



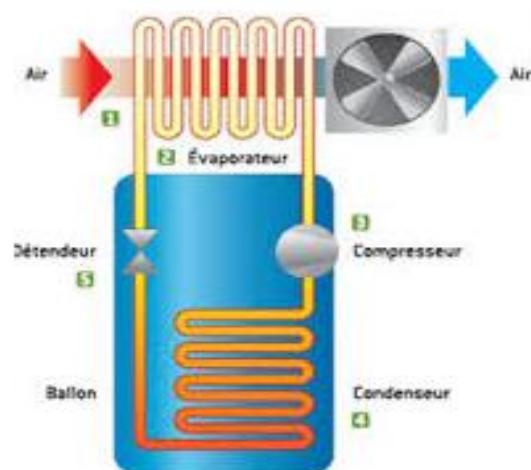
Département : Génie des Procédés

Filière DUT Agro-industrie

Module : Physique

Cours et TD de Thermodynamique

Pr. Mohammed ELLAITE



Version février 2019

Cours de Thermodynamique assuré par Pr. Mohammed ELLAITE au sein de l'Ecole Supérieure de Technologie de Béni Mellal pour les étudiants de la première année du Diplôme Universitaire de Technologie, filière Agro-industrie. Pour toutes informations complémentaires, remarques ou suggestions, veuillez contacter l'auteur à l'adresse E-mail suivante : mohammed.ellaite@gmail.com

Sommaire

Chapitre 0 : Outils mathématiques	5
I. Dérivée d'une fonction.....	5
II. Dérivées partielles	6
III. Différentielle d'une fonction à plusieurs variables	6
IV. Forme différentielle totale exacte	7
V. Intégration d'une différentielle totale exacte.....	7
Chapitre 1 : Généralités.....	11
Introduction	11
I. Définitions	11
1. Un système	11
2. Distinction entre travail et chaleur	12
II. Variables d'état et transformations.....	12
1. Variables d'état extensives.....	12
2. Variables d'état intensives	13
3. Variables d'état indépendantes.....	13
4. Equation d'état	13
5. Équilibre thermodynamique	13
6. Transformation réversible	13
7. Différents types de transformations	13
III. Le principe zéro de la thermodynamique	14
IV. Coefficients thermoélastiques	14
1. Coefficient de dilatation isobare	15
2. Coefficient de compressibilité isotherme	15
3. Coefficient relatif de pression isochore	15
4. Relations entre les coefficients thermoélastiques.....	15
V. Cas particulier : Le gaz parfait	16
1. Définition	16
2. Coefficient thermoélastique d'un gaz parfait	16
3. Notion de pression partielle.....	16
Chapitre 2 : Diagramme d'état d'un corps pur.....	19
Introduction	19
I. Définition d'une phase	19
II. Changement d'état.....	19
1. Variance	20
2. Evolution de T lors d'un changement d'état isobare.....	20
3. Evolution de P lors d'un changement d'état isotherme.....	22
4. Diagramme (P, T) de changement d'état.....	23
III. Calorimétrie.....	27

1. Définition	27
2. Chaleur sensible :	27
3. Chaleur latente :	28
Chapitre 3 : Premier principe de thermodynamique	29
I. Energie interne d'un système	29
II. Travail d'une force de pression	29
1. Cas d'une compression.....	30
2. Cas d'une décompression.....	30
3. Définition	31
4. Travail et réversibilité	31
5. Comparaison travail réversible et irréversible.....	32
III. Enoncé du premier principe de thermodynamique.....	32
IV. L'enthalpie d'un système	33
V. Les coefficients calorifiques.....	33
1. Définitions.....	33
2. Relations entre les coefficients calorifiques	35
VI. Etude de gaz parfait.....	35
1. Première loi de Joule	35
2. Deuxième loi de Joule	36
3. Coefficients calorimétriques d'un gaz parfait.....	37
4. Relation de Mayer	38
5. Transformations d'un gaz parfait	40
VII. Résumé	46
Chapitre 4 : Second principe de thermodynamique	47
Introduction	47
I. Le second principe	47
1. Enoncé.....	47
2. Conséquences du second principe.....	48
II. Applications du second principe	49
1. Définition d'une source de chaleur	49
2. Système échangeant de la chaleur avec une seule source thermique	49
3. Système échangeant de la chaleur avec deux sources thermiques	49
III. Variation d'entropie au cours d'une transformation réversible	50
1. Fluide quelconque	50
2. Corps incompressible	51
3. Gaz parfait	51
4. Transformation réversible	52
IV. Fonctions thermodynamiques	52
1. Équation fondamentale de Gibbs	52
2. Transformations de Legendre.....	54

Chapitre 5 : Application : Machines frigorifiques.....	57
Introduction	57
I. Cycle frigorifique : Cas du cycle de Carnot	57
1. Définition :	57
2. Caractéristiques d'un cycle frigorifique	58
3. Coefficient de performance	59
4. Rendement du cycle	59
II. Diagrammes frigorifiques	60
1. Propriétés du diagramme T-S.....	60
2. Diagramme enthalpique	61
III. Machines à compression mécanique simple	62
1. Principe	62
2. Représentation du cycle frigorifique théorique	62
IV. Machines à compression étagée	63
1. Principe	63
2. Cycle dans le diagramme entropique	64
3. Cycle dans le diagramme <i>P-h</i>	65
Chapitre 6 : L'air humide	67
I. Propriétés physiques de l'air.....	67
1. Généralités.....	67
2. Les températures caractéristiques de l'air humide:	67
3. L'humidité spécifique	68
4. Le degré hygrométrique	68
5. L'enthalpie spécifique de l'air humide.....	68
6. Le volume spécifique	68
II. Le diagramme de l'air humide	68
1. Présentation	68
2. Détermination des caractéristiques d'un air humide.....	69

Liste des tableaux

Tableau 1: Récapitulatif des formes de la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation	35
Tableau 2 : Relation de Mayer (Valable uniquement pour un gaz parfait)	46
Tableau 3 : Les expressions des coefficients calorifiques.....	46
Tableau 4 : Les différentes formes de la quantité de chaleur	46
Tableau 5 : Les échanges d'énergie observés au cours d'une transformation réversible d'un gaz parfait	46

Liste des figures

Figure 1 : Représentation graphique d'une fonction et sa tangente	5
Figure 2: Système fermé (a) et système ouvert (b)	11
Figure 3 : Transition entre les trois phases.....	20
Figure 4 : Evolution de la température en fonction du flux de chaleur à pression constante.....	21
Figure 5 : Evolution de la pression en fonction du volume à température constante	22
Figure 6 : Diagramme d'état $P=f(T)$ d'un corps pur	23
Figure 7 : Diagramme d'état $P=f(T)$ d'eau	24
Figure 8 : les courbes isothermes en coordonnées (P,v)	25
Figure 9 : Diagramme d'état (P,v), pour les domaines liquide et vapeur	26
Figure 10 : La représentation complète du diagramme d'état dan les trois coordonnées P , V et T	27
Figure 11 : Compression d'un fluide.....	30
Figure 12 : décompression d'un fluide.....	31
Figure 13 : Représentation du travail au cours d'une transformation isotherme réversible d'un gaz parfait	41
Figure 14 : Représentation d'une compression adiabatique réversible.....	43
Figure 15 : Représentation du cycle de Carnot dans un diagramme $T-S$	57
Figure 16 : Diagramme $T-S$ d'un mélange liquide-vapeur	60
Figure 17 : Diagramme enthalpique.....	61
Figure 18 : Diagramme enthalpique et les différentes transformations	61
Figure 19 : Machine frigorifique à compression mécanique simple	62
Figure 20 : Cycle théorique dans le diagramme Clapeyron	63
Figure 21 : Cycle théorique dans le diagramme $T-S$	63
Figure 22 : Cycle théorique dans le diagramme $P-H$	63
Figure 23 : Schéma de principe d'une machine à compression bi-étageée	64
Figure 24 : Représentation d'un cycle bi-étage dans le diagramme $T-S$	64
Figure 25 : Représentation d'un cycle bi-étage dans le diagramme $T-S$	65
Figure 26 : Schéma d'un psychromètre.....	67
Figure 27 : Représentation du diagramme d'air humide	69

Chapitre 0 : Outils mathématiques

I. Dérivée d'une fonction

Si deux quantités x et y sont liées entre elles par une relation quelconque (physique, algébrique, géométrique...), une petite variation de la première (de x vers $x + dx$) va entraîner une petite variation de la seconde (de y à $y + dy$) :

Le petit " d " dans les notations dx et dy indique que ces variations sont minuscules et même infinitésimales, c'est à dire aussi petites que l'on souhaite. Les physiciens utilisent souvent le terme de différentielle, emprunté aux mathématiques de Leibniz, pour désigner une telle variation infinitésimale. Ainsi, " $d\alpha$ " désigne une minuscule variation de l'angle α et " $d(\sin \alpha)$ " une minuscule variation de $\sin \alpha$.

Quant à la dérivée, elle est simplement définie comme le taux de variation de y par rapport à x , c'est à dire comme le quotient $\frac{dy}{dx}$, dans la limite où la variation dx est extrêmement petite (tend vers zéro). L'idée principale est que, si les différentielles sont suffisamment petites, alors elles sont proportionnelles entre elles, et le coefficient de proportionnalité est la dérivée :

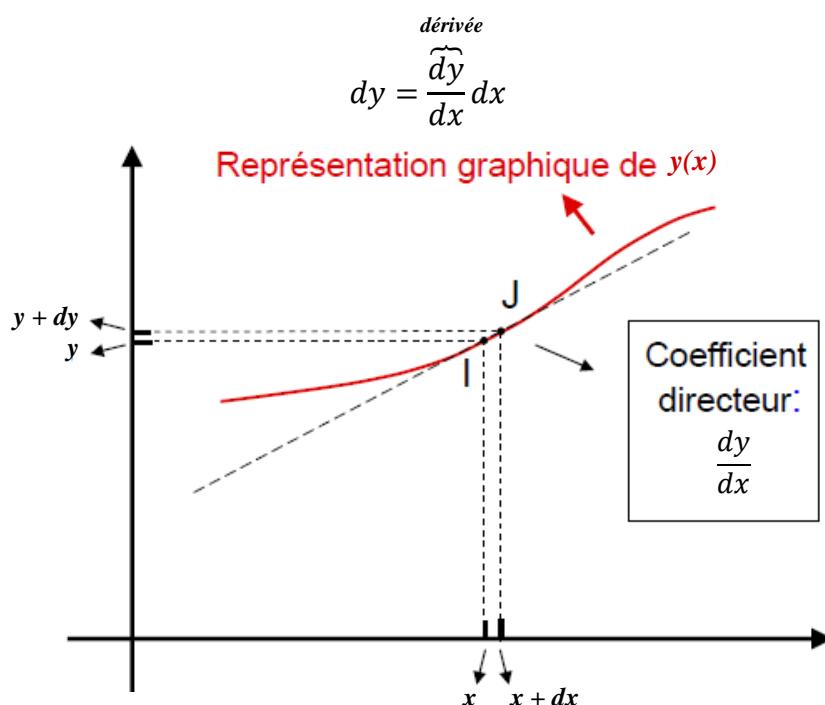


Figure 1 : Représentation graphique d'une fonction et sa tangente

La figure ci-dessus sur la représentation graphique de $y(x)$, montre deux points I et J de coordonnées $(x; y)$ et $(x+dx; y+dy)$ qui sont suffisamment proches, la courbe peut être localement confondue avec sa tangente au point I, et le quotient $\frac{dy}{dx}$ correspond donc au coefficient directeur de cette tangente. Il faut bien entendu garder en tête que ce coefficient

directeur dépend de la valeur de x choisie au départ : la dérivée est donc une fonction de x , et devrait en toute rigueur être notée $\frac{dy}{dx}(x)$.

Exemple 1: Soit la fonction suivante :

$$y = f(x) = x^2$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f(x + dx) - f(x)}{dx} = \frac{(x + dx)^2 - x^2}{dx} = 2x + dx \approx 2x = f'(x)$$

Exemple 2 : une minuscule variation de l'angle α , notée $d\alpha$, entraînera une minuscule variation de $\sin\alpha$, notée $d(\sin\alpha)$. Puisque la dérivée d'un sinus est donnée par le cosinus, on a :

$$\frac{d(\sin\alpha)}{d\alpha} = \cos\alpha$$

et donc la relation de proportionnalité suivante entre les variations infinitésimales :

$$d(\sin\alpha) = \cos\alpha \cdot d\alpha$$

II. Dérivées partielles

En physique (*et aussi en mathématiques*) nous traitons souvent des grandeurs qui dépendent pas seulement d'une variable mais de plusieurs variables et dans ce cas nous pouvons calculer les dérivées partielles c'est-à-dire la dérivée de la fonction par rapport à la première variable en considérant les autres variables comme constantes ; la dérivée de la fonction par rapport à la seconde variable en considérant les autres variables comme constantes ; la dérivée de la fonction par rapport à la troisième variable en considérant les autres variables comme constantes ainsi de suite jusqu'à la dernière variable.

Soit une fonction f à deux variables x et y notée :

$$f(x, y)$$

La dérivée partielle de f par rapport à x est notée :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y \quad ou \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$$

Souvent pour alléger l'écriture on la note :

$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

Et dérivée partielle de f par rapport à y est notée

$$\frac{\partial f}{\partial y}$$

III. Différentielle d'une fonction à plusieurs variables

Si on veut connaître la variation $df(x, y)$ lorsqu'on passe du point (x, y) au point infiniment voisin $(x + dx, y + dy)$, on doit faire varier d'abord x de dx en laissant y constant, puis opérer de même avec y . On peut donc poser par définition la différentielle :

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

Dans le cas d'une fonction de plusieurs variables x_i

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$$

IV. Forme différentielle totale exacte

Si pour une fonction de deux variables, on a l'égalité des dérivées seconde croisées, sa différentielle est dites totale exacte. Autrement dit la forme différentielle, $df(x,y)$ est totale exacte (D.T.E) si et seulement si :

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

C'est-à-dire :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)$$

V. Intégration d'une différentielle totale exacte

L'intégration d'une DTE permet de déterminer la forme finale de $f(x,y)$. Pour faire ce calcul, nous commençons par intégrer une des deux dérivées partielles, en utilisant les mêmes règles de calcul que pour un intégral d'une fonction à une seule variable, sachant que dans notre cas on a une variable qui est considérée dans la dérivée partielle comme une constante.

Le résultat de cette première étape donne une fonction $g(x,y)$ qui est l'intégrale de la première dérivée partielle et une fonction C qui dépend de la variable qui était considéré comme une constante.

Dans une deuxième étape, et à partir de l'expression de $f(x,y)$ obtenue dans la première étape, nous calculons la dérivée partielle de f par rapport à la variable qui était considéré comme une constante précédemment, le résultats obtenu sera comparé avec la dérivé partielle donnée dans l'énoncé, ce qui permet de déterminer C' et par la suite la fonction C à une constante réelle près qui peut être déterminer si on a les valeurs de x , y et $f(x,y)$ pour un point donné.

Exemple :

Soit la différentielle suivante :

$$df(x,y) = (2x - y)dx + (-x + 6y)dy$$

Et

$$f(3,2) = 18$$

D'après l'expression de df on a :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - y$$

Et

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -x + 6y$$

D'abord on vérifie que df est une DTE :

On a :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial y} (2x - y) = -1$$

Et

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} (-x + 6y) = -1$$

Donc df est une DTE

Première étape :

Dans $\frac{\partial f}{\partial x}$ on a y est constante : donc on peut écrire :

$$df(x, y) = (2x - y)dx$$

$$\int df(x, y) = \int (2x - y)dx$$

$$f(x, y) = x^2 - yx + C(y)$$

Deuxième étape :

On a d'après la première étape :

$$f(x, y) = x^2 - yx + C(y)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial y} = -x + C'(y)$$

C'est-à-dire

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -x + \frac{dC(y)}{dy}$$

Or d'après les données (d'après la forme de df) on a :

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -x + 6y$$

Par comparaison on a :

$$\frac{dC(y)}{dy} = 6y$$

$$\Rightarrow C(y) = 3y^2 + C^{te}$$

Donc :

$$f(x, y) = x^2 - yx + 3y^2 + C^{te}$$

Et d'après les données on a aussi :

$$f(3, 2) = 18$$

Si on remplace ceci dans l'expression que nous avons déterminé de $f(x,y)$, on trouve :

$$C^{te} = 3$$

Donc la forme finale de $f(x,y)$ est :

$$f(x,y) = x^2 - yx + 3y^2 + 3$$

./.

