 \text{ et } \delta Q_{Cf} > 0 \text{ car } T_c > T_f$$

Conclusion : le corps le plus chaud **cède** de la chaleur au corps le plus froid.

5. Variation d'entropie d'un gaz parfait :

Pour calculer ΔS d'un gaz parfait au cours d'une transformation réelle entre un état initial (T_i, V_i) et un état final (T_f, V_f), il suffit d'imaginer un chemin réversible entre ces 2 états puisque S est une fonction d'état. Ainsi entre 2 états infiniment voisins :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{C_v dT + p dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Donc

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Ou bien en écrivant : $nR = \frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$ et $C_p - C_v = nR$

On obtient : $\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$

On peut aussi éliminer la température:

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{P_f V_f}{P_i V_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \Leftrightarrow \Delta S = C_v \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + C_p \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

a. Application 1 : Détente isotherme réversible d'un gaz parfait :

Dans ce cas, la variation d'entropie est égale à : $\Delta S = S_f - S_i = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$$\Delta S = 8,314 \cdot \ln 10 = 19,14 \text{ J/K (pour } n = 1 \text{ mole et } \frac{V_f}{V_i} = 10)$$

Remarque : $\Delta U = U_f - U_i = 0$ (Trans. Isotherme d'1 G.P.),

donc : $W + Q = 0$ ou bien $W = -Q$

Calcul de l'entropie reçue (S^r) :

puisque $Q = -W$ (car $\Delta U = 0$) alors: $Q = \int P dV$ (Transf. Réversible).

$$\text{Donc : } Q = RT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = RT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \text{ Ainsi : } S^r = R \ln \frac{V_f}{V_i} = 19,14 \text{ J/K}$$

Conclusion : $\Delta S = S^r$, donc: l'entropie créée est nulle ($S^c = 0$)

b. Application 2 : Détente de Joule - Gay Lussac :

Montrons que cette détente est une détente (transformation) irréversible :

- Bilan énergétique (1^{er} principe) :

Nous avons déjà montré que : $\Delta U = W + Q = 0$ donc : $U = \text{cte}$ et $T = \text{cte}$.

- Bilan entropique (2nd principe) :

$\Delta S = S^r + S^c$. La détente se fait à température constante,

$$\text{donc : } \Delta S = S_f - S_i = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Or $S^r = 0$ (Puisque les parois des récipients sont adiabatiques).

$$\text{Donc : } \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = S^c > 0 \text{ Car } V_f > V_i$$

Conclusion : Le second principe nous montre que la détente de Joule - Gay Lussac est une transformation irréversible.

III. Les Machines Thermiques :

1. Définitions :

a. Machine thermique :

C'est un dispositif effectuant des transformations cycliques permettant de transformer une énergie calorifique (la chaleur) en énergie mécanique (travail) et réciproquement. Elle fonctionne généralement grâce à un fluide (qui constitue le système) qui échange avec l'extérieur le travail W et la chaleur Q .

b. Source de chaleur :

Une source de chaleur à la température T est un corps capable de céder ou d'absorber de la chaleur sans variation de sa température.

c. Transformation monotherme :

Un système subit une transformation monotherme, lorsqu'il n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur à la température T_s .

d. cycle ditherme :

C'est un cycle au cours duquel le système échange de la chaleur avec deux sources de chaleur aux températures constantes T_1 et T_2 .

Remarque : Puisqu'il est impossible d'après le 2^{ème} principe de "*produire*" du travail à l'aide d'une source de chaleur unique, une machine thermique doit donc obligatoirement fonctionner entre au moins *deux* sources de chaleur.

2. Énoncé mathématique du second principe:

Soit un système mis en contact avec une seule source de chaleur à la température T_0 . Il reçoit de celle-ci une quantité de chaleur Q .

