



Université Sultan Moulay Slimane
Faculté Polydisciplinaire
Béni Mellal



Module : **THERMODYNAMIQUE I**

Licence d'étude fondamentale
Filières : (SMPC) et (SMIA)

Année universitaire 2020 - 2021

Pr. Ismail ARROUB

1

Chapitre 1 : GENERALITES SUR LES SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES

2

Introduction

L'objet de la thermodynamique est de décrire l'aspect macroscopique en s'intéressant aux propriétés de la matière ou du système à l'échelle globale ou macroscopique en utilisant des variables d'état dites variables d'état macroscopiques telles que la pression, le volume, la température, la masse, la vitesse etc. La Thermodynamique Classique n'a besoin d'aucune hypothèse sur la structure atomique de la matière. Elle décrit uniquement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système et ne cherche pas à élucider les mécanismes des transformations. Le chemin suivi par ces transformations du système peut jouer un rôle (notion de réversibilité ou irréversibilité des transformations).

3

DESCRIPTION D'UN SYSTÈME

1.1. Système et milieu extérieur

Un système est une partie de l'univers limitée par une surface fermée et comprenant un grand nombre de particules. Cette surface peut être imaginaire (fictive) ou réelle (matérielle). Le milieu extérieur (M.E.) est la partie de l'univers qui n'appartient pas au système.



1.2. Système isolé, ouvert, fermé

Le système et le milieu extérieur peuvent échanger de la matière ou de l'énergie sous forme de travail (énergie mécanique) ou de chaleur (énergie thermique) :

- Un système isolé ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.
- Un système fermé peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.

4

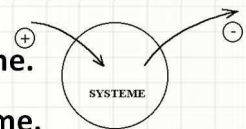
- Un système ouvert peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur (compresseur à gaz : le gaz entre en état froid et à basse pression et sort en état chaud et à haute pression).

Exemples :

- L'univers est un système isolé.
- Les êtres vivants sont des systèmes ouverts.
- Le gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston est un système fermé.

1.3. Conventions de signe

- ⇒ On compte positivement (+) tout ce qui est reçu par le système.
- ⇒ On compte négativement (-) tout ce qui est cédé par le système.



5

1.4. Variables d'état, équation d'état, fonctions d'état

1.4.1. Variables d'état

Les variables d'état sont les variables qui définissent, à un instant donné, l'état macroscopique d'un système. La masse, le volume, la pression, la température, la charge électrique, la concentration, la masse volumique ..., sont des variables d'état. Le choix de ces variables est fonction du problème étudié.

1.4.2. Équations d'état

Certaines variables d'état peuvent être liées entre elles par une relation appelée équation d'état. Le système est alors défini par l'ensemble des variables d'états indépendantes.

6

Exemples :

➔ l'équation d'état d'un gaz parfait : $PV = n RT$

➔ la force de rappel d'un ressort linéaire de raideur k : $F = k x$

1.4.3. Fonctions d'état

Une fonction d'état est une fonction d'une ou plusieurs variables d'état indépendantes. L'énergie, l'enthalpie, l'entropie sont des fonctions d'état.

Mathématiquement, les fonctions d'état ont les mêmes propriétés que les variables d'état : le volume d'un gaz est une fonction de la pression et de la température : $V = V(P, T)$. De même, on peut écrire : $T = T(P, V)$ et $P = P(V, T)$.

$V = V(P, T)$, $T = T(P, V)$ et $P = P(V, T)$ sont des fonctions d'état.

7

RAPPEL MATHEMATIQUE

Différentielle totale du 1^{er} ordre

On appelle différentielle totale du 1^{er} ordre d'une fonction, f , l'expression :

$$df(x, y) = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy \quad (f \text{ dépend de 2 variables } x \text{ et } y)$$

$$df(x, y, z) = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x,z} dy + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{x,y} dz \quad (f \text{ dépend de 3 variables } x, y \text{ et } z)$$

$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y$: est la dérivée partielle de la fonction, f , par rapport à la variable x ; y étant maintenu constant au cours de la dérivation.

8

Exemple :

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

$$f'_x = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y = \sin(y) - 2xy$$

et

$$f'_y = \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x = x \cos(y) - x^2$$

9

Théorème de Schwarz : Pour une fonction de classe C^2 (deux fois continûment dérivable), on a :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \quad (i, j \in \{1, \dots, N\}).$$

Forme différentielle

On appelle forme différentielle à 2 variables x et y , une expression de la forme:

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

où P et Q sont des fonctions des variables x et y .