Chapitre 1 : Généralités

Introduction

La thermodynamique est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines thermiques construites, la relation entre les phénomènes *thermiques* et les phénomènes *dynamiques*, d'où son nom. Son domaine a rapidement dépassé ce cadre en raison de la portée universelle des principes qui le fondent.

Actuellement on peut définir la thermodynamique comme étant le domaine de la physique qui étudie les transformations de la matière et de l'énergie des **systèmes** macroscopiques.

Donc l'étude de tout phénomène thermodynamique commencera d'abord par la définition précise du système à étudier et ensuite définir sans ambiguïté ce qui appartient au système, et ce qui est situé en-dehors de celui-ci.

I. Définitions

1. Un système

Un système se définit comme étant l'ensemble des corps qui se trouvent à l'intérieur d'une surface fermée, et on appelle milieu extérieur tout ce qui est extérieur à cette surface.

a- Système ouvert

Le système ouvert c'est tout système qui échange avec le milieu extérieur de l'énergie et de la matière.

b- Système isolé

Tout système qui n'échange ni de la chaleur ni la matière avec le milieu extérieur est classé comme système isolé.

c- Un système fermé

Un système fermé c'est tout système qui n'échange pas de la matière avec le milieu extérieur mais il peut échanger l'énergie avec l'extérieur.



Figure 2: Système fermé (a) et système ouvert (b)

2. Distinction entre travail et chaleur

a- Travail

Le travail est un transfert d'énergie qui provient du déplacement du point d'application d'une force exercée par le milieu extérieur sur le système thermodynamique.

L'origine des forces exercées sur un système peut être diverse. Dans le cas où les forces produisant le travail sont d'origine mécanique, on parlera de travail mécanique par exemple les forces de contact, tension, pression, etc. Alors que si les forces sont d'origine électrique (dipôle parcouru par un courant électrique, diélectrique situé entre les deux plaques d'un condensateur), ou magnétique (noyau d'un solénoïde). On parlera alors de travail électrique, ou de travail magnétique.

b- Chaleur

La chaleur est un transfert d'énergie qui ne découle pas du déplacement du point d'application d'une force. Ce qui revient à dire que la chaleur est la forme de transfert d'énergie qui n'est pas du travail.

Attention : La réception d'une chaleur par à système n'implique toujours pas une augmentation de sa température.

Que l'énergie soit transférée sous forme de travail ou de chaleur, elle est comptée positivement lorsque le système reçoit de l'énergie de l'extérieur, négativement dans le cas contraire (convention dite du banquier).

II. Variables d'état et transformations

Tout système thermodynamique peut être caractérisé à l'échelle macroscopique par des grandeurs physiques mesurables. Ces grandeurs permettant de décrire l'état du système à l'échelle macroscopique sont appelées **variables d'états**.

Pour qu'une grandeur puisse être considérée comme une variable d'état, il est essentiel qu'elle puisse être déterminée à un instant donné, sans que l'on ait besoin pour cela de connaître l'histoire du système. Le volume, le nombre de moles, la pression, la température peuvent être choisis comme variables d'état. Si je veux connaître la pression d'un gaz à un instant donné, il me suffit de lire sa valeur sur le cadran d'un manomètre, à l'instant précis où je souhaite obtenir l'information (je n'ai nul besoin d'informations sur ce qui s'est passé avant cet instant). A l'opposé, nous verrons que le travail ou la quantité de chaleur échangés entre le système et le milieu extérieur ne peuvent pas prétendre au statut de variables d'état, car ces grandeurs dépendent généralement du « chemin » suivi par le système dans le passé.

1. Variables d'état extensives

Sont les variables d'état qui dépendent de la taille du système.

Exemple :

Supposons qu'un système thermodynamique soit « dupliqué », ainsi que son environnement. La réunion du système initial et de sa « copie » forment alors un nouveau système, dont la

taille est multipliée par deux. Certaines variables d'état, verront leur valeur multipliée par deux : ce sont des variables extensives : masse, volume, quantité de matière...

2. Variables d'état intensives

Sont les variables d'état qui ne dépendent pas de la taille du système.

Exemple : Température, Pression...

3. Variables d'état indépendantes

Les variables d'état nécessaires et suffisantes pour définir l'état d'un système sont appelées variable d'état indépendantes.

4. Equation d'état

Une **équation d'état** est une relation qui relie entre elles les différentes variables d'état d'un système, à l'équilibre thermodynamique. A titre d'exemple, l'équation d'état d'une quantité déterminée de fluide (liquide ou gaz) sera de la forme

$$\mathbf{f}(\mathbf{P}, \mathbf{V}, \mathbf{T}) = \mathbf{0}$$

Lorsqu'on écrit une variable en fonction des autres cette variable est appelée une **fonction d'état**.

Exemples :

Equation d'état d'un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

La fonction d'état $P(V, T)$ pour un système fermé de gaz parfait :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

5. Équilibre thermodynamique

a- État stationnaire

L'état d'un système est dit **stationnaire** si toutes les grandeurs qui le caractérisent demeurent constantes au cours du temps. Dans le cas contraire (une ou plusieurs variables d'état évoluent dans le temps), le système subit une **transformation** (ou **évolution**).

b- État d'équilibre thermodynamique

Un système est en **équilibre thermodynamique** si, étant isolé (absence de tout échange avec l'extérieur), son état est stationnaire.

6. Transformation réversible

Une transformation **réversible** est constituée d'une suite d'états d'équilibre thermodynamique infiniment proches les uns des autres. Dans le cas contraire, elle est **irréversible**.

7. Différents types de transformations

- **Transformation isotherme** : transformation s'effectuant à température constante.
- **Transformation adiabatique** : transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur.

- **Transformation isobare** : transformation s'effectuant à pression constante.
- **Transformation isochore** : transformation s'effectuant à volume constant.
- **Cycle thermodynamique** : transformation telle que l'état final est le même que l'état initial. De ce fait, elle peut être répétée indéfiniment.

III. Le principe zéro de la thermodynamique

Le **principe zéro** de la thermodynamique s'énonce comme suit :

« Si deux systèmes thermodynamiques A et B sont chacun en équilibre thermique avec un troisième système C, alors A et B sont en équilibre thermique entre eux ».

Le principe zéro de la thermodynamique est établi de façon empirique, c'est à dire qu'il est basé sur des observations expérimentales. Il montre qu'il existe nécessairement une variable d'état commune aux trois systèmes A, B et C. Par définition, cette variable d'état c'est la **température**, laquelle possède par conséquent les propriétés suivantes (qui découlent directement du principe zéro) :

- tous les systèmes en équilibre thermique ont la même température ;
- les systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique ont des températures différentes.

La température est donc bien la variable caractérisant *l'état thermique* d'un système thermodynamique.

Remarque :

L'unité de la température dans le SI est le Kelvin (abréviation **K**, et non **°K**).

En pratique, deux autres échelles, antérieures à l'échelle absolue en Kelvin, sont encore utilisées.

– L'échelle Celsius (**°C**), qui se déduit de l'échelle absolue par une simple translation :

$$T(\text{°C}) = T(K) - 273,15$$

Seule l'origine change : une variation de température de **1 K** est égale à une variation de **1 °C**.

– L'échelle Farenheit (**°F**):

$$T(\text{°F}) = \frac{9}{5}T(\text{°C}) + 32$$

Ou bien :

$$T(\text{°F}) = \frac{9}{5}T(K) - 459,67$$

En thermodynamique, l'échelle absolue en Kelvin est la seule qu'il convient d'utiliser.

IV. Coefficients thermoélastiques

Nous avons vu que l'état d'un corps pur est caractérisé par une équation d'état qui possède la forme suivante :

$$f(P, V, T) = 0$$

Dans ce paragraphe nous allons définir des coefficients qui se calcule à partir de l'équation d'état et qui permettent de caractériser le comportement d'un corps pur lors d'une transformation.

1. Coefficient de dilatation isobare

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

Ce coefficient mesure l'aptitude d'un corps à se dilater lors d'une variation de température à pression constante. Il est homogène à l'inverse d'une température.

α est un paramètre intensif, presque toujours positif (sauf pour l'eau entre 0 et 4°C).

2. Coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Ce coefficient mesure l'aptitude d'une substance à se contracter par compression, à température constante. Il est homogène à l'inverse d'une pression.

χ_T est un paramètre intensif, toujours positif.

3. Coefficient relatif de pression isochore

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

Ce coefficient traduit la variation relative de pression résultante d'une variation de température à volume constant. Il est également homogène à l'inverse d'une température.

4. Relations entre les coefficients thermoélastiques

Puisque les trois variables d'état P , V et T sont liées par une équation d'état, ceci donne que ces trois coefficients thermoélastiques ne sont pas indépendants, et ils sont liés par les deux relations suivantes :

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

$$\beta = \frac{\alpha}{P \cdot \chi_T}$$

Cette dernière équation est connue sous le nom de « Relation de REECH »

V. Cas particulier : Le gaz parfait

1. Définition

On peut classer un gaz comme **parfait** si il y'a absence d'interaction entre les particules qui le composent. Dans ce cas les variables P , T et V sont liées par l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT$$

À pression très faible et température modéré une grande partie des gaz se comporte d'une manière parfaite s'ils sont loin des conditions de liquéfaction ou de solidification.

Remarques :

- Si la température d'un gaz parfait est constante on obtient la loi de *Boyle-Mariotte* :

$$PV = C^{te}$$

- Si la pression est constante la relation obtenue traduit la loi de *Charles* :

$$\frac{V}{T} = C^{te}$$

- Si le volume est constant on a la loi de *Gay-Lussac* :

$$\frac{P}{T} = C^{te}$$

2. Coefficient thermoélastique d'un gaz parfait

Comme nous avons vu dans le paragraphe suivant, un gaz parfait obéit à l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT$$

Ce qui donne :

$$V = \frac{nRT}{P}$$

Ou

$$P = \frac{nRT}{V}$$

La dérivation de $V(P, T)$ ou de $P(V, T)$ permet de calculer les coefficients thermoélastique d'un gaz parfait :

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad \chi_T = \frac{1}{P} \quad \beta = \frac{1}{T}$$

3. Notion de pression partielle

La pression partielle d'un des gaz composant un mélange est la pression que ce gaz exercerait s'il occupe seul tout le volume disponible.

Dans le cas d'un *gaz parfait* constitué par deux *gaz 1* et *2* considérés eux aussi comme parfaits, si on note P_1 la pression partielle du gaz *1* et P_2 la pression partielle du gaz *2* au sein du mélange. Ces pressions partielles vérifient les relations suivantes :

$$P_1 V = n_1 RT$$

$$P_2V = n_2RT$$

Avec n_1 et n_2 sont respectivement les nombres de moles du gaz 1 et 2.

Pour tout le mélange on a :

$$PV = nRT$$

Avec : n est le nombre de moles total : $n = n_1 + n_2$.

La division de chacune des deux premières relations par la dernière relation donne :

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n} \quad \text{et} \quad \frac{P_2}{P} = \frac{n_2}{n}$$

Ce qui implique :

$$P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P \quad \text{et} \quad P_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P$$

La somme de ces deux relations donne :

$$P_1 + P_2 = P$$

Donc : La somme des pressions partielles d'un mélange idéal de gaz parfait est égale à la pression totale du mélange. Ce qui traduit la loi de **Dalton**.

En général :

$$P = \sum P_i$$

Remarque :

$\frac{n_1}{n_1 + n_2}$: s'appelle la fraction molaire du gaz 1. On note :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

En général :

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

Avec

$$\sum x_i = 1$$

./.

Chapitre 2 : Diagramme d'état d'un corps pur

Introduction

Un corps pur peut se présenter sous différentes phases suivant les conditions thermodynamiques. Ainsi, à pression atmosphérique, l'eau se présente sous forme solide (la glace) à basse température, puis sous forme liquide (entre 0°C et 100°C, soit entre 273,15 K et 373,15 K) et enfin sous forme gazeuse au-dessus de 100°C.

De manière générale, il faut préciser dans quelle phase se trouve un corps pur pour des conditions thermodynamiques données. Cette information est résumée dans un diagramme de phase ou diagramme d'état.

I. Définition d'une phase

Une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des variables d'espace.

Remarque

On rappelle qu'un corps pur est constitué d'une seule espèce chimique (dans le cas contraire, on parle d'un mélange).

II. Changement d'état

Un corps pur placé dans certaines conditions de température et de pression peut changer d'état. On parle de changement d'état ou de transition de phase.

A l'échelle microscopique, un changement d'état correspond à une réorganisation de la matière : les interactions entre atomes (ou molécules) sont modifiées. Dans un solide, les interactions sont plus fortes que dans un liquide. Dans un gaz, elles sont presque nulles.

A l'échelle macroscopique, ces trois états se distinguent par des valeurs différentes des paramètres intensifs : masse volumique, propriétés optiques (indice), etc... Lors d'une transition de phase, les paramètres intensifs du corps pur varient brutalement (pensez au changement de masse volumique lors du passage liquide / vapeur).

Nomenclature :

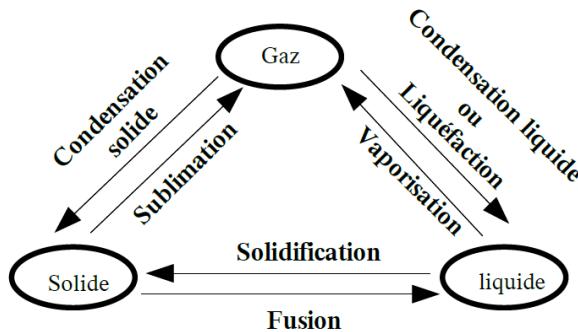


Figure 3 : Transition entre les trois phases

1. Variance

Pour construire le diagramme d'état d'un corps, il faut d'abord connaître le nombre de paramètres indépendants nécessaires. La variance est définie comme étant le nombre de variables intensives nécessaire et suffisante à la description d'un système, elle s'écrit

$$\nu = C + 2 - \varphi$$

Avec C le nombre de constituants chimiques différents du système et φ le nombre de phases simultanément en présence.

Un corps pur sous une phase est un système bivariant ($\nu=2$) : deux paramètres intensifs, par exemple T et P , suffisent pour caractériser l'état d'équilibre d'un système monophasé puisque le troisième est donné par l'équation d'état $V=f(T, P)$.

On constate expérimentalement que pour un corps pur sous deux phases en équilibre thermodynamique, P et T sont liées par une relation caractéristique du corps pur $P = F(T)$; le système est donc monovariant ($\nu=1$). Pour une température donnée T , $P = F(T)$ est fixée et $V=f(T, P)$ est fixé.

Le volume V est le volume total et il est nécessaire d'introduire en plus un paramètre décrivant la répartition de la matière entre les deux phases (1) et (2) qui coexistent ; on utilise souvent le titre massique :

$$x_1 = \frac{m_1}{m}$$

Et

$$x_2 = \frac{m_2}{m} = 1 - x_1$$

2. Evolution de T lors d'un changement d'état isobare

On considère un récipient calorifugé rempli de glace qui était placée initialement dans un congélateur à $T = -15^\circ\text{C}$. A l'aide d'une résistance placé à l'intérieur du récipient, on commence à chauffer notre glace. Grâce à un thermomètre plongé dans le récipient, on étudie l'évolution de la température du système. La pression du système à l'intérieur du récipient reste constamment égale à la pression atmosphérique.