On peut écrire: $\Delta S = S^r + S^c$. Ainsi : $\Delta S - S^r = S^c \geq 0$ avec : $S^r = \frac{Q}{T_0}$

Donc : $\Delta S - \frac{Q}{T_0} \geq 0 \Rightarrow \Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$

- $\Delta S = \frac{Q}{T_0}$ si la transformation est réversible.
- $\Delta S > \frac{Q}{T_0}$ si la transformation est irréversible.

Ainsi, si le système est mis en contact avec N sources de chaleur et s'il reçoit de la i ème source (dont la température est T_i) une quantité de chaleur Q_i alors:

$$\sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i} \leq \Delta S$$

Si le système décrit un cycle ($\Delta S_{cycle} = 0$), alors : $\sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

- $\sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i} = 0$ si la transformation est réversible.
- $\sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i} < 0$ si la transformation est irréversible.

C'est la relation de Clausius pour un cycle.

Généralisation : Si des échanges de chaleur δQ se font successivement avec des sources de chaleur à température T_s variable de façon continue, alors : $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_s} \leq \Delta S$

Dans le cas particulier d'un cycle (les états (1) et (2) coïncident), on a : $\int \frac{\delta Q}{T_s} \leq 0$

- $\int \frac{\delta Q}{T_s} = 0$ si la transformation est réversible.
- $\int \frac{\delta Q}{T_s} < 0$ si la transformation est irréversible.

C'est l'inégalité de Carnot - Clausius pour un cycle.

Remarque importante:

Toutes les inégalités ci-dessus deviennent des égalités dans le cas où toutes les transformations sont réversibles. Dans ce cas la température, T , du système est à tout moment égale à la température de la source avec laquelle il se trouve (à ce moment) en contact.

3. Théorème de Carnot :

a. Cycle de Carnot :

Il désigne une transformation cyclique réversible au cours de laquelle le système échange de la chaleur avec 2 sources de chaleur aux températures T_1 et T_2 .

Il est constitué de 2 transformations isothermes (AB et CD) et de 2 transformations adiabatiques (BC et DA).

- **Isotherme AB:** le système est en contact avec la source chaude T_1 ($T_1 > T_2$) avec laquelle il échange une quantité de chaleur Q_1 . La variation d'entropie du système est : $\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$
- **Isotherme CD:** le système est en contact avec la source froide T_2 avec laquelle il échange une quantité de chaleur Q_2 . La variation d'entropie du système est : $\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}$
- **Adiabatiques BC et DA:** le système est isolé thermiquement. La variation d'entropie au cours de ces transformations adiabatiques réversibles est nulle.

Ainsi : $\Delta S_{cycle} = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

On retrouve l'égalité de **Carnot** pour un cycle ditherme réversible.

On définit le **rendement (r)** de cette machine par : $r = \frac{\text{Gain}}{\text{dépense}}$

$$r = \frac{\text{travail obtenu}}{\text{chaleur fournie par la source chaude}} = \frac{-W}{Q_1}$$

b. Théorème de Carnot:

" Le rendement d'un moteur (cycle) réversible est supérieur au rendement d'un moteur (cycle) irréversible fonctionnant entre les deux mêmes sources. Ce rendement maximal ne dépend que des températures T_1 de la source chaude et T_2 de la source froide ".

Preuve : Le rendement d'un moteur ditherme réversible est :

$$r^{rév} = \frac{-W^{rév}}{Q_1^{rév}} = \frac{Q_1^{rév} + Q_2^{rév}}{Q_1^{rév}} = 1 + \frac{Q_2^{rév}}{Q_1^{rév}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Ce rendement ne dépend que des températures des sources chaudes et froides (T_1 et T_2 respectivement).