La forme différentielle est dite totale ou exacte, s'il existe une application f dont la différentielle totale est :

$$df = \delta\omega(x, y) = P(x, y) dx + Q(x, y) dy$$

10

Cette différentielle totale, $\delta\omega$, est une forme différentielle particulière où les fonctions P et Q sont reliées aux dérivées partielles de la fonction $f(x, y)$ par :

$$P(x, y) = \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_y \quad \text{et} \quad Q(x, y) = \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_x \quad (*)$$

Car : df différentielle totale

$$\Rightarrow df = \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_x dy = P(x, y) dx + Q(x, y) dy$$

et par identification on déduit aisément l'équation (*)

11

L'application du théorème de **Schwarz** entre les dérivées "croisées" de "f" conduit dans le cas de la différentielle exacte à la relation entre les fonctions P et Q :

$$Q: \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \Leftrightarrow \left. \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial Q(x, y)}{\partial x} \right|_y \Leftrightarrow P'_y = Q'_x$$

Cette condition est nécessaire et suffisante pour qu'une forme différentielle soit une différentielle *totale exacte*.

Dans le cas d'une fonction de 3 variables $f(x, y, z)$, la différentielle totale s'exprime par : $df = P(x, y, z) dx + Q(x, y, z) dy + R(x, y, z) dz$. L'application du théorème de Schwarz conduit aux relations suivantes: $P'_y = Q'_x$; $Q'_z = R'_y$; $P'_z = R'_x$.

12

Exemple :

Dans le cas d'un gaz parfait, l'équation d'état s'écrit sous la forme : $PV = nRT$. On peut écrire : $P(V, T) = nRT/V$

$$dP = \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V dT = -\frac{nRT}{V^2} dV + \frac{nR}{V} dT$$

Vérifions que " dP " est une différentielle totale exacte :

$$\left. \frac{\partial \left[-\frac{nRT}{V^2} \right]}{\partial T} \right|_V = -\frac{nR}{V^2} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \left[\frac{nR}{V} \right]}{\partial V} \right|_T = -\frac{nR}{V^2}$$

" dP " est alors une différentielle totale exacte.

13

Facteur intégrant

On appelle facteur intégrant de la forme différentielle $\delta\omega(x, y)$, la fonction $\lambda(x, y)$ telle que $\lambda \times \delta\omega(x, y)$ soit une différentielle exacte :

$\lambda(x, y) \times \delta\omega(x, y) = dF(x, y)$; avec $dF(x, y)$ différentielle exacte

Relations générales

On peut imaginer " x " comme fonction dépendant de y et de z : $x = x(y, z)$.

$$dx = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z dy + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y dz$$

De même, y est considéré comme fonction d'état dépendant de x et de z :

$$dy = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z dx + \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x dz$$

14

En remplaçant "dy" par son expression dans la différentielle de "dx", on aura :

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} \bigg|_z \left[\frac{\partial y}{\partial x} \bigg|_z dx + \frac{\partial y}{\partial z} \bigg|_x dz \right] + \frac{\partial x}{\partial z} \bigg|_y dz \Rightarrow$$

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} \bigg|_z \frac{\partial y}{\partial x} \bigg|_z dx + \left[\frac{\partial x}{\partial y} \bigg|_z \frac{\partial y}{\partial z} \bigg|_x + \frac{\partial x}{\partial z} \bigg|_y \right] dz \quad (*)$$

Par identification dans l'équation (*), on obtient :

$$\frac{\partial x}{\partial y} \bigg|_z \frac{\partial y}{\partial x} \bigg|_z = 1 \quad (***) \quad \text{et} \quad \frac{\partial x}{\partial y} \bigg|_z \frac{\partial y}{\partial z} \bigg|_x + \frac{\partial x}{\partial z} \bigg|_y = 0 \quad (**)$$

15

On multiplie (**) par $\frac{\partial z}{\partial x} \bigg|_y$ et on utilise (***), on obtient :

$$\frac{\partial x}{\partial y} \bigg|_z \frac{\partial y}{\partial z} \bigg|_x \frac{\partial z}{\partial x} \bigg|_y = -1$$

1. 5. Coefficients thermoélastiques

Considérons un fluide quelconque dont l'équation d'état se met sous la forme générale : $f(P, V, T) = 0$. Pour un tel fluide, nous définirons trois sortes de coefficients (positifs) :