Au début de l'expérience, le chauffage se traduit par une augmentation de température et la glace reste sous sa forme solide jusqu'à la température de $T = 0^\circ\text{C}$ où on observe l'apparition d'une première goutte de l'eau liquide, la température se stabilise à cette valeur tant qu'il y'a la coexistence des deux phases liquide et solide. Une fois la transformation totale de glace en eau liquide se termine la température reprends son augmentation.

Si on poursuit le chauffage la température se stabilise à nouveau à la température de $T = 100^\circ\text{C}$ et une première bulle de vapeur d'eau apparait. La phase vapeur prend de volume devant la phase liquide et la température reste stable à la valeur de $T = 100^\circ\text{C}$. Une fois la transformation totale de l'eau liquide en vapeur se termine la température reprends son augmentation.

Ces observations montrent qu'à pression fixée, il n'existe qu'une seule température pour laquelle deux phases d'un corps pur peuvent coexister.

Si l'on effectue la même expérience, mais à une pression différente (toujours constante), on observe les mêmes phénomènes, mais la température d'équilibre liquide/glace n'est plus la même ; de même pour température d'équilibre liquide/vapeur.

L'expérience montre que la température d'équilibre eau liquide/glace est une fonction uniquement de la pression : $T_{eq}(P)$. Ce résultat est valable pour tout corps pur, et pour tout changement d'état.

*La température et la pression d'un corps pur diphasé ne sont pas des paramètres d'état indépendants,
i.e. pour réaliser un corps pur diphasé, on ne peut pas fixer P et T de manière indépendante.*

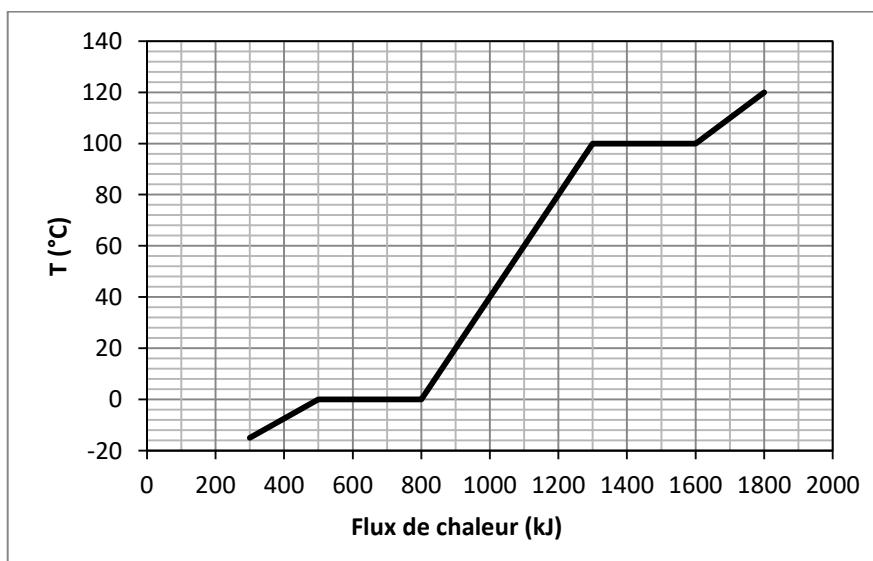


Figure 4 : Evolution de la température en fonction du flux de chaleur à pression constante

Pendant un changement d'état, un transfert thermique n'est accompagné d'aucune variation de température

3. Evolution de P lors d'un changement d'état isotherme

On vient de voir que la température d'un corps diphasé est fixée lorsque la pression est fixée. On peut aussi mettre en évidence cette relation entre pression et température du corps pur diphasé en effectuant une compression isotherme d'un corps pur initialement gazeux.

Un corps pur sous forme gazeuse contenu dans une enceinte fermée par un piston est en contact avec un thermostat. La compression s'effectue progressivement de sorte à garder la température du corps pur constante au cours de la compression (évolution isotherme). On mesure l'évolution de la pression et du volume pendant la manipulation et on obtient l'allure suivante :

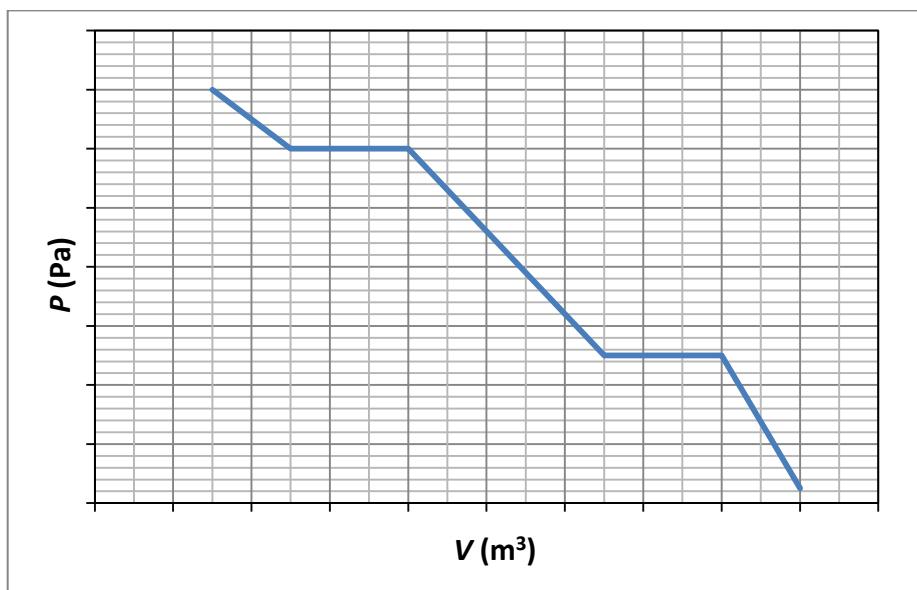


Figure 5 : Evolution de la pression en fonction du volume à température constante

Pour des températures peu élevées, on observe un palier de pression constante correspondant à la transition gaz/liquide. Cette pression où les deux phases sont à l'équilibre s'appelle la pression d'équilibre ou pression de vapeur saturante (P_{Sat}). Elle est une fonction de la température uniquement. Pendant la transition de phase, on peut voir la phase gazeuse située au-dessus de la phase liquide : un ménisque permet de visualiser les deux phases en présence.

Pour des températures supérieures à une température *critique*, on ne distingue plus de palier de pression constante. Si l'on observe à l'œil le corps pur pendant la compression, on ne distingue pas de ménisque indiquant une séparation entre une phase liquide et une phase gazeuse. Le corps pur a évolué de manière continue : on ne peut plus distinguer l'état liquide de l'état gazeux, on parle d'état supercritique.

Pour tout corps pur, il existe une température critique au-delà de laquelle les notions de « liquide » et de « gaz » n'ont plus de signification. On ne peut plus parler que d'état « fluide », ou de « fluide supercritique ».

4. Diagramme (P,T) de changement d'état

Le diagramme (P,T) de changement d'état permet de synthétiser et de généraliser les observations mentionnées précédemment.

a- Courbes d'équilibre diphasé – Domaines d'existence monophasé

Si l'on trace en coordonnées (P,T) les courbes représentant la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre du corps pur diphasé, on partage le plan en trois domaines.

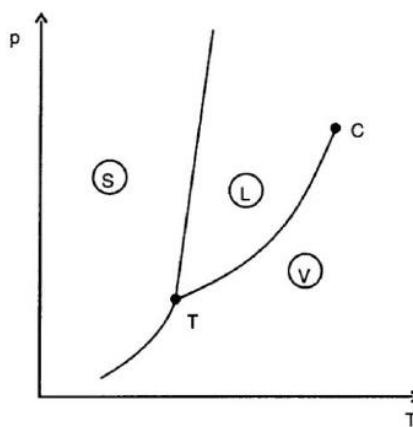


Figure 6 : Diagramme d'état $P=f(T)$ d'un corps pur

Tout point E situé sur une courbe correspond à l'équilibre entre deux phases du corps pur. Cela signifie que les paramètres P et T ne sont pas indépendants tant que coexistent deux phases. On notera que la donnée de T (ou de P) ne détermine pas complètement l'état du système : on ne sait pas quelles sont les proportions respectives des deux phases.

La pression « $P_{eq}(T)$ » de l'équilibre liquide-vapeur s'appelle la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$.

Pour tout point extérieur aux courbes, le système est monophasé : c'est le domaine d'existence de l'une des phases. Les paramètres P et T sont indépendants. La donnée de T et de P détermine complètement l'état du corps pur.

La pente de la courbe de fusion est généralement positive (sauf cas très particuliers, comme l'eau).

On remarque deux points particuliers : le point critique et le point triple (discutés par la suite)

b- Point triple

On remarque que les courbes d'équilibre du corps pur diphasé se coupent en un même point : c'est le point triple. En ce point, le corps pur est triphasé : les trois phases, solide, liquide et gazeuse coexistent. Cette coexistence n'est donc possible que pour une seule valeur du couple (P,T). Le point triple est caractéristique du corps pur étudié. Pour l'eau : $T_{III} = 273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$ et $P_{III} = 6 \text{ mbar}$.

On remarque sur le diagramme que la sublimation d'un corps pur n'est possible qu'à une température et une pression inférieures à leur valeur au point triple.

Au point triple, la pente de la courbe d'équilibre solide-gaz est supérieure à celle de l'équilibre liquide-gaz.

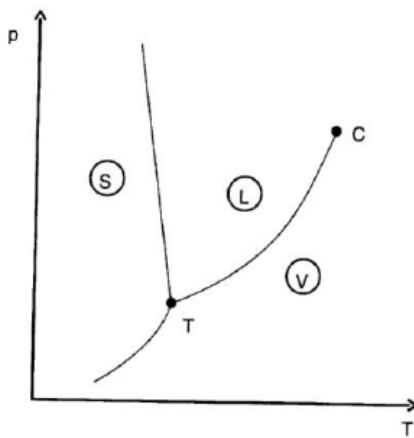
c- Point critique

Contrairement à la courbe d'équilibre solide-liquide qui n'est pas limitée dans le domaine des hautes pressions et des hautes températures, la courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine en un point C appelé point critique du corps pur.

Pour une compression isotherme à température supérieure à la température du point critique, on n'observe plus de transition de phase. On ne peut plus distinguer liquide et gaz : c'est l'état « fluide supercritique».

d- Pente de la courbe d'équilibre solide-liquide de l'eau

Le diagramme (P, T) de l'eau se distingue du diagramme « habituel » de la plupart des corps purs par la pente négative de la courbe d'équilibre solide-liquide, cela est relié au fait que la glace est moins dense que l'eau liquide, propriété rarissime pour les corps purs.



e- Equilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron

On étudie ici uniquement l'équilibre liquide-vapeur. On va voir que la lecture du diagramme de Clapeyron de ce changement d'état permet de déterminer les proportions respectives des phases liquide et gazeuse au cours de la transition de phase.

- Volume massique

Le diagramme de Clapeyron représente les états d'équilibre du corps pur en coordonnées P et v , où v est le volume massique. Lorsque le corps pur est monophasé, le volume massique est défini par V/m .

Lorsque le corps pur est diphasé, on peut définir trois volumes massiques : un pour chacune des phases, un pour l'ensemble du corps pur.

Volume massique de la phase liquide :

$$v_l = \frac{V_{liq}}{m_{liq}}$$

Volume massique de la phase vapeur :

$$v_v = \frac{V_{vap}}{m_{vap}}$$

Volume massique du corps pur diphasé :

$$\nu = \frac{V}{m} = \frac{V_{liq} + V_{vap}}{m_{liq} + m_{vap}}$$

- *Réseau d'isothermes en coordonnées (P,v)*

En effectuant une compression isotherme du corps pur gazeux à différentes températures, on peut tracer un réseau de courbes en coordonnées (P,v) : ce sont les isothermes d'Andrews.

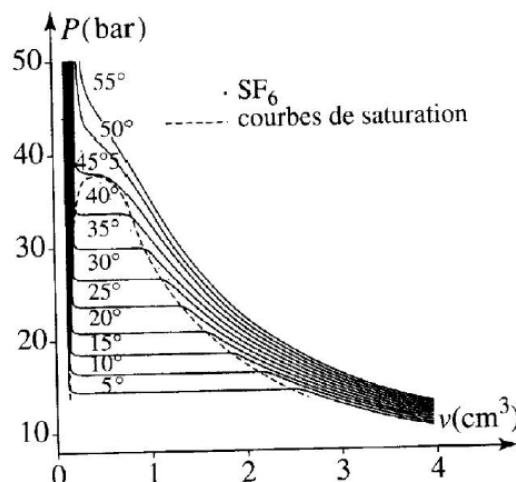


Figure 8 : les courbes isothermes en coordonnées (P,v)

Comme mentionné au paragraphe II-2, on remarquer que :

- Pour une température supérieure ou égale à la température critique, il n'y a pas de palier de changement d'état : c'est le domaine du « fluide supercritique »;
- Sur l'isotherme critique (T_c), au point critique (P_c), l'isotherme présente une tangente horizontale et un point d'inflexion ;
- Pour une température inférieure à la température critique, et supérieure à la température du point triple, le volume varie à pression constante lors du palier de changement d'état. Pour l'équilibre liquide-vapeur, cette pression d'équilibre s'appelle aussi la pression de vapeur saturante ;
- Pour une température inférieure à la température du point triple, la phase liquide n'existe pas : l'isotherme du point triple est la dernière que l'on considère pour cette étude.
- Pour $T_{III} < T < T_c$, chaque isotherme est constituée de trois parties. Deux parties où P est une fonction décroissante du volume : le corps pur est monophasé. Une troisième partie où P est constante : le système est diphasé.

- *Courbe de saturation*

Pour chaque isotherme, on peut noter les deux extrémités du palier par les lettres L et V.

En considérant l'ensemble des isothermes, les points L et V définissent respectivement deux courbes : **la courbe d'ébullition** et **la courbe de rosée**. Ces deux courbes se rejoignent au point critique et forme **la courbe de saturation**.

Pour chaque isotherme, les abscisses des points L et V donnent respectivement les volumes massiques de la phase liquide et de la phase vapeur du corps pur diphasé. On remarque que

lorsque la température tend vers la température critique, les volumes massiques de la vapeur et du liquide tendent à être égaux. Ils sont égaux au point critique.

La courbe de saturation sépare le plan en trois domaines :

- Intérieur de la courbe : coexistence liquide-vapeur, c'est le domaine du corps pur diphasé.
- Droite de la courbe : phase vapeur uniquement. On parle de *vapeur sèche*.
- Gauche de la courbe : phase liquide uniquement.

Au-dessus de l'isotherme critique : état « fluide supercritique » uniquement.

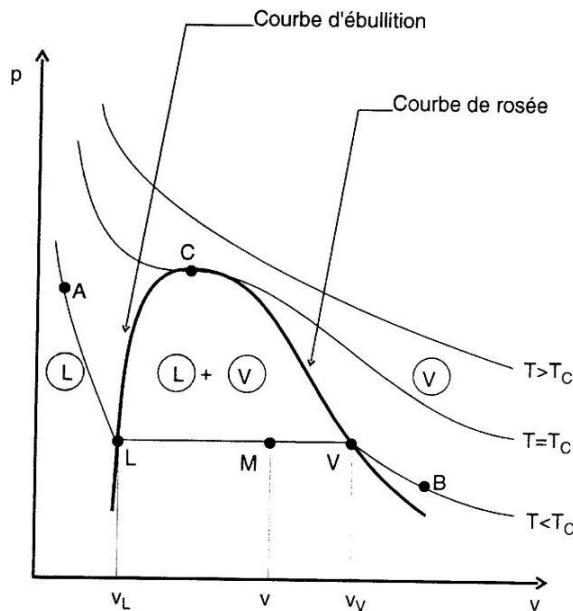


Figure 9 : Diagramme d'état (P, v), pour les domaines liquide et vapeur

- *Détermination des titres massiques – Théorème des moments*

L'avantage de représenter la transition liquide-vapeur en coordonnées de Clapeyron est que la lecture de la position d'un point M sur le palier de changement d'état permet de déterminer la composition du corps pur diphasé, son *titre massique* en liquide et en vapeur.