Cas d'un moteur ditherme irréversible :

$$\Delta S_{cycle} = S^r + S^c = 0 \text{ donc: } S^r = -S^c \Rightarrow S^r < 0 \text{ (puisque } S^c > 0)$$

$$\text{Donc : } \frac{Q_1^{irrév}}{T_1} + \frac{Q_2^{irrév}}{T_2} < 0 . \text{ Ainsi : } \frac{Q_2^{irrév}}{Q_1^{irrév}} < -\frac{T_2}{T_1}$$

Donc le rendement est :

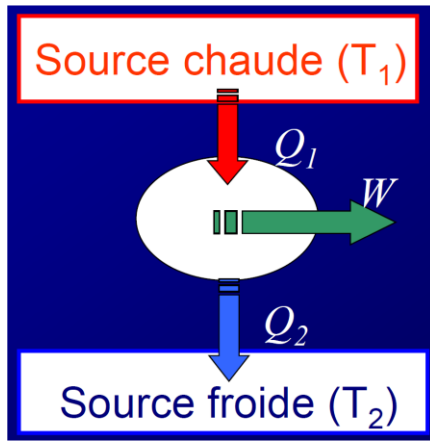
$$r^{irrév} = \frac{-W^{irrév}}{Q_1^{irrév}} = \frac{Q_1^{irrév} + Q_2^{irrév}}{Q_1^{irrév}} = 1 + \frac{Q_2^{irrév}}{Q_1^{irrév}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Conclusion : $r^{irrév} < r^{rév}$

4. Différents types de machines ditherme :

a. Moteur thermique :

Il prélève de la chaleur de la source chaude, en rejette une partie dans la source froide et fabrique du travail avec la différence.



$$W < 0; Q_1 > 0 \text{ et } Q_2 < 0$$

Le rendement est égal à : $r = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

Puisque : $W = -(Q_1 + Q_2)$

Moteur thermique réversible :

Le 2^{ème} principe s'écrit : $\Delta S_{cycle} = S^r + S^c$

Avec : $\Delta S_{cycle} = 0$ et $S^c = 0$ (transf. Rév.)

Donc : $S^r = \frac{Q_1^{rév}}{T_1} + \frac{Q_2^{rév}}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2^{rév}}{Q_1^{rév}} = -\frac{T_2}{T_1}$

\Rightarrow Le rendement est :

$$r^{rév} = \frac{-W^{rév}}{Q_1^{rév}} = \frac{Q_1^{rév} + Q_2^{rév}}{Q_1^{rév}} = 1 + \frac{Q_2^{rév}}{Q_1^{rév}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

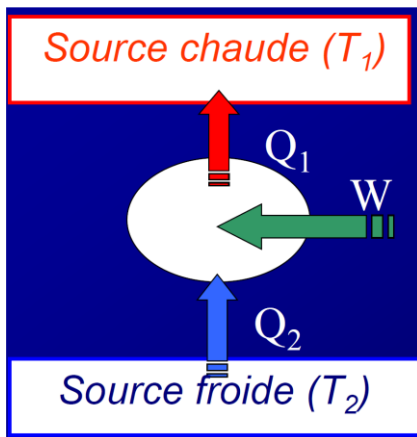
Moteur thermique irréversible :

En démontrant le théorème de Carnot, on a établi que :

$$\begin{aligned} r^{irrév} &= \frac{-W^{irrév}}{Q_1^{irrév}} = \frac{Q_1^{irrév} + Q_2^{irrév}}{Q_1^{irrév}} \\ &= 1 + \frac{Q_2^{irrév}}{Q_1^{irrév}} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \text{Donc : } r^{irrév} &< r^{rév} \end{aligned}$$

b. Machine frigorifique :

Elle enlève la chaleur de la source froide et rejette de la chaleur dans la source chaude moyennant une fourniture de travail.



$$W > 0; Q_1 < 0 \text{ et } Q_2 > 0$$

l'efficacité du réfrigérateur est définie par :

$$e = \frac{Q_2}{W}$$

Ainsi : $e^{rév} = -\frac{Q_2^{rév}}{Q_1^{rév} + Q_2^{rév}} = -\frac{1}{\frac{Q_1^{rév}}{Q_2^{rév}} + 1} =$

$$-\frac{1}{-\frac{T_1}{T_2} + 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

c. Pompe à chaleur :

C'est une machine qui utilise le travail du milieu extérieur pour chauffer une chambre qui joue le rôle de la source chaude.