• **Coefficient de dilatation isobare :**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{en K}^{-1}$$

16

- **Coefficient d'augmentation de pression isochore :**

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{ en } K^{-1}$$

- **Coefficients de compressibilité isotherme:**

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

- **Coefficients de compressibilité isentropique:**

$$\chi_{S=\text{const}} = \chi_{Q=0}^{\text{+Transréversible}} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{Q=0+\text{Transréversible}} \text{ en } Pa^{-1}$$

17

N. B.: La connaissance de l'équation d'état permet de calculer ces coefficients.
On peut aussi les déterminer par voie graphique

D'autre part, de la relation générale :

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

on déduit que ces coefficients sont reliés par la formule: $\alpha = \chi_T \beta P$.

Démonstration : Prenons l'équation :

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

18

On multiplie les deux membres de cette égalité par :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}_{=1} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}_{=\alpha V} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}_{=1} \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}_{=\chi_T V} \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}_{=\beta P} = - \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}_{=\chi_T V} \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}_{=\beta P}$$

$$\Rightarrow \alpha = \chi_T \beta P$$

19

Exemple :

Dans le cas d'un gaz parfait, l'équation d'état s'écrit sous la forme : $P V = n R T$

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

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

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \frac{nRT}{P^2} = - \frac{PV}{PPV} = - \frac{1}{P}$$

On retrouve, pour ce gaz parfait, la relation : $\alpha = \chi_T \beta P$

Remarque

Réciproquement, la donnée de deux coefficients thermoélastiques permet la détermination de l'équation d'état du gaz considéré.

20

1. 6. Variables d'état extensives

Dans une phase, les variables d'état proportionnelles à la quantité de matière sont des variables extensives. La masse, le volume, la charge électrique sont des variables d'état extensives. Ce sont des grandeurs additives.

1.7. Variables d'état intensives

Dans une phase, les variables d'état qui ne sont pas proportionnelles à la quantité de matière sont des variables intensives. La température, la pression, la masse volumique sont des variables d'état intensives.

21

2. ÉTATS D'ÉQUILIBRE

2.1. États d'équilibre d'un système homogène

Un système homogène se trouve dans un état d'équilibre par rapport à un repère:

- s'il est immobile : sa vitesse d'ensemble par rapport au repère est nulle.
- si les variables d'état ne varient pas au cours du temps: état stationnaire.
- si les variables intensives ont la même valeur en tout point du système.

Remarques :

- Si la température est la même en chaque point et n'évolue pas au cours du temps, on a un équilibre thermique.
- Si la pression est la même en chaque point et n'évolue pas au cours du temps, on a un équilibre mécanique.

22

- Ces deux équilibres ne s'établissent pas à la même vitesse: l'équilibre mécanique est en général plus rapidement atteint que l'équilibre thermique.

2.2 États d'équilibre d'un système hétérogène

Un système hétérogène constitué de plusieurs sous-systèmes homogènes (espèces) est dans un état d'équilibre par rapport à un repère :

- si chaque sous-système est dans un état d'équilibre;
- s'il n'existe aucun échange de matière et d'énergie (mécanique ou thermique) entre les sous-systèmes.

(Principe zéro de la thermodynamique): Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux.

23

3. ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME

Si un système est écarté de sa position d'équilibre initiale, les variables d'état changent au cours du temps jusqu'à ce que le système parvienne à un nouvel état d'équilibre final : le système a subi donc une transformation ou (évolution).

3.1. Transformation adiabatique

La transformation d'un système est adiabatique si elle s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. On dit que le système est thermiquement isolé.

3.2. Transformation isobare

La transformation d'un système est isobare si elle s'effectue à pression constante.

24

3.3. Transformation isotherme

La transformation d'un système est isotherme si elle s'effectue à température constante. On ne confondra pas cette transformation avec une transformation monotherme où le système n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur qui impose l'égalité des températures, initiale et finale, du système.

3.4. Transformation isochore

La transformation d'un système est isochore si elle s'effectue à volume constant.

3.5. Transformation cyclique ou cycle

Une transformation est dite cyclique s'il y a retour à l'état initial à la fin de la transformation.

25

3.6. Transformation quasi-statique

On appelle transformation quasi-statique, une transformation faite de changements infinitésimaux assez lents pour que le système se trouve dans un état d'équilibre interne permanent. Les variables d'état du système sont à tout instant bien définies.