Titres massiques : en liquide $x_{liq} = \frac{m_{liq}}{m}$, en vapeur $x_{vap} = \frac{m_{vap}}{m}$. La somme est égale à 1.

Théorème des moments

La lecture graphique du diagramme (P, v) permet de déterminer les titres massiques du corps pur diphasé :

$$x_{liq} = \frac{MV}{LV} \quad x_{vap} = \frac{LM}{LV}$$

- *Equation d'Antoine :*

Nous avons vu au paragraphe II-4-a) que les paramètres P et T lors de la coexistence des deux phases d'un corps pur ne sont pas indépendants. Dans le cas d'équilibre liquide vapeur cette relation peut être modélisée par l'équation d'Antoine :

$$\log(P^{sat}) = A - \frac{B}{T + C}$$

Avec : P^{sat} , la pression de vapeur saturante, T la température.

A , B et C sont des constantes propres à chaque corps pur

- Résumé : diagramme (P, v, T)

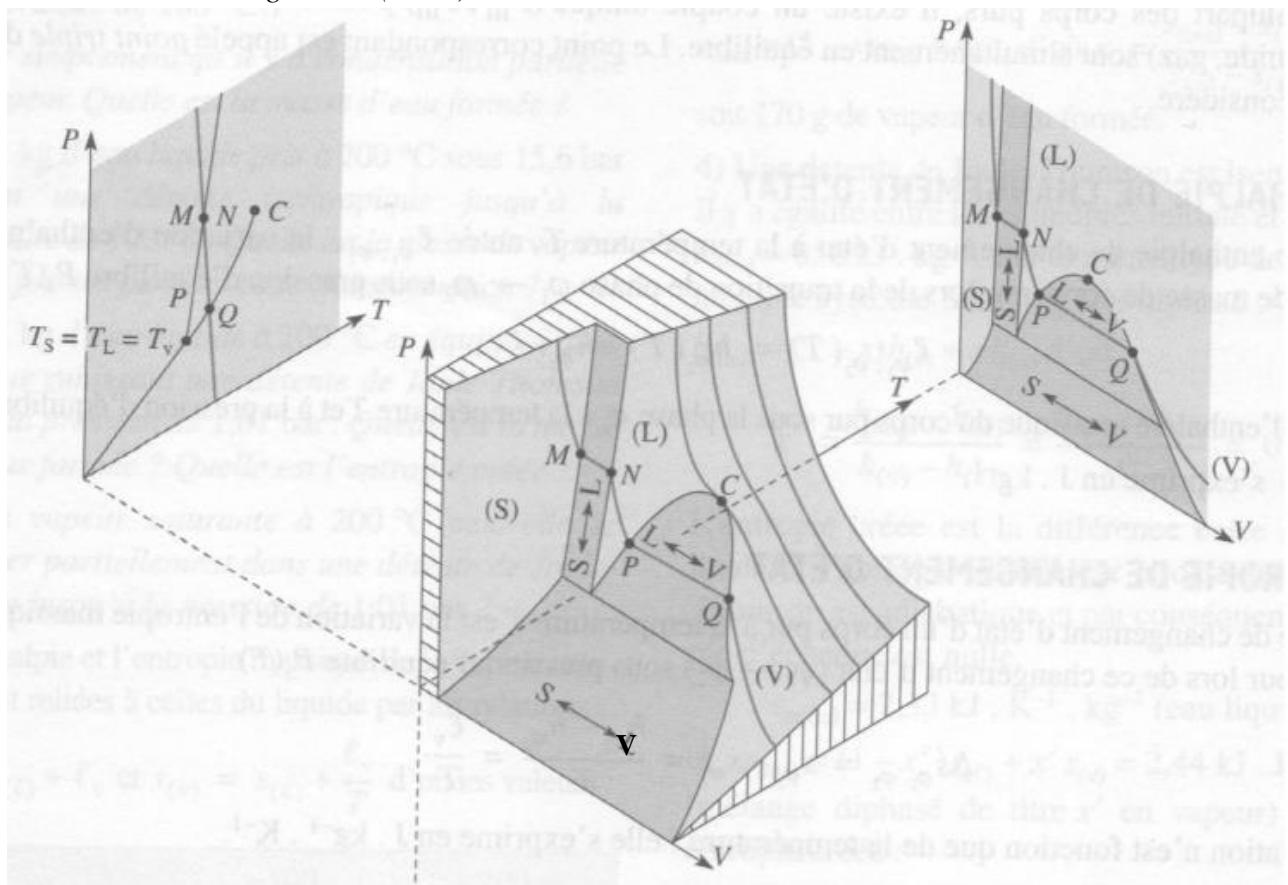


Figure 10 : La représentation complète du diagramme d'état dans les trois coordonnées P , V et T

III. Calorimétrie

1. Définition

La calorimétrie c'est la caractérisation des échanges de chaleurs entre des corps initialement chauds ou froids qui se trouvent à la fin à la même température.

En appliquant le principe de conservation d'énergie on peut écrire :

$$\sum Q_i + \text{les pertes calorifiques} = 0$$

Q_i : La quantité de chaleur échangée par le corps i , elle peut être une **chaleur sensible** si elle sert à augmenter ou diminuer la température ou une **chaleur latente** si elle sert à un changement d'état.

2. Chaleur sensible :

C'est la quantité de chaleur échangé lors d'un changement de température à pression constante, elle est proportionnelle à l'écart de température (ΔT) et la masse (m) du corps qui a subit ce changement de température. Le coefficient de proportionnalité est la chaleur massique (c_p) définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour éléver de 1°C (ou 1 K) la température d'une masse de 1 Kg du corps considéré :

$$Q = m \cdot c_p (T_{finale} - T_{initiale})$$

Cette quantité de chaleur sensible peut être positive ou négative, elle est positive lorsque le corps considéré gagne de la chaleur (augmentation de température) est négative dans le cas de perte de chaleur (diminution de température).

3. Chaleur latente :

La chaleur latente est définie comme étant la quantité de chaleur nécessaire pour réaliser un changement d'état d'un corps pur sans changement de température (à pression et température constantes) :

$$Q = m \cdot L$$

Elle est Comptabilisée positivement dans le sens (Solide → liquide → vapeur) et négativement dans le sens (Vapeur → liquide → solide) .

Avec :

L : Chaleur latente massique, qui donne la quantité de chaleur nécessaire pour réaliser un changement d'état de **1 Kg** d'un corps pur.

Exemple :

Si on met un corps de masse m_A , de température T_A et de capacité c_{p_A} à coté d'un corps de masse m_B de température $T_B > T_A$ et de capacité c_{p_B} , et on considère que l'échange de chaleur entre **A** et **B** se passe sans pertes calorifique et sans aucun changement de phase que ce soit de **A** ou de **B**, alors d'après le principe zéro, après un certain temps un équilibre thermique s'establi tel que les deux corps auront la même température notée $T_{éq}$, ceci peut être expliqué par le fait que le corps **A** a gagné une quantité de chaleur Q_A et le corps **B** a cédé une quantité de chaleur Q_B . Tel que :

$$Q_A = m_A \cdot c_{p_A} (T_{éq} - T_A)$$

Et

$$Q_B = m_B \cdot c_{p_B} (T_{éq} - T_B)$$

Et puisque l'échange se passe sans perte calorifique et sans changement de phase donc :

$$Q_A + Q_B = 0$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow m_A \cdot c_{p_A} (T_{éq} - T_A) + m_B \cdot c_{p_B} (T_{éq} - T_B) = 0 \\ &\Rightarrow m_A \cdot c_{p_A} T_{éq} - m_A \cdot c_{p_A} T_A + m_B \cdot c_{p_B} T_{éq} - m_B \cdot c_{p_B} T_B = 0 \end{aligned}$$

Donc

$$\Rightarrow T_{éq} = \frac{m_A \cdot c_{p_A} T_A + m_B \cdot c_{p_B} T_B}{m_A \cdot c_{p_A} + m_B \cdot c_{p_B}}$$

./.

Chapitre 3 : Premier principe de thermodynamique

I. Energie interne d'un système

L'énergie totale (E_t) d'un système en général est égale à la somme :

- De son énergie cinétique (E_{cin}) associée au mouvement de son centre de gravité.
- De son énergie potentielle (E_{pot}) qui dépend de sa position dans le champ de force dans lequel il se trouve.
- D'un terme d'énergie tenant compte de sa composition, que l'on désignera par (U) et qu'on appellera *énergie interne*.

$$E_t = E_{cin} + E_{pot} + U$$

L'énergie interne d'un système tient compte de l'énergie qu'il possède du fait de sa masse, de sa température, de sa composition chimique, des interactions entre ses différents constituants, des liaisons chimiques entre les atomes de ses molécules, des liaisons intermoléculaires etc., donc l'énergie interne est une *fonction d'état* car il caractérise l'état d'un système.

Il semble assez difficile de donner une évaluation précise de l'énergie interne sans oublier aucun terme, c'est pour cela on ne peut qu'évaluer les variations de l'énergie interne ΔU d'un système lorsqu'il subit des transformations vu les échanges réalisés entre deux états.

En thermodynamique, on s'arrange pour que le système étudié soit immobile $\Delta E_{cin} = 0$, et que la variation de l'énergie potentielle au cours des transformations soit nulle $\Delta E_{pot} = 0$. Ainsi, la variation de l'énergie totale d'un système se ramène presque toujours à la variation de son énergie interne :

$$\Delta E_{t_A}^B = \Delta U_A^B$$

Au cours de la transformation d'un système, les variations de l'énergie interne peuvent se manifester sous diverses formes: énergie calorifique, énergie électrique, énergie mécanique, énergie chimique.

II. Travail d'une force de pression

On sait que le travail est défini comme étant le produit scalaire de la force et du déplacement, dans le cas d'un déplacement élémentaire \vec{dl} ce travail est noté :

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl}$$

En thermodynamique pour un système fermé immobile, la seule force qui travaille c'est la force de pression. Pour faire cette étude, on considère les deux cas possibles : la compression et la décompression.

1. Cas d'une compression

Soit un fluide possédant une pression P au sein cylindre fermé par un piston mobile, repéré à l'instant initial par l'abscisse x_i (*voir le schéma*). Nous réalisons une compression de ce fluide par application d'une pression $P_{ext} > P$ sur le piston, ce qui engendre le déplacement du piston à la position finale notée x_f .

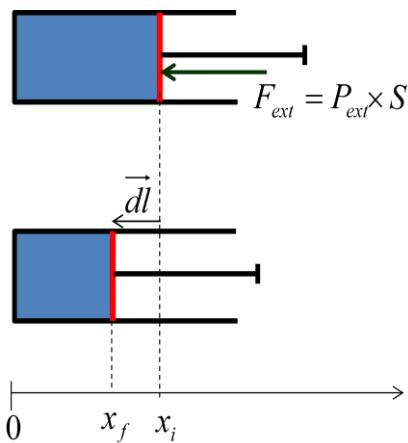


Figure 11 : Compression d'un fluide

Au cours de cette évolution, le fluide échange un travail avec le milieu extérieur, qu'on peut le noter :

$$\delta W = \overrightarrow{F_{ext}} \cdot \overrightarrow{dl}$$

Or le vecteur force et le vecteur déplacement sont colinéaires de même sens, on a :

$$\begin{aligned}\delta W &= F_{ext} \cdot dl \\ \Rightarrow \delta W &= F_{ext} \cdot (x_i - x_f)\end{aligned}$$

Et puisque :

$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S} \Rightarrow F_{ext} = P_{ext} \cdot S$$

Avec S est la surface du piston, donc :

$$\begin{aligned}\delta W &= P_{ext} \cdot S \cdot (x_i - x_f) \\ \Rightarrow \delta W &= P_{ext} \cdot (S \cdot x_i - S \cdot x_f) \\ \Rightarrow \delta W &= P_{ext} \cdot (V_i - V_f) \\ \Rightarrow \delta W &= - P_{ext} \cdot (V_f - V_i) \\ \Rightarrow \delta W &= - P_{ext} \cdot dV\end{aligned}$$

2. Cas d'une décompression

Si Nous appliquons maintenant une pression extérieure inférieure à la pression intérieure, nous observons le déplacement du piston à une position finale notée x_f tel que $x_f > x_i$ (Voir le schéma ci-dessous).

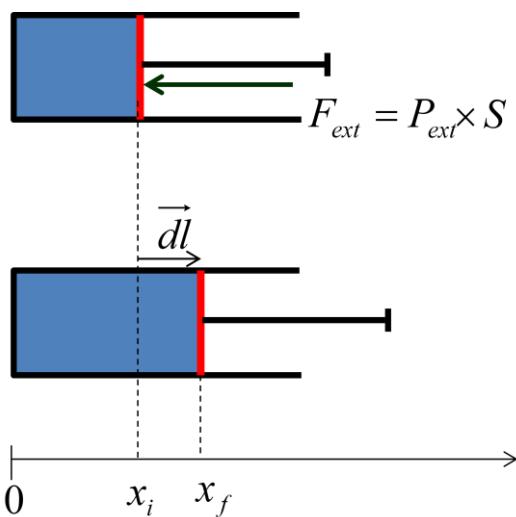


Figure 12 : décompression d'un fluide

Au cours de cette évolution, le fluide échange un travail avec le milieu extérieur, qu'on peut le noter :

$$\delta W = \overrightarrow{F_{ext}} \cdot \overrightarrow{dl}$$

Or le vecteur force et le vecteur déplacement sont colinéaires mais de sens opposé, on a :

$$\begin{aligned} \delta W &= -\overrightarrow{F_{ext}} \cdot \overrightarrow{dl} \\ \Rightarrow \delta W &= -F_{ext} \cdot (x_f - x_i) \end{aligned}$$

Et puisque :

$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S} \Rightarrow F_{ext} = P_{ext} \cdot S$$

Avec S est la surface du piston, donc :

$$\begin{aligned} \delta W &= -P_{ext} \cdot S \cdot (x_f - x_i) \\ \Rightarrow \delta W &= -P_{ext} \cdot (S \cdot x_f - S \cdot x_i) \\ \Rightarrow \delta W &= -P_{ext} \cdot (V_f - V_i) \\ \Rightarrow \delta W &= -P_{ext} \cdot dV \end{aligned}$$

3. Définition

Lorsqu'un système fermé évolue d'un état d'équilibre à un nouvel état d'équilibre voisin, cette transformation s'accompagne d'un échange de travail avec le milieu extérieur qui s'exprime par la relation suivante :

$$\delta W = -P_{ext} \cdot dV$$

4. Travail et réversibilité

Nous avons vu que dans l'expression du travail nous utilisons la pression extérieure car en général la pression interne est différente de la pression externe sauf si la transformation est *réversible* (quasi-stationnaire).

Donc pour que la transformation soit *réversible* il faut que la pression agissant sur le système soit égale à celle régnant dans le système et dans ce cas le travail élémentaire s'exprime avec la relation suivante :

$$\delta W_{rev} = -P \cdot dV$$

Remarque :

Une transformation réversible est une transformation idéale, dans laquelle une variation infiniment petite (*quasi-stationnaire*) d'une condition permettrait d'inverser le sens de l'échange et pour que ceci soit possible dans le cas de pression il faut que $P_{ext} = P$

5. Comparaison travail réversible et irréversible**a- Cas d'une compression**

Dans le cas d'une compression on a :

$$dV < 0$$

Or :

$$P_{ext} > P$$

Donc :

$$\begin{aligned} P_{ext} \cdot dV &< P \cdot dV \\ \Rightarrow -P_{ext} \cdot dV &> -P \cdot dV \\ \Rightarrow \delta W &> \delta W_{rev} \end{aligned}$$

Le travail dans ce cas est positif, ce qui donne :

$$0 < \delta W_{rev} < \delta W$$

b- Cas d'une décompression

Dans le cas d'une décompression on a :

$$dV > 0$$

Or :

$$P_{ext} < P$$

Donc :

$$\begin{aligned} P_{ext} \cdot dV &< P \cdot dV \\ \Rightarrow -P_{ext} \cdot dV &> -P \cdot dV \\ \Rightarrow \delta W &> \delta W_{rev} \end{aligned}$$

Dans ce cas le travail est négatif, donc :

$$\delta W_{rev} < \delta W < 0$$

c- Conséquences :

Le travail réversible est une limite et c'est ce que nous pouvons calculer et prévoir.