Elle est caractérisée par un paramètre appelé performance de la pompe notée p et égale à :

$$p = \frac{-Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

Cas où la pompe à chaleur est réversible :

Dans ce cas : $\frac{Q_1^{rev}}{T_1} + \frac{Q_2^{rev}}{T_2} = 0$

Donc : $p^{rev} = \frac{Q_1^{rev}}{Q_1^{rev} + Q_2^{rev}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2^{rev}}{Q_1^{rev}}} = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$

5. Cycles thermodynamiques

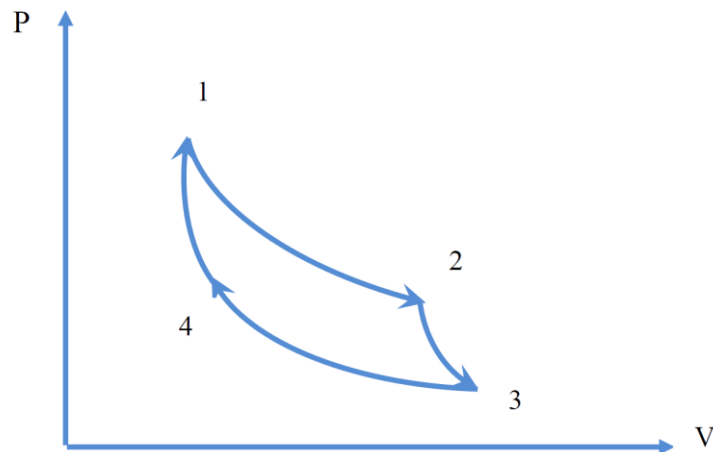
Il existe plusieurs cycles thermodynamiques :

a. Cycle de Carnot

C'est un cycle de rendement maximal et le plus efficace. L'efficacité des autres cycles et des machines réelles est toujours comparée à celle du cycle de Carnot par le biais du rendement.

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur, constitué de quatre processus réversibles :

- 1→2: Détente isotherme (avec apport de chaleur).
- 2→3: Détente adiabatique.
- 3→4: compression isotherme (avec refroidissement).
- 4→1: Compression adiabatique.



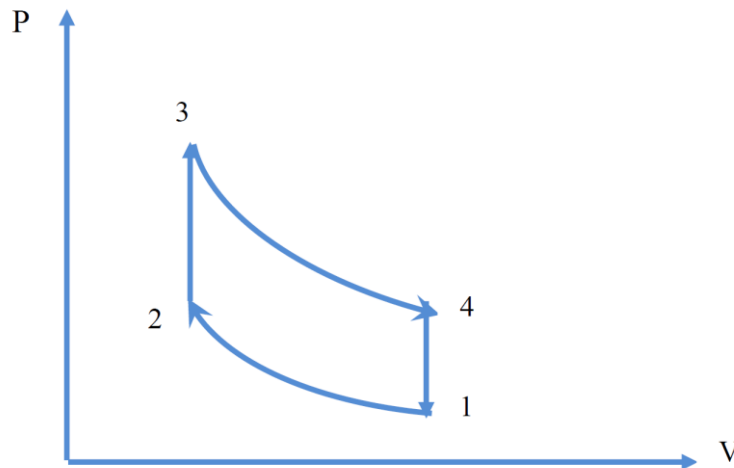
Cycle théorique de moteur de Carnot

b. Cycle de Beau Rochas (OTTO)

C'est un cycle théorique des moteurs à combustion interne à allumage commandé. Exemple du moteur à essence. Ce cycle appelé cycle de Beau Rochas ou Otto (1862) est aussi dit cycle de moteur à essence.