3.7. Transformation réversible

Une transformation est réversible si la transformation inverse passe par les mêmes états intermédiaires dans un ordre inverse. Une transformation quasi statique n'est pas nécessairement réversible : la traction sur un fil (allongement d'un fil) en dehors de la limite d'élasticité peut être réalisée de façon quasi-statique mais elle est irréversible.

26

3.8. Transformation réelle

Toute transformation non réversible est irréversible. Les transformations réelles sont irréversibles.

Quelques exemples

- Transfert de chaleur et de matière provoqué respectivement par des hétérogénéités (différences) de températures et de concentrations ;
- Frottements mécaniques, de viscosité ;
- Réactions chimiques,
- Effet Joule.

27

4. UNITÉS

<i>Grandeur</i>	<i>Nom</i>	<i>Symbole</i>
Masse	kilogramme	Kg
Volume	mètre cube (litre)	m^3 (ℓ)
Température	Kelvin	$K = 273.15 + \theta(^{\circ}C)$
Pression	pascal = N/m^2	Pa
Energie	Joule = $N.m$	J

On utilise également :

→ comme unité de pression :

1 bar = 10^5 Pa

1 atmosphère = 1atm = $1.01325 \cdot 10^5$ Pa

mm de Mercure : 1 atm = 760 mm Hg

→ comme unité d'énergie :

le kilowattheure (KWh) : $1KWh = 1(KJ/S) \times 3600 S = 3600 KJ$
(avec $W = J/S$).

la calorie = 1 cal = 4.18 J.

28

Chapitre 2 : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

29

1. LE PREMIER PRINCIPE : CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

1.1. Énergie interne, "U", énergie totale, "E".

Pour tout système, l'énergie totale, E , d'un système (*fonction d'état extensive*) se conserve en l'absence de forces extérieures et que, plus généralement, sa variation entre un état initial et un état final donnés est égale au travail des forces extérieures appliquées au système. Cette énergie totale est la somme de l'énergie cinétique macroscopique, E_c , de l'énergie potentielle extérieure, E_p , et de l'énergie interne, U .

$$E = E_c + E_p + U$$

E_c : est l'énergie cinétique macroscopique due au mouvement d'ensemble du système dans le repère d'étude.

E_p : est l'énergie potentielle provenant des forces extérieures: forces électromagnétiques, forces de pesanteur.

U : est l'énergie interne qui regroupe l'énergie cinétique microscopique, $E_{c,micro}$, des particules du système et leur énergie potentielle d'interaction $E_{p,int}$.

$$U = E_{c,micro} + E_{p,int}$$

La variation élémentaire de l'énergie totale s'écrit :

$$dE = dE_c + dE_p + dU.$$

30

1.2. Bilan énergétique

Pour un système fermé en l'absence de variation d'énergie cinétique macroscopique ($dE_c = 0$) et non soumis à des forces extérieures dérivant d'un potentiel ($dE_p = 0$), le bilan d'énergie s'écrit : $dE = dU = \delta W + \delta Q$

- δW et δQ (des formes différentielles) représentent respectivement le travail et la quantité de chaleur élémentaires échangés à travers la surface du système avec le milieu extérieur.
- dE et dU sont des différentielles exactes (la variation de E et U ne dépend que de l'état initial et de l'état final).
- Pour une transformation entre deux états d'équilibre, on a : $\Delta E = \Delta U = W + Q$
- Si on considère un cycle thermodynamique fermé (l'état initial coïncide avec l'état final) : $W + Q = 0$.

31

Dans ce cas, l'énergie se conserve. Elle ne peut ni être créée ni être détruite. Le premier principe n'est que l'expression du principe de la conservation de l'énergie. Ce résultat est appelé "principe de l'équivalence" (il y a équivalence entre la chaleur et le travail).

2. TRAVAIL

2.1. Travail élémentaire des forces extérieures

Le travail élémentaire des forces extérieures de contact sur un élément de surface du système lors du déplacement $d\vec{\ell}$ de cet élément s'écrit : $\delta W = d\vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{\ell}$

2.2. Travail élémentaire des forces de pression

Le travail des forces extérieures de pression lors du déplacement élémentaire $d\vec{\ell}$ d'un élément de paroi de surface dS est : $\delta W = d\vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{\ell} = -P_{\text{ext}} dS d\ell = -P_{\text{ext}} dV$ (avec : $P_{\text{ext}} = dF_{\text{ext}} / dS