Lors d'une transformation quelconque durant laquelle le système reçoit du travail, il peut au minimum recevoir le travail réversible.

Lors d'une transformation quelconque durant laquelle le système fournit du travail, il peut au maximum fournir le travail réversible.

III. Enoncé du premier principe de thermodynamique

« La variation de l'énergie interne d'un système fermé lors d'une transformation est égale à la somme du travail et de la chaleur échangé au cours de cette transformation avec l'extérieur »

$$\Delta U = W + Q$$

Et pour une évolution infinitésimale (une très petite transformation)

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

IV. L'enthalpie d'un système

En plus de l'énergie interne, un système peut aussi être caractérisé par une autre *fonction d'état* appelée enthalpie, notée par la lettre H et définit par la relation :

$$H = U + PV$$

L'enthalpie à la même dimension qu'une énergie « Joule », nous verrons dans ce qui suit sa relation avec les autres formes d'énergie.

V. Les coefficients calorifiques

1. Définitions

Nous avons vu que pour une très petite transformation qu'on peut la considérer comme réversible, on a :

$$\delta W_{rév} = -P \cdot dV$$

Et d'après le premier principe :

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

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} dU &= -P \cdot dV + \delta Q \\ \delta Q &= dU + P \cdot dV \end{aligned}$$

Et puisque l'énergie interne est une fonction d'état donc on peut exprimer sa différentielle en fonction des deux variables d'état indépendantes T et V , on peut écrire :

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

Le remplacement de ceci dans l'expression de δQ , donne :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

On pose :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Et :

$$L = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$$

C_V : S'appelle la capacité calorifique à volume constant

L : S'appelle la chaleur latente de dilatation à température constante

Le remplacement de ces coefficients dans l'expression de δQ donne :

$$\boxed{\delta Q = C_V \cdot dT + L \cdot dV}$$

- Si on considère maintenant U comme fonction des deux variables d'état indépendantes T et P , on peut écrire :

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

Et d'autre part, on a d'après l'équation d'état, le volume peut être noté comme une fonction de T et P : $V(T, P)$. Donc sa différentielle est :

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

Le remplacement de ceci dans l'expression suivante de δQ :

$$\delta Q = dU + P \cdot dV$$

donne :

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

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

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

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

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

On pose :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Et

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

C_P : S'appelle la capacité calorifique à pression constante

h : S'appelle la chaleur latente de compression à température constante

Le remplacement de ces coefficients dans l'expression de δQ donne :

$$\boxed{\delta Q = C_P \cdot dT + h \cdot dP}$$

- Si on considère maintenant U comme fonction des deux variables d'état indépendantes V et P , on peut écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV$$

Le remplacement de ceci dans l'expression suivante de δQ :

$$\delta Q = dU + P \cdot dV$$

donne :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] dV$$

On pose :

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V$$

Et :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$$

λ : S'appelle la chaleur isochore de compression.

μ : S'appelle la chaleur isobare de dilatation.

Le remplacement de ces coefficients dans l'expression de δQ donne :

$$\boxed{\delta Q = \lambda \cdot dP + \mu \cdot dV}$$

En résumé la chaleur élémentaire peut être exprimée sous trois formes selon les variables d'état utilisées :

Tableau 1: Récapitulatif des formes de la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation

Les variables d'état	δQ
T, V	$\delta Q = C_V \cdot dT + L \cdot dV$
T, P	$\delta Q = C_P \cdot dT + h \cdot dP$
P, V	$\delta Q = \lambda \cdot dP + \mu \cdot dV$

2. Relations entre les coefficients calorifiques

Les différents coefficients calorifiques définis dans le paragraphe précédent sont liés par les relations suivantes :

$$\lambda = C_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$$\mu = C_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$h = C_V - C_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$$L = C_P - C_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

VI. Etude de gaz parfait

1. Première loi de Joule

Considérons un système constitué par deux réservoirs indéformables relié par un tube muni d'une vanne qui est initialement fermée, l'un contient un gaz sous une pression modérée

proche de l'état parfait, et que l'autre est initialement vide. On suppose que les deux réservoirs sont entourés d'un isolant thermique. A un instant donné on ouvre la vanne, le système subit alors une transformation irréversible et atteint un nouvel état d'équilibre thermodynamique pour lequel la pression et la température sont les mêmes dans les deux compartiments.

Le système étudié est constitué de la totalité du gaz contenu dans les deux réservoirs. Dans un premier temps, le gaz initialement contenu dans le premier réservoir se répand dans le vide, et la pression extérieure exercée sur sa frontière est nulle ($p_{ex}=0$). Dans un deuxième temps, la frontière du système se confond avec les parois intérieures des réservoirs, lesquelles sont supposées indéformables. En conséquence, aucun travail n'est jamais échangé avec l'extérieur ($W=0$). Comme par ailleurs, les parois sont supposées adiabatiques, il n'y a pas d'échange de chaleur non plus ($Q=0$). Le premier principe de la thermodynamique s'écrit donc :

$$\Delta U = U_{initial} - U_{final}$$

Or, on constate expérimentalement que, si le système est constitué d'un gaz parfait, la température finale est égale à la température initiale, alors que la pression et le volume du gaz ont changé. On en déduit que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend ni de son volume, ni de sa pression, ce qui se traduit par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= 0\end{aligned}$$

En conclusion :

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. Ce qui constitue la première loi de Joule.

$$U(T)$$

Conséquence :

D'après la définition de C_V on a :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Or Pour un gaz parfait U est fonction uniquement de T , donc :

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

$$\Rightarrow dU = C_V \cdot dT$$

2. Deuxième loi de Joule

Nous avons vu au paragraphe (IV) que l'enthalpie est une fonction d'état définie par la relation :

$$H = U + PV$$

D'après l'équation d'état d'un gaz parfait on a :

$$PV = nRT$$

Donc :

$$H = U + nRT$$

Et d'après la première loi de joule \mathbf{U} est fonction uniquement de \mathbf{T} , ce qui donne que pour un système fermé de gaz parfait \mathbf{H} est aussi fonction que de \mathbf{T} (car n et R sont des constantes). Ceci constitue *la deuxième loi de Joule*.

$$\mathbf{H}(\mathbf{T})$$

Conséquence :

D'après la définition de C_P on a :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Or pour un gaz parfait \mathbf{H} est fonction uniquement de \mathbf{T} , donc :

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$

$$\Rightarrow dH = C_P \cdot dT$$

3. Coefficients calorimétriques d'un gaz parfait

Nous avons vu dans les deux précédents paragraphes, que pour un gaz parfait :

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

et

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$

- D'après la définition de L , la chaleur latente de dilatation à température constante :

$$L = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$$

Or pour un gaz parfait U ne dépend que de la température, donc : *

$$L = P$$

$$\Rightarrow \delta Q = C_V \cdot dT + P \cdot dV$$

- D'après la définition de h , la chaleur latente de compression à température constante

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Or pour un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{nRT}{P^2}$$

Et U ne dépend que de la température, donc

$$h = - \frac{nRT}{P}$$

$$\Rightarrow \mathbf{h} = -\mathbf{V}$$

$$\Rightarrow \delta Q = C_P \cdot dT - V \cdot dP$$

- D'après les relations qui lient les coefficients calorifiques on a :

$$\lambda = C_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

Or pour un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow T = \frac{PV}{nR}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{V}{nR}$$

Donc :

$$\lambda = \frac{V}{nR} \cdot C_V$$

- D'après les relations qui lient les coefficients calorifiques on a :

$$\mu = C_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

Or pour un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow T = \frac{PV}{nR}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{P}{nR}$$

Donc :

$$\mu = \frac{P}{nR} \cdot C_P$$

$$\Rightarrow \delta Q = \frac{1}{nR} (V \cdot C_V \cdot dP + P \cdot C_P \cdot dV)$$

4. Relation de Mayer

D'après la définition de l'enthalpie, on a :

$$H = U + PV$$

Et d'après l'équation d'état d'un gaz parfait on a :

$$PV = nRT$$

Donc :

$$H = U + nRT$$

La dérivation de cette relation par rapport à T donne :

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dT} &= \frac{dU}{dT} + \frac{d(nRT)}{dT} \\ \Rightarrow \frac{dH}{dT} &= \frac{dU}{dT} + nR\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = nR$$

Et d'après les définitions de C_V et C_P d'un gaz parfait, la relation précédente devient :

$$C_P - C_V = nR$$

Cette dernière relation s'appelle **la relation de Mayer**, elle est valable uniquement pour un gaz parfait.

On peut écrire :

$$C_V \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) = nR$$

On pose :

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

Ce qui donne :

$$C_V(\gamma - 1) = nR$$

Cette relation s'appelle aussi **relation de Mayer** puisque c'est un résultat direct de la première relation.

Or :

$$nR > 0$$

Donc :

$$\gamma > 1$$

γ : S'appelle l'exposant adiabatique.

Remarque 1:

On a pour un gaz parfait :

$$\delta Q = C_V \cdot dT + P \cdot dV$$

D'autre part et d'après l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$\begin{aligned}T &= \frac{PV}{nR} \\ \Rightarrow dT &= \frac{P \cdot dV + V \cdot dP}{nR}\end{aligned}$$

Le remplacement de ceci dans l'expression de δQ , donne :

$$\delta Q = \frac{C_V}{nR} (P \cdot dV + V \cdot dP) + P \cdot dV$$

$$\Rightarrow \delta Q = \left(\frac{C_V}{nR} + 1 \right) P \cdot dV + \frac{C_V}{nR} V \cdot dP$$

Et d'après la relation de Mayer :

$$\frac{C_V}{nR} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned}\delta Q &= \left(\frac{1}{\gamma - 1} + 1\right) P dV + \frac{1}{\gamma - 1} V \cdot dP \\ \Rightarrow \delta Q &= \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right) P dV + \frac{1}{\gamma - 1} V \cdot dP\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \delta Q = \frac{\gamma P dV + V dP}{\gamma - 1}$$

Ceci constitue une autre forme de la chaleur élémentaire échangée par un gaz parfait au cours d'une transformation.

Remarque 2:

Toutes les grandeurs traitées dans ce chapitre sont des grandeurs absolues, si nous désirons avoir des grandeurs massiques ou molaires, il suffit de diviser les relations par la masse m ou le nombre de moles n , Dans ce cas par exemple la relation de Mayer devient :

$$\frac{C_P - C_V}{m} = \frac{n}{m} R$$

$$c_P - c_V = \frac{R}{M}$$

$$M(c_P - c_V) = R$$

Avec :

c_P et c_V : les capacités massiques respectivement à pression constante et à volume constant, définies par :

$$c_P = \frac{C_P}{m} \quad \text{et} \quad c_V = \frac{C_V}{m}$$

M : est la masse molaire du fluide étudié.

5. Transformations d'un gaz parfait

a- Transformation isotherme d'un gaz parfait

Au cours d'une compression ou détente isotherme d'un gaz parfait, l'énergie interne reste constante, car la température est constante et U ne dépend que de la température (1^{ère} loi de joule).

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 \\ \Rightarrow Q + W &= 0\end{aligned}$$

Donc ce type de transformation s'accompagne toujours de transfert de chaleur. La représentation d'une évolution isotherme dans un diagramme (P, V), permet d'évaluer le

travail par l'aire comprise entre la courbe isotherme d'équation $P = C^{te} / V$ et les droites verticales V_1 et V_2 .

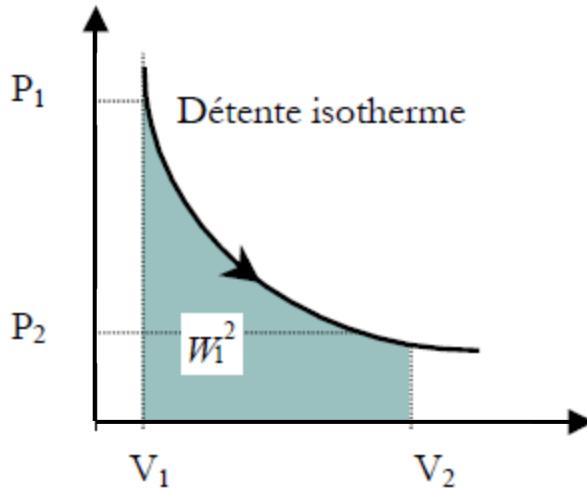


Figure 13 : Représentation du travail au cours d'une transformation isotherme réversible d'un gaz parfait

Si la transformation isotherme est supposé réversible, le travail est :

$$\delta W = -P dV$$

Or :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Donc :

$$\delta W = -\frac{nRT}{V} dV$$

Par intégration :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\Rightarrow W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Ou

$$\Rightarrow W = nRT \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Car :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

La quantité de chaleur n'est que l'opposé du travail car la variation de l'énergie interne est nulle :

$$Q = -W$$

Observation :

- Au cours d'une détente, le travail est négatif car $V_2 > V_1 \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 1 \Rightarrow \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$ et la quantité de chaleur sera positive.
- Au cours d'une compression, le travail est positif car $P_2 > P_1 \Rightarrow \left(\frac{P_2}{P_1}\right) > 1 \Rightarrow \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) > 0$ et la quantité de chaleur sera négative.

b- Transformation adiabatique d'un gaz parfait

La détente ou la compression adiabatiques d'un gaz supposé parfait ont lieu dans des systèmes calorifugés; les parois de tels systèmes ne permettent aucun transfert de chaleur entre le système et le milieu extérieur $\delta Q = 0$. Il en résulte que : $dU = \delta W$

D'après la remarque 1 si dessous :

$$\delta Q = \frac{\gamma P dV + V dP}{\gamma - 1}$$

Or la transformation est adiabatique, donc :

$$\frac{\gamma P dV + V dP}{\gamma - 1} = 0$$

$$\Rightarrow \gamma P dV + V dP = 0$$

La division de cette dernière équation par PV donne :

$$\Rightarrow \frac{\gamma P dV + V dP}{PV} = 0$$

$$\Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

L'intégration de cette équation, nous donne :

$$\Rightarrow \gamma \cdot \ln(V) + \ln(P) = C^{te}$$

$$\Rightarrow \ln(V^\gamma) + \ln(P) = C^{te}$$

$$\Rightarrow \ln(P \cdot V^\gamma) = C^{te}$$

$$\Rightarrow P \cdot V^\gamma = C^{te}$$

Ce qui caractérise une transformation adiabatique.

- Pour connaître la variation de l'énergie interne il suffit de calculer le travail échangé au cours de la transformation.

Si on suppose que la transformation est réversible :

$$\delta W = -P dV$$

On a pour un gaz parfait la quantité de chaleur élémentaire est :

$$\delta Q = C_V \cdot dT + P \cdot dV$$

Or pour une transformation adiabatique $\delta Q = 0$, donc :

$$C_V \cdot dT + P \cdot dV = 0$$

$$\Rightarrow C_V \cdot dT = -P \cdot dV$$

Ce qui donne :

$$\delta W = C_V \cdot dT$$

Et d'après la relation de Mayer :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

Donc :

$$\delta W = \frac{nR}{\gamma - 1} \cdot dT$$

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

D'après l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} \quad \text{et} \quad T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR}$$

Le remplacement de ceci dans l'expression du travail donne :

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

Ce résultat peut être aussi obtenu en utilisant la relation suivante : $P \cdot V^\gamma = C^{te}$ qui caractérise une transformation adiabatique.

Dans un diagramme de Clapeyron (P, V), la transformation adiabatique réversible est représentée par la courbe d'équation :

$$P = \frac{C^{te}}{V^\gamma}$$

La figure ci-dessous représente une compression adiabatique réversible (AB) et sa position par rapport aux isothermes T_A et T_B dans un diagramme (P, V).