Le cycle théorique est composé des transformations suivantes :

- 1→2 : compression adiabatique du mélange (air-carburant). Le rapport de compression (V_1/V_2) est entre 4 et 10.
- 2→3 : Combustion (apport de chaleur) isochore.
- 3→4 : détente adiabatique.
- 4→1 : refroidissement (mise à l'atmosphère) isochore.



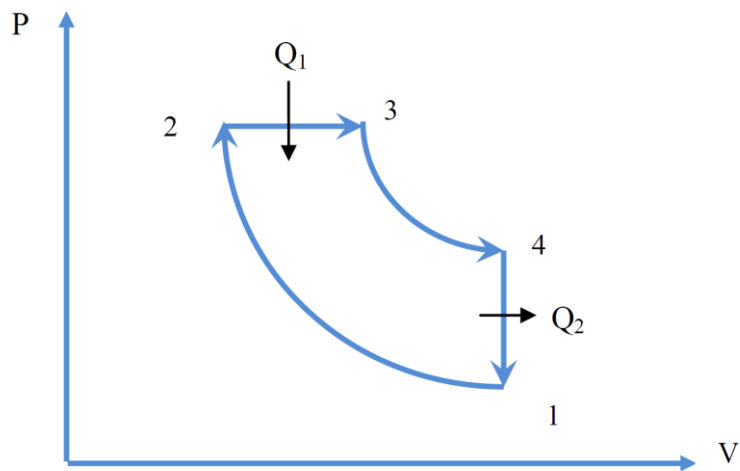
Cycle théorique de Beau Rochas

c. Cycle de Diesel

Le moteur Diesel est conçu par Rudolf Diesel (1893-1897). Le moteur Diesel est un moteur à combustion interne dont l'allumage est spontané au contraire du moteur à essence.

Le cycle théorique du moteur Diesel est composé de quatre transformations réversibles représenté dans le diagramme de Clapeyron ci-dessous :

- 1→2 : compression adiabatique qui s'effectue seulement sur l'air. Le rapport de compression (V_1/V_2) est entre 14 et 25.
- En point 2, le carburant est injecté dans la chambre de combustion remplie d'air porté à la température $T_2 < T_i$ (température d'inflammation du carburant).
- 2→3 : combustion du carburant (apport de chaleur) isobare.
- 3→4 : détente adiabatique.
- 4→1 : mise à l'atmosphère par échappement (refroidissement) isochore.



Cycle de moteur de Diésel

d. Cycle de Rankine

Il est à la base des machines utilisant la vapeur d'eau dans les centrales thermiques ou nucléaires, comme les turbines à vapeur il comprend : Le cycle théorique est composé de quatre transformations réversibles suivantes :

- 1→2 : Compression adiabatique.
- 2→3 : Vaporisation isobare .
- 3→4 : Détente adiabatique.
- 4→1 : Liquéfaction isobare.

e. Cycle de Stirling

C'est le cycle du moteur à air chaud qui comprend :

- Deux transformations isothermes (compression et détente).
- Deux transformations isochores.

6. Applications (Exemples de cycles moteurs):

Moteur à explosion (moteur à essence): Cycle de Beau de Rochas ou cycle d'Otto:

On fait subir à une masse d'air et de carburant (essence) un cycle constitué de 2 isentropiques (adiabatiques réversibles) et de 2 isochores.

C'est un cycle proposé par l'ingénieur français Beau de Rochas en 1862 et réalisé par l'ingénieur allemand Otto en 1878.