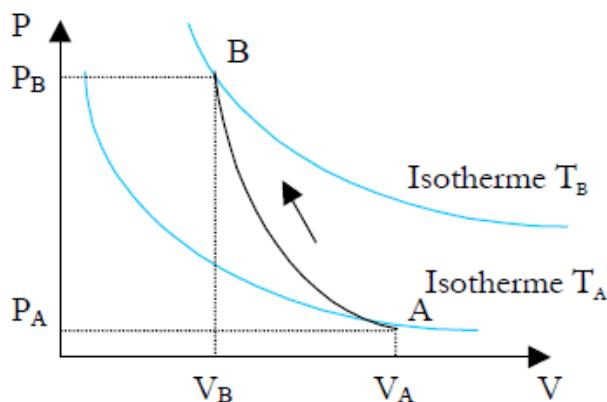


Figure 14 : Représentation d'une compression adiabatique réversible

c- Transformation isochore d'un gaz parfait

Une transformation isochore d'un gaz parfait est une évolution qui se fait à volume constant $V=C^e$. Elle est représentée par une droite verticale en coordonnées de Clapeyron (P, V). Le travail échangé au cours d'une évolution isochore est nul car $V=C^e$ ce qui implique $dV=0$ et la quantité de chaleur est :

$$\delta Q = C_V dT$$

Et d'après la relation de Mayer :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

Donc :

$$\delta Q = \frac{nR}{\gamma - 1} \cdot dT$$

$$Q = \frac{nR}{\gamma - 1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$Q = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

d- Transformation isobare d'un gaz parfait

Une transformation isobare d'un gaz parfait est une évolution qui se fait à pression constante $P = Cte$. Elle est représentée par une droite horizontale en coordonnées de Clapeyron (P, V). Le travail est :

$$\begin{aligned} \delta W &= -P dV \\ \Rightarrow W &= -P \int_{V_1}^{V_2} dV \end{aligned}$$

$$\Rightarrow W = P(V_1 - V_2)$$

Pour la quantité de chaleur, on sait que

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

La transformation est isobare $P=C^e$ ce qui implique $dP=0$, donc la quantité de chaleur devient :

$$\delta Q = C_P dT$$

Et d'après la relation de Mayer on a :

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= nR \\ \Rightarrow C_P \left(1 - \frac{C_V}{C_P}\right) &= nR \end{aligned}$$

Or :

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

Donc :

$$C_p \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = nR$$

$$\Rightarrow C_p \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right) = nR$$

$$\Rightarrow C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

La substitution de cette formule de C_p dans la dernière expression de la quantité de chaleur donne :

$$\delta Q = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} dT$$

$$\Rightarrow Q = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Rightarrow Q = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Rightarrow Q = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

D'après l'équation d'état de gaz parfait on a :

$$T_1 = \frac{PV_1}{nR} \quad \text{et} \quad T_2 = \frac{PV_2}{nR}$$

Donc :

$$Q = \frac{P\gamma}{\gamma - 1} (V_2 - V_1)$$

Ce résultat peut être obtenu également à partir de l'expression de δQ déterminer dans la *remarque 1* ci-dessus.

Et par conséquent la variation de l'énergie interne n'est d'autre que la somme de la quantité de chaleur et le travail échangés avec le milieu extérieur au cours de la transformation isobare :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q \\ \Rightarrow \Delta U &= P(V_1 - V_2) + \frac{P\gamma}{\gamma - 1} (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta U = \frac{P(V_2 - V_1)}{\gamma - 1}$$

VII. Résumé

- Premier principe de thermodynamique : $dU = \delta Q + \delta W$
- Définition de l'enthalpie : $H = U + PV$
- Equation d'état d'un gaz parfait : $PV = nRT$

Tableau 2 : Relation de Mayer (Valable uniquement pour un gaz parfait)

<i>Les formes de la relation de Mayer</i>	$C_P - C_V = nR$	$C_V(\gamma - 1) = nR$ Avec : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$
		$M(c_P - c_V) = R$

Tableau 3 : Les expressions des coefficients calorifiques

Coefficient calorifique	Quelque soit le fluide	Gaz parfait
$C_V =$	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$\frac{dU}{dT}$
$L =$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$	P
$C_P =$	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$	$\frac{dH}{dT}$
$h =$	$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$-V$
$\lambda =$	$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$	$\frac{V}{nR} \cdot C_V = \frac{V}{\gamma - 1}$
$\mu =$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$	$\frac{P}{nR} \cdot C_P = \frac{\gamma P}{\gamma - 1}$

Tableau 4 : Les différentes formes de la quantité de chaleur

Les variables utilisées	Quelque soit le fluide	Gaz parfait
T et V	$\delta Q = C_V \cdot dT + L \cdot dV$	$\delta Q = C_V \cdot dT + P \cdot dV$
T et P	$\delta Q = C_P \cdot dT + h \cdot dP$	$\delta Q = C_P \cdot dT - V \cdot dP$
		$\delta Q = \frac{1}{nR} (V \cdot C_V \cdot dP + P \cdot C_P \cdot dV)$
P et V	$\delta Q = \lambda \cdot dP + \mu \cdot dV$	ou $\delta Q = \frac{\gamma P dV + V dP}{\gamma - 1}$

Tableau 5 : Les échanges d'énergie observés au cours d'une transformation réversible d'un gaz parfait

Type de transformations	Caractéristiques	Q	W	ΔU
isotherme	$T = C^{te}$ ou $P \cdot V = C^{te}$	$Q = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$W = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$\Delta U = 0$
adiabatique	$Q = 0$ ou $P \cdot V^\gamma = C^{te}$	$Q = 0$	$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$	$\Delta U = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$
isochore	$V = C^{te}$	$Q = \frac{V(P_2 - P_1)}{\gamma - 1}$	$W = 0$	$\Delta U = \frac{V(P_2 - P_1)}{\gamma - 1}$
isobare	$P = C^{te}$	$Q = \frac{P\gamma}{\gamma - 1}(V_2 - V_1)$	$W = P(V_1 - V_2)$	$\Delta U = \frac{P(V_2 - V_1)}{\gamma - 1}$

Chapitre 4 : Second principe de thermodynamique

Introduction

L'application du premier principe nous donne une information sur la transformation du travail en chaleur et vice versa or, nous sentons qu'une telle transformation est souvent possible que dans un sens, ce que le premier principe ne nous dit pas. Il est donc nécessaire de lui ajouter un principe d'évolution, qui nous permette de déterminer dans quel sens une transformation va se faire. C'est précisément l'objet du deuxième principe de la thermodynamique.

I. Le second principe

1. Enoncé

Pour tout système fermé, il existe une fonction des variables d'état, extensive, non conservative, telle que sa variation au cours d'une transformation élémentaire s'écrit :

$$dS = \delta S_{tr} + \delta S_{pr}$$

Avec

$$\delta S_{tr} = \frac{\delta Q}{T}$$

$\delta S_{pr} > 0$ pour une transformation irréversible ;

$\delta S_{pr} = 0$ pour une transformation réversible.

Ce qui donne :

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

S est appelée **entropie** du système. Les autres notations sont les suivantes :

δS_{tr} : Entropie reçue par le système, en provenance du milieu extérieur.

δS_{pr} : Entropie produite (crée) à l'intérieur du système, lors de la transformation.

δQ : Quantité de chaleur reçue par le système, en provenance du milieu extérieur.

Remarques :

- Il ne faut pas confondre la variation d'entropie du système dS l'entropie transférée δS_{tr} et l'entropie produite δS_{pr} . En particulier, seule la variation d'entropie du système est une différentielle totale exacte. L'entropie transférée et l'entropie produite dépendent quant à elles du type de transformation suivie par le système.
- Les relations ci-dessus s'appliquent à une transformation élémentaire. Pour une transformation entre deux états d'équilibre quelconques, on a :

$$\Delta S = S_{tr} + S_{pr}$$

Avec

$$S_{tr} = \int \frac{\delta Q}{T}$$

Et

$S_{pr} > 0$ pour une transformation irréversible ;

$S_{pr} = 0$ pour une transformation réversible.

Si la transformation est irréversible, elle conduit nécessairement à produire de l'entropie $\delta S_{pr} > 0$. Dans le cas limite idéal d'une transformation réversible (que l'on sait impossible à atteindre dans la réalité), la production d'entropie s'annule $\delta S_{pr} = 0$. Enfin, une transformation qui aboutirait à une production d'entropie négative est impossible. C'est en cela que le deuxième principe est un principe d'évolution : son application nous dira si une transformation est possible ou pas, et dans quel sens elle se fera.

En résumé, l'entropie est créable (donc non conservative), mais indestructible. En pratique, toutes les transformations réelles sont irréversibles, et conduisent donc à créer de l'entropie.

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation ΔS lors d'une transformation quelconque entre deux états d'équilibre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, et non du chemin suivi entre les deux. Le calcul de la variation d'entropie du système est basé sur cette propriété ; en effet, si l'on imagine une transformation réversible entre le même état initial et le même état final que la transformation réelle, on obtient :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

δQ_{rev} est la quantité de chaleur reçue dans le cas de la transformation réversible.

2. Conséquences du second principe

Nous avons déjà vu que le travail reçu lors d'une transformation réversible pouvait s'exprimer comme le produit d'une variable d'état intensive par la variation d'une variable d'état extensive, pour la quantité de chaleur on peut écrire la même chose :

$$\delta Q_{rev} = T \cdot ds$$

La grandeur intensive associée à la chaleur est la température, alors que la grandeur extensive est l'entropie.

Et pour une transformation irréversible :

$$dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

$$\Rightarrow \delta Q_{irr} < T \cdot ds$$

$$\Rightarrow \delta Q_{irr} < \delta Q_{rev}$$

On constate que la quantité de chaleur réversible est une limite et c'est ce que nous pouvons calculer et prévoir.

- Si au cours d'une transformation quelconque durant laquelle le système reçoit une quantité de chaleur δQ_{irr} , il peut au maximum recevoir la quantité de chaleur réversible.

$$0 < \delta Q_{irr} < \delta Q_{rév}$$

- Si lors d'une transformation quelconque durant laquelle le système fournit de la chaleur au milieu extérieur, il peut au minimum fournir la quantité de chaleur réversible.

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rév} < 0$$

II. Applications du second principe

1. Définition d'une source de chaleur

Une source thermique est un milieu extérieur avec une capacité calorifique très grande devant celle du système étudié, et qui possède une température uniforme dans l'espace et constante dans le temps.

2. Système échangeant de la chaleur avec une seule source thermique

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'un cycle est nulle, de même pour l'énergie interne. Pour un système échangeant une quantité de chaleur non nulle Q au cours d'un cycle, avec une seule source thermique à la température T , le premier et le deuxième principe donnent respectivement :

$$W + Q = 0$$

Et

$$\frac{Q}{T} < 0$$

On déduit que $Q < 0$ et par conséquent $W > 0$. Donc un système thermodynamique subissant une transformation cyclique, et n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source thermique, ne peut pas produire de travail : il ne peut qu'en recevoir du milieu extérieur (c'est ce qui se passe dans un compresseur). En d'autres termes, un tel système ne peut pas se comporter comme un moteur.

3. Système échangeant de la chaleur avec deux sources thermiques

Supposons à présent un système mis successivement en contact avec deux sources de chaleur, de températures T_1 et T_2 . (avec, par exemple, $T_1 > T_2$). Le système échange une quantité de chaleur Q_1 avec la source à la température T_1 , et Q_2 avec la source à la température T_2 au cours d'un cycle de transformations irréversible.

Le premier et le deuxième principe donnent respectivement :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

Et

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

➤ 1^{er} cas : $Q_1 > 0$ et $Q_2 > 0$

La transformation est impossible d'après le deuxième principe.

➤ 2^{ème} cas : $Q_1 < 0$ et $Q_2 < 0$

La transformation est possible d'après le deuxième principe ; le premier principe impose alors :

$$W > 0$$

Le système ne peut que recevoir du travail, comme dans le cas d'un échange de chaleur avec une seule source de chaleur.

➤ 3^{ème} cas : $Q_1 < 0$ et $Q_2 > 0$

Le système prend de la chaleur à la source froide, et en donne à la source chaude. Et puisque $T_1 > T_2$, on montre sans difficulté que le deuxième principe impose :

$$-Q_1 > Q_2$$

Et d'après le premier principe, on a :

$$W = -Q_1 - Q_2 > 0$$

On obtient une fois de plus un travail positif ; mais ce cas est plus intéressant : c'est celui de la machine frigorifique (ou pompe à chaleur). Donc le deuxième principe nous dit qu'il est possible de transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude, à condition de fournir un travail au système ($W > 0$).

➤ 4^{ème} cas : $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$

Ici, le travail peut être indifféremment positif ou négatif. Le cas du travail négatif est celui du moteur thermique, qui reçoit de la chaleur de la source chaude (combustion des gaz), convertit une partie de cette chaleur en travail mécanique, et cède le reste à la source froide (l'environnement à la température ambiante). Il s'agit d'un résultat extrêmement important qui illustre l'*énoncé de Carnot* :

« Pour qu'un système produit du travail, il est nécessaire qu'il soit en contact au minimum avec deux sources de chaleur ».

III. Variation d'entropie au cours d'une transformation réversible

1. Fluide quelconque

D'après le second principe, la quantité de chaleur reçue par un système simple lors d'une transformation réversible, peut être notée :

$$T \cdot ds = \delta Q_{rév}$$

Et d'après les résultats du premier principe, on a :

$$\delta Q_{rév} = C_V \cdot dT + L \cdot dV$$

Et

$$\delta Q_{rév} = C_P \cdot dT + h \cdot dP$$

Donc l'entropie d'un système simple peut donc s'exprimer des deux façons suivantes, selon que l'on a fait le choix des variables d'état T et V ou T et P :

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT + \frac{L}{T} \cdot dV$$

Ou

$$dS = \frac{C_P}{T} \cdot dT + \frac{h}{T} \cdot dP$$

Ces relations ont été établies en supposant une transformation réversible. Ceci n'est pas restrictif puisque, l'entropie étant une fonction d'état, on est libre, pour calculer une variation d'entropie, d'imaginer n'importe quelle transformation « chemin » (et pourquoi pas réversible) entre un état initial et un état final donnés.

A partir de ces deux formes de dS , on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{L}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{h}{T}$$

2. Corps incompressible

Les corps incompressibles sont des corps pour lesquels le volume ne varie pas sous l'effet de la température ou de la pression, en général il s'agit des solides ou des liquides, dans ce cas $dV=0$ et par conséquent l'expression de l'entropie se simplifie à :

$$dS = \frac{C}{T} \cdot dT$$

Avec :

$$C = C_P = C_V$$

3. Gaz parfait

Pour un gaz parfait on a :

$$L = P \quad \text{et} \quad h = -V$$

Donc l'expression de dS en fonction de T et V devient :

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT + \frac{P}{T} \cdot dV$$

Or pour un gaz parfait :

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

Ce qui donne :

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

L'intégration de cette dernière expression entre deux états 1 et 2 donne :

$$\int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} \cdot dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} \cdot dV$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

De même l'expression de dS en fonction de T et V devient :

$$dS = \frac{C_P}{T} \cdot dT - \frac{V}{T} \cdot dP$$

Or pour un gaz parfait :

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$$

Ce qui donne :

$$dS = \frac{C_P}{T} \cdot dT - \frac{nR}{P} \cdot dP$$

L'intégration de cette dernière expression entre deux état 1 et 2 donne :

$$\int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} \cdot dT - \int_{P_1}^{P_2} \frac{nR}{P} \cdot dP$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_P \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

4. Transformation réversible

Une transformation adiabatique réversible vérifie les conditions suivantes :

$S_{tr} = 0$ car elle est adiabatique ;

$S_{pr} = 0$ car elle est réversible.

On déduit directement du deuxième principe que ce type de transformation vérifie :

$$dS=0$$

Une transformation adiabatique réversible s'effectuant à entropie constante, on dit qu'elle est isentropique. Il est important de noter que cette constatation est très générale, puisque nous n'avons fait aucune hypothèse spécifique pour l'établir.

Remarque :

Il ne suffit pas que l'entropie finale du système soit égale à son entropie initiale pour que la transformation soit qualifiée d'isentropique. Il faut que l'entropie du système demeure constante tout au long de la transformation.

IV. Fonctions thermodynamiques

1. Équation fondamentale de Gibbs

L'entropie, variable d'état ou fonction d'état, permet d'exprimer la variation d'énergie interne d'un système d'une autre façon que celle vue précédemment.

En effet, pour une transformation réversible, le premier principe permet d'écrire :

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$$

Et le deuxième principe donne :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

Ce qui donne :

$dU = TdS - PdV$

L'énergie interne d'un système peut s'exprimer en fonction des variables S et V : $U=U(S, V)$. C'est l'équation fondamentale de Gibbs.

Conséquence :

A partir de l'équation fondamentale de Gibbs, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

Et

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Et puisque U est une fonction d'état donc dU est une différentielle totale exacte, on a :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

Cette dernière relation est appelée *relation de Maxwell* liée à l'énergie interne

D'autre part pour une transformation quelconque (réversible ou non) :

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

Ce qui donne :

$$\delta Q \leq TdS$$

Et d'après le premier principe :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ \Rightarrow \delta Q &= dU - \delta W \end{aligned}$$

Le remplacement de ceci dans la relation du second principe donne :

$$\Rightarrow dU - \delta W \leq TdS$$

$$\Rightarrow \delta W \geq dU - TdS$$

Si la transformation est isotherme, on peut écrire :

$$\Rightarrow \delta W \geq d(U - TS)_T$$

On pose :

$$A = U - TS$$

A : s'appelle **l'énergie libre**, c'est une fonction d'état.

Donc on peut écrire :

$$\Rightarrow \delta W \geq dA_T$$

En plus si la transformation est aussi isochore :

$$\delta W = 0$$

Ce qui donne :

$$dA_{T,V} \leq 0$$

Donc une évolution à température et à volume constants n'est possible que si l'énergie libre du système diminue

2. Transformations de Legendre.

On peut effectuer la même démarche avec l'enthalpie. Pour une transformation réversible, on a :

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ dH &= dU + PdV + VdP \end{aligned}$$

D'après l'équation fondamentale de Gibbs :

$$dU = TdS - PdV$$

Ce qui donne :

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP$$

Dans cette relation, l'enthalpie est exprimée en fonction des variables d'état S et P : l'équation fondamentale s'écrit à présent : $H = H(S, P)$. On obtient de la même façon que précédemment les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

Et

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

Et puisque H est une fonction d'état donc dH est une différentielle totale exacte, on a :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

Cette dernière relation est appelée *relation de Maxwell* liée à l'enthalpie.

Si le système évolue à **température** et **pression** constantes, et en équilibre de pression avec l'extérieur, alors :

$$\delta W = -PdV$$

Or :

$$\Rightarrow \delta W \geq dU - TdS$$

Donc :

$$-PdV \geq dU - TdS$$

$$\Rightarrow dU + PdV - TdS \leq 0$$

$$\Rightarrow dH - TdS \leq 0$$

$$\Rightarrow dG_{T,P} \leq 0$$

Avec

$$G = H - TS$$

G : s'appelle l'**enthalpie libre**, c'est une fonction d'état :
Donc on peut écrire :

Donc une évolution à température et à pression constantes n'est possible que si l'enthalpie libre du système diminue.

./.

Chapitre 5 : Application : Machines frigorifiques

Introduction

Les Machines frigorifiques sont des machines qui consiste à produire et maintenir une température inférieure à la température ambiante à travers la mise en œuvre d'une séries d'échange de chaleur et de travail entre un fluide et des sources de chaleurs et/ou des équipements qui sert à comprimer ou à détendre le fluide. Donc tout procédé qui mis en place des transformations endothermiques permet de produire du froid, telle que :

- fusion d'un solide,
- sublimation d'un solide
- vaporisation d'un liquide
- détente d'un gaz

Si l'on désire une production continue de froid, il est nécessaire de réaliser un cycle, c'est-à-dire de combiner un phénomène exothermique à un phénomène endothermique. Les machines frigorifiques seront donc au moins bithermes.

I. Cycle frigorifique : Cas du cycle de Carnot

1. Définition :

Un cycle est une suite de transformations d'un système fermé tel que l'état initial et l'état final sont identiques. Pour réaliser ce cycle il faut au minimum mettre le système en contact avec deux sources de chaleur.

L'exemple le plus simple d'un cycle thermodynamique est le cycle de Carnot qui est composé de deux transformations isothermes et de deux transformations adiabatiques.

Ce cycle est représenté dans un diagramme $T=f(S)$ comme suit :

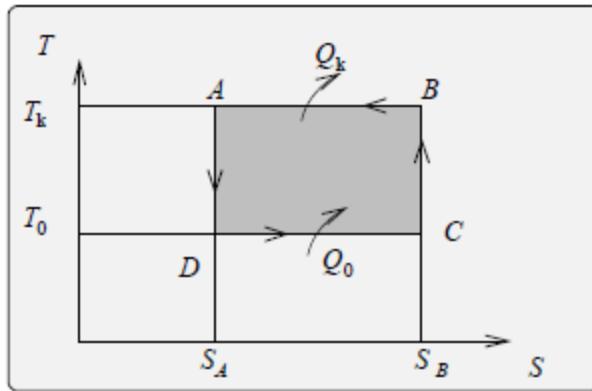


Figure 15 : Représentation du cycle de Carnot dans un diagramme T-S

L'application du premier principe sur tout le cycle donne :

$$\begin{aligned} W + Q_k + Q_0 &= 0 \\ \Rightarrow W &= -(Q_k + Q_0) \end{aligned}$$

Et le deuxième principe permet d'écrire :

$$\begin{aligned} Q_k &= T_k(S_A - S_B) \\ Q_0 &= T_0(S_C - S_D) \end{aligned}$$

Or :

$$S_A = S_D \quad \text{et} \quad S_C = S_B$$

Donc :

$$W = -(T_k(S_A - S_B) + T_0(S_C - S_D))$$

$$\Rightarrow W = -(T_k(S_A - S_B) + T_0(S_B - S_A))$$

$$\Rightarrow W = -(S_B - S_A)(T_0 - T_k)$$

Or $S_A < S_B$ et $T_0 < T_k$ donc : $W > 0$

Ce qui implique qu'au cours d'un cycle, le système reçoit le travail W , prend la chaleur Q_0 de la source froide et céde la quantité de chaleur Q_k à la source chaude.

2. Caractéristiques d'un cycle frigorifique

Comme nous avons vu au paragraphe précédent, un cycle frigorifique consiste à utiliser un travail W pour prendre une quantité de chaleur Q_0 de la source froide et céder une quantité de chaleur Q_k à la source chaude.

Donc pour la source froide on la caractérise par :

Q_0 : Chaleur absorbée par le fluide au cours d'un cycle.

q_{0m} : Chaleur absorbée par kg de fluide.

q_{0v} : Chaleur absorbée par m³ de fluide.

Alors pour la source chaude :

Q_k : Chaleur cédée par le fluide au cours d'un cycle.

q_{km} : Chaleur cédée par kg de fluide.

q_{kv} : Chaleur cédée par m³ de fluide.

Si m est la masse de fluide qui traverse le système au cours d'un cycle et v_a le volume massique du fluide à l'aspiration, on définit :

- *La production frigorifique massique (Chaleur absorbée par kg de fluide) :*

$$q_{0m} = \frac{Q_0}{m}$$

- *La production frigorifique volumique (Chaleur absorbée par m³ de fluide) :*

$$q_{0v} = \frac{q_{0m}}{v_a}$$

- *La puissance frigorifique :*

$$\Phi_0 = \frac{Q_0}{\tau}$$

Avec τ la durée d'un cycle :

- *La production calorifique massique (Chaleur absorbée par kg de fluide) :*

$$q_{km} = \left| \frac{Q_k}{m} \right|$$

- *La production calorifique volumique (Chaleur absorbée par m³ de fluide) :*

$$q_{kv} = \frac{q_{km}}{v_a}$$

- La puissance calorifique :

$$\Phi_k = \left| \frac{Q_k}{\tau} \right|$$

- Le travail massique (travail absorbé par kg de fluide)

$$w_m = \frac{W}{m}$$

- Le travail volumique (travail absorbé par m³ de fluide)

$$w_V = \frac{w_m}{v_a}$$

- Puissance mécanique :

$$P = \frac{W}{\tau}$$

Remarque :

Dans le cas d'un fonctionnement en continu, la masse m sera remplacée par le débit massique q_m et dans ce cas on aura :

$$\Phi_0 = \frac{Q_0}{\tau} = \frac{Q_0 \times m}{\tau \times m} = q_m \cdot q_{0m}$$

$$\Phi_k = \left| \frac{Q_k}{\tau} \right| = \left| \frac{Q_k \times m}{\tau \times m} \right| = q_m \cdot q_{km}$$

3. Coefficient de performance

Pour une machine frigorifique, la quantité importante est le rapport entre la chaleur prélevée à la source froide (Q_0) et le travail nécessaire à cette opération. On définit alors le coefficient de performance frigorifique :

$$\epsilon = \frac{Q_0}{W} = - \frac{Q_0}{Q_k + Q_0}$$

On peut aussi montrer que :

$$\epsilon = \frac{q_{0m}}{w_m} = \frac{q_{0V}}{w_V} = \frac{\Phi_0}{P}$$

4. Rendement du cycle

En pratique il apparaît toujours des phénomènes irréversibles. Le travail W_{irr} nécessaire pour réaliser l'effet frigorifique Q_0 est toujours supérieur au travail calculé théoriquement :

$$W_{irr} > W_{rév}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{W_{irr}} < \frac{1}{W_{rév}}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_0}{W_{irr}} < \frac{Q_0}{W_{rév}}$$

$$\Rightarrow \epsilon_{irr} < \epsilon_{rév}$$

Le rendement d'un cycle est défini comme étant le rapport du coefficient de performance de la transformation réelle par rapport à celui de la transformation réversible.

$$\eta = \frac{\epsilon_{irr}}{\epsilon_{rev}}$$

II. Diagrammes frigorifiques

L'étude des cycles frigorifiques passe par l'utilisation des diagrammes qui résume les relations entre les différentes variables dans les domaines liquides et vapeur. Parmi les plus utilisée il y'a :

- Le diagramme température-entropie $T=f(S)$ ou $T-S$
- Le diagramme pression-enthalpie $P=f(H)$ ou $T-H$

1. Propriétés du diagramme T-S

Le diagramme $T-S$ représente la courbe de la température en fonction de l'entropie, cette courbe délimite la zone liquide, la zone vapeur et la zone du mélange liquide-vapeur.

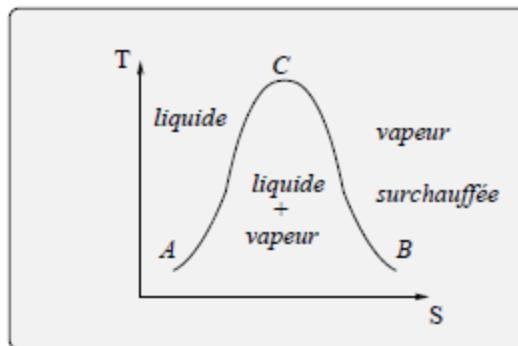


Figure 16 : Diagramme T-S d'un mélange liquide-vapeur

Sur ce diagramme on a :

- Les transformations isothermes sont sur des droites horizontales.

$$T = C^{te}$$

- Les transformations adiabatiques réversibles sont sur des droites verticales.

Pour une transformation adiabatique :

$$\delta Q = 0$$

Et d'après le second principe pour une transformation réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad dS = 0 \quad \Rightarrow \quad S = C^{te}$$

- Les transformations adiabatiques irréversibles sont des courbes inclinées vers des valeurs croissantes de S.

Pour une transformation adiabatique :

$$\delta Q = 0$$

Et d'après le second principe pour une transformation irréversible :

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad dS > 0$$

L'aire sous la courbe représente la chaleur échangée. Pour un cycle réversible, l'aire du cycle représente la quantité de chaleur totale absorbée par le système. En vertu du premier principe, cette aire représente également le travail produit.

2. Diagramme enthalpique

a- Définition

Le diagramme enthalpique c'est un diagramme qui donne la limitation des zones liquide et vapeur à travers la courbe qui représente la pression en fonction de l'enthalpie.

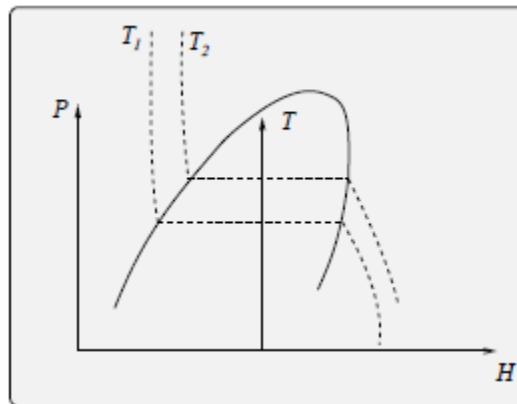


Figure 17 : Diagramme enthalpique

Sur ce diagramme on peut distinguer une zone bi-phrasique liquide-vapeur sous une cloche, une zone liquide à gauche de la courbe et une zone liquide à droite de la courbe.

b- Propriétés

Le diagramme enthalpique se caractérise par une courbe de saturation qui possède généralement la forme d'une cloche déformée. Cette courbe délimite toujours les zones liquide, liquide+vapeur et vapeur.

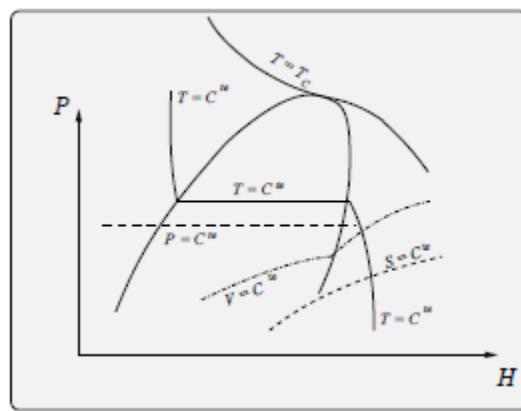


Figure 18 : Diagramme enthalpique et les différentes transformations

Les transformations isobares sont sur des droites horizontales alors que les transformations isoenthalpiques sont sur des verticales.

Les courbes isothermes sont pratiquement verticales dans la zone liquide, horizontales dans la zone de saturation (zone bi-phrasique), puis descendantes dans la zone vapeur.

Les courbes isochores sont croissantes avec parfois un point de réfraction sur la courbe de saturation.

Remarque :

Les fluides frigorigènes sont toujours utilisés loin du point critique, et au voisinage de la courbe de saturation.

III. Machines à compression mécanique simple

1. Principe

Les machines frigorifiques à compression mécanique simple sont les plus répandues, leur principe se résume comme suit :

- Le fluide frigorigène se vaporise à la température T_0 et à la pression P_0 en prélevant la quantité de chaleur q_{0m} ou Q_0 selon les unités.
- La vapeur est compressée et refoulée la pression P_k .
- Dans un deuxième échangeur la vapeur est condensée à la pression P_k et à la température T_k constantes, en rejetant la chaleur q_{km} ou Q_k selon les unités.
- Le liquide est détendu de la pression P_k à la pression P_0 .