Description du cycle : Le cycle est décrit en 4 temps:

- 1^{er} temps (admission): Le cylindre aspire un mélange air + essence à travers une soupape d'admission dans un volume V_1 (portion 0 \rightarrow 1).
- 2^{ème} temps (compression): Les soupapes étant fermés, le mélange air + essence est comprimé isentropiquement jusqu'au volume V_2 (portion 1 \rightarrow 2).
- 3^{ème} temps (explosion – détente): L'explosion du mélange (grâce à l'étincelle de la bougie) augmente la pression (portion 2 \rightarrow 3).
- Les gaz de combustion se détendent isentropiquement (portion 3 \rightarrow 4) en repoussant fortement le piston (phase motrice).
- 4^{ème} temps (échappement): La soupape d'échappement s'ouvre, ce qui diminue brutalement la pression (portion 4 \rightarrow 1) et les gaz brûlés sont évacués jusqu'au volume V_1 .

Étude thermodynamique:

1- Écrire l'expression de la quantité de chaleur (Q_1) que reçoit le moteur de la source chaude en fonction de C_v , T_2 et T_3 .

Réponse : $Q_1 = \Delta U_{2-3} = C_v(T_3 - T_2)$

2- Écrire l'expression de la quantité de chaleur (Q_2) cédée par le moteur à la source froide en fct de C_v , T_1 et T_4 .

Réponse : $Q_2 = \Delta U_{4-1} = C_v(T_1 - T_4)$

3- Écrire l'expression du rendement (r) du moteur à essence en fct de Q_1 et Q_2 puis en fct de T_1 , T_2 , T_3 et T_4 .

Réponse : Par définition : $r = \frac{-W}{Q_1}$. Donc: $r = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$, ou bien $r = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$

4- Écrire l'expression des rapports $\frac{T_2}{T_1}$ et $\frac{T_3}{T_4}$ en fct de α_{12} ($\alpha_{12} = \frac{V_1}{V_2}$ = taux de compression) .

Réponse : Les transformations 1-2 et 3-4 sont isentropiques (adiabatiques réversibles) d'un fluide (air + essence ou produits de réactions) considéré comme un gaz parfait.

$$\text{Donc } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \text{ et } T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

$$\text{Ainsi } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \alpha_{12}^{\gamma-1} \text{ et } \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \alpha_{12}^{\gamma-1}$$

5 - Écrire l'expression du rendement (r) en fct de γ et α_{12} .

Réponse : On a : $r = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$ donc : $r = 1 - \frac{T_4(1 - \frac{T_1}{T_4})}{T_3(1 - \frac{T_1}{T_4})}$

$$\text{Or : } \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} \text{ et } \frac{T_4}{T_3} = \frac{1}{\alpha_{12}^{\gamma-1}}$$

$$\text{Conclusion : } r = 1 - \alpha_{12}^{1-\gamma}$$

Le rendement de ce moteur ne dépend que du taux de compression.

Références

- Cours de Thermodynamique 1, filière SMP-S1
Pr. Mohamed Lhassane Lahlaoui. Faculté des sciences de Tétouan.
- Cours de Thermodynamique 1, filière SMP-S1
Pr. Kamal MAHDOUK. Faculté des sciences d'Agadir.
- Cours de Thermodynamique 1, filière génie des procédés et science de la matière.
Pr. Rachida OUARGLI-SAKER. Faculté de chimie d'Oran.
- Cours de Thermodynamique 1, filière SMP-S1
Pr. Nouzha Bouhmaida. Faculté des sciences Semlalia
- Physique BCPST 1 sup-Bio – DEUG B,
Collection Sciences Physiques Bio-Veto, P. Grécias
- Thermodynamique 1^{ère} et 2^{ème} année,
Collection Sciences Physiques. S. Olivier – Hubert Gié
- Thermodynamique Physique
Rappels de cours – Exercices et problèmes corrigés
Bernard Gendreau – Collection ellipses
- Thermodynamique 1^{ère} et 2^{ème} année MPSI-PCSI, PTSI
Exercices et problèmes corrigés
Editeur Hachette, collection H-Prépa
- Cours, exercices et problèmes résolus de thermodynamique classique
R. Mseddi. M. Berrada
- Thermodynamique – fondements et applications
J. P. Pérez – Edition Masson