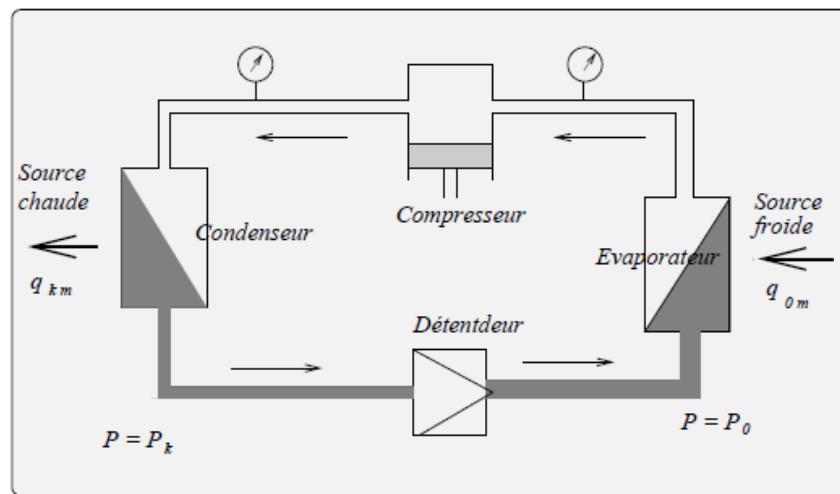


Figure 19 : Machine frigorifique à compression mécanique simple

2. Représentation du cycle frigorifique théorique

Le cycle frigorifique à compression mécanique simple est composé des transformations suivantes :

- une compression adiabatique,
- une condensation isobare,
- une détente isenthalpique,
- une vaporisation isobare.

Ce cycle est représenté dans le diagramme de Clapeyron ($P-v$) comme suit :

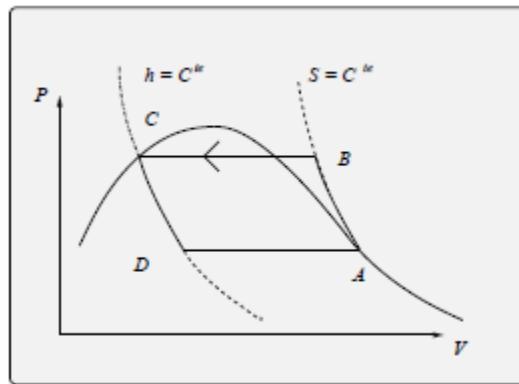


Figure 20 : Cycle théorique dans le diagramme Clapeyron

Ou encore dans les diagrammes ($T-S$) ou ($P-H$)

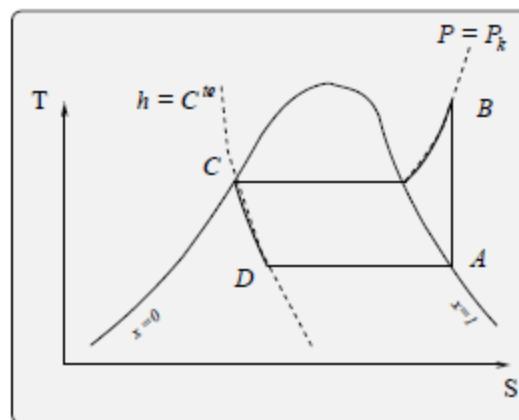


Figure 21 : Cycle théorique dans le diagramme T-S

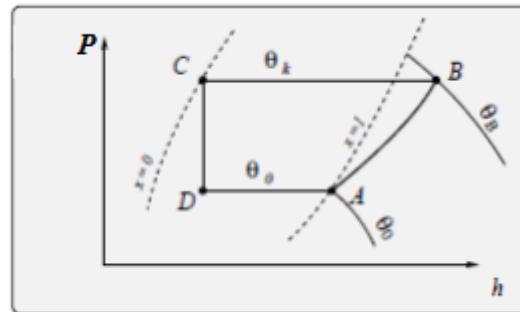


Figure 22 : Cycle théorique dans le diagramme P-H

IV. Machines à compression étagée

1. Principe

Lorsque la température du milieu à refroidir devient très basse, la pression d'évaporation est faible. Le rapport de compression (Pression à la sortie du compresseur par rapport à celle à l'entrée) prend alors des valeurs élevées ce qui conduit à un rendement énergétique faible et une température en fin de compression élevée.

On peut contourner ces inconvénients en scindant la compression en plusieurs phases, comportant un refroidissement entre les phases. Leur principe se résume comme suit pour une machine à compression bi-étageée :

- La vapeur surchauffée est compressée dans le compresseur « basse pression ».
- La vapeur est refroidie à pression constante.
- La vapeur surchauffée est compressée dans le compresseur « haute pression ».
- Le cycle se poursuit normalement.

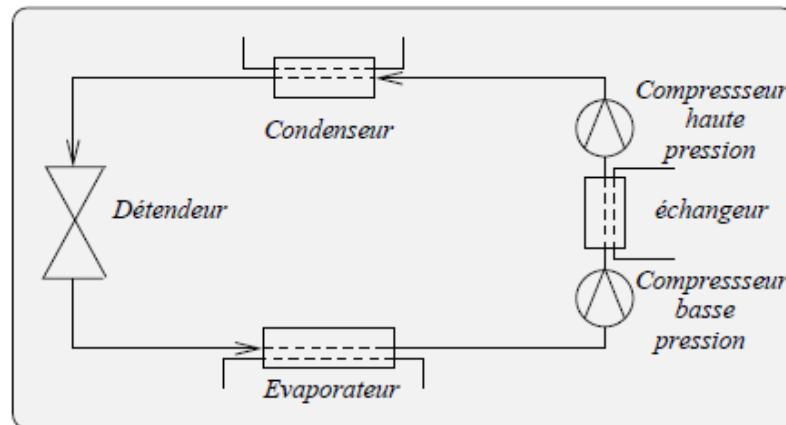


Figure 23 : Schéma de principe d'une machine à compression bi-étageée

2. Cycle dans le diagramme entropique

La représentation du cycle bi-étageé sur un diagramme T-S est donnée par la figure ci-dessous.

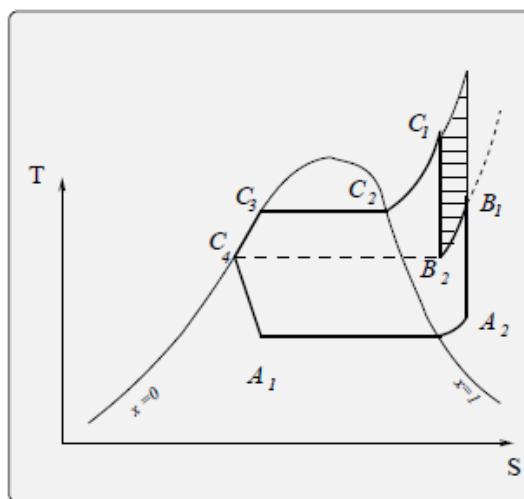


Figure 24 : Représentation d'un cycle bi-étage dans le diagramme T-S

Sur cette figure on peut distinguer les étapes suivantes :

- A_2B_1 : compression adiabatique basse pression
- B_1B_2 : refroidissement isobare
- B_2C_1 : compression adiabatique haute pression
- C_1C_2 : désurchauffe isobare
- C_2C_3 : condensation isobare
- C_3C_4 : sous-refroidissement isobare

- C₄A₁ : détente isenthalpique
- A₁A₂ : évaporation isobare

3. Cycle dans le diagramme $P-h$

Le cycle d'une machine frigorifique à compression multi-étages peut aussi être représenté dans le diagramme $P-H$ comme suit pour une machine bi-étageée. Les évolutions entre deux points sur ce diagramme ont les mêmes significations que dans le paragraphe précédent.

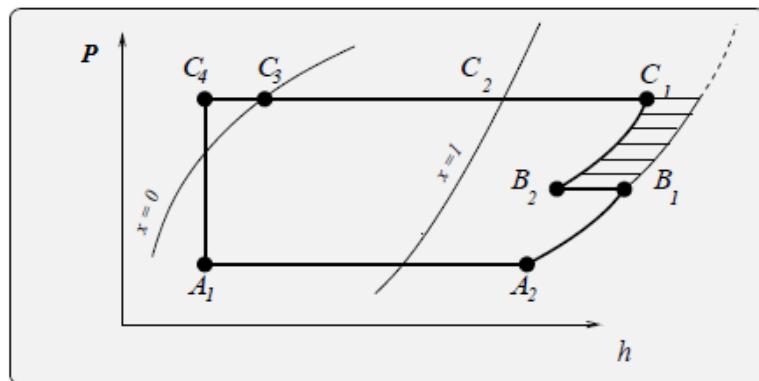


Figure 25 : Représentation d'un cycle bi-étage dans le diagramme T-S

./.

Chapitre 6 : L'air humide

I. Propriétés physiques de l'air

1. Généralités

L'air ambiant d'un local, quel qu'il soit, contient une certaine quantité d'eau, présente sous forme de vapeur ; on a par conséquent affaire à un mélange binaire d'air sec et de vapeur d'eau.

$$\text{Air humide} = \text{air sec} + \text{vapeur d'eau}$$

Dans un bâtiment, cette quantité de vapeur est variable suivant les pièces et leur occupation.

On peut d'ailleurs la caractériser de diverses manières :

- Soit par l'humidité spécifique.
- Soit par le degré hygrométrique de l'air (Humidité relative).
- Soit par la pression partielle de la vapeur contenu dans l'air d'un local.

2. Les températures caractéristiques de l'air humide:

a- La température sèche de l'air

C'est la température indiquée par un thermomètre ordinaire à l'abri du rayonnement solaire (quelquefois appelée température du bulbe sec). Elle est notée T_s .

Elle est indiquée à l'aide d'un thermomètre à mercure ou à alcool en mesurant la dilatation du corps en fonction de T .

b- La température humide de l'air

C'est la température indiquée par un thermomètre dont le bulbe est entouré d'une mèche mouillée, balayé par l'air en mouvement et protégée du rayonnement. A la surface du thermomètre à bulbe humide, l'eau se vaporise. La température humide T_h dépend de la température sèche de l'air et de l'humidité comprise dans cet air.

L'ensemble thermomètre sec plus thermomètre humide est appelé psychromètre.

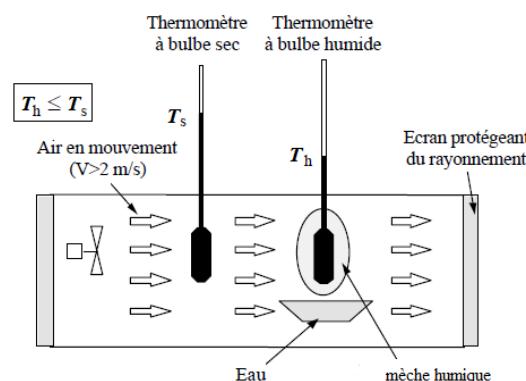


Figure 26 : Schéma d'un psychromètre

c- La température de rosée

On définit la température de rosée T_r , la température à partir de laquelle, la vapeur d'eau, contenue dans un air humide que l'on refroidit à pression constante, commence à se condenser (apparition de gouttelettes d'eau).

Exemple: condensation à la surface d'une vitre

Si la température de surface de la vitre est inférieure à la température de rosée de l'air (humide) T_r , alors il y a condensation de la vapeur d'eau, présente dans l'air humide, sur la vitre.

Notons que cette température de rosée T_r dépend uniquement de la teneur en eau de l'air du local considéré.

3. L'humidité spécifique

L'humidité spécifique notée Y se définit comme étant le rapport de la masse de vapeur d'eau par rapport à la masse d'air sec :

$$Y = \frac{m(\text{vapeur d'eau})}{m(\text{air sec})}$$

Or les quantités de vapeur contenues dans l'air humide sont faibles d'où l'unité souvent utilisée: [g/kgas] (gramme d'eau par kilogramme d'air sec).

4. Le degré hygrométrique

Le degré hygrométrique notée φ de l'air d'un local est également appelé humidité relative. Elle est définie comme étant le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau P_{H_2O} et la pression de saturation de la vapeur d'eau $P_{H_2O}^{Sat}$, exprimée sous forme de pourcentage.

$$\varphi = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{Sat}} \times 100$$

5. L'enthalpie spécifique de l'air humide

L'enthalpie spécifique, notée h_S , représente la quantité de chaleur (sensible + latente) contenue dans un air humide dont la masse d'air sec est de 1kg. En d'autre terme c'est l'enthalpie totale d'une masse d'air humide rapportée à la masse d'air sec présent dans l'air humide considéré.

6. Le volume spécifique

Le volume spécifique, noté v_S , représente le volume occupé (à la pression atmosphérique) par l'air humide dont la masse d'air sec est égale à 1kg.

Il est défini par la relation :

$$v_S = \frac{V_{\text{air humide}}}{m_{\text{air sec}}}$$

II. Le diagramme de l'air humide

1. Présentation

Le diagramme de l'air humide, également appelé diagramme psychrométrique est utilisé pour calculer ou représenter les évolutions d'un air humide.

Les diagrammes de l'air humide sont généralement établis pour une pression atmosphérique normale de 101325 Pa et pour des températures entre -20°C à 50°C.

Il existe plusieurs types de diagramme, les plus utilisés sont ceux comportant :

- En abscisse : les températures.
- En ordonnée : les humidités spécifiques.

Voir figure ci-dessous

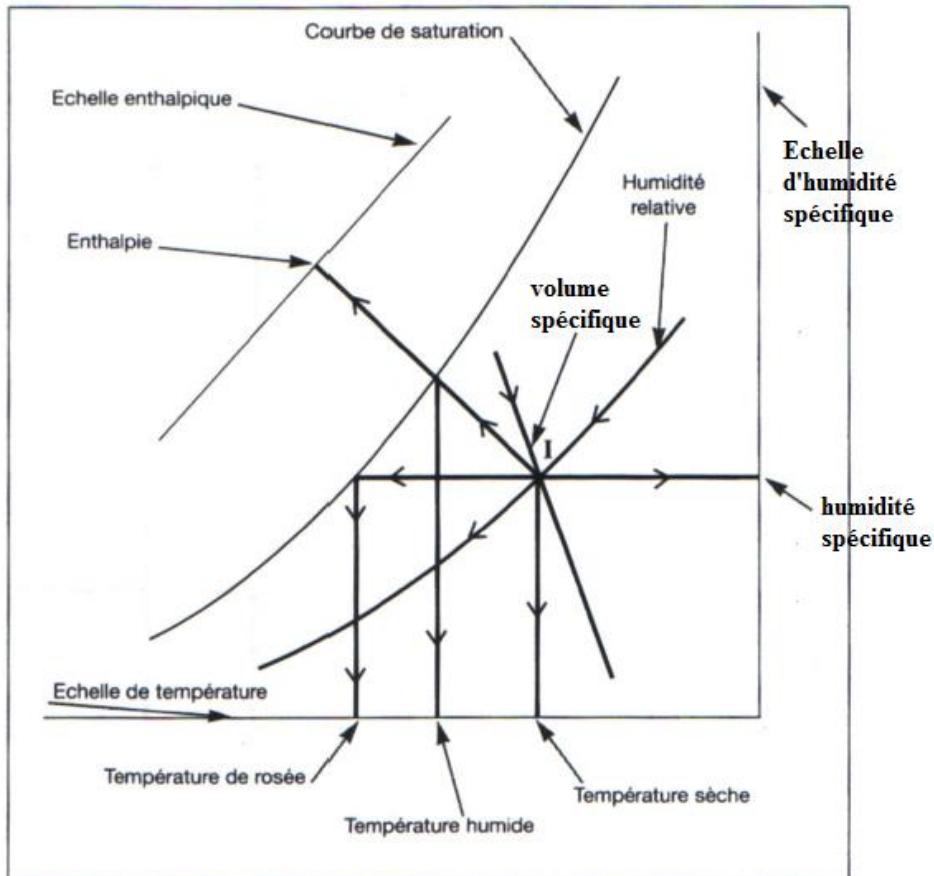


Figure 27 : Représentation du diagramme d'air humide

2. Détermination des caractéristiques d'un air humide

Chaque point du diagramme représente un état de l'air humide considéré dont les 7 grandeurs caractéristiques sont :

- Température
- Humidité spécifique
- Humidité relative
- Enthalpie spécifique
- Température de rosée
- Température humide
- Volume spécifique

il suffit de deux de ces grandeurs pour retrouver les 5 autres grâce au diagramme de l'air humide et ce au moyen d'une simple lecture; c'est la simplicité de ce diagramme qui lui vaut une utilisation quasi systématique par rapport aux calculs. (**Voir TD**).

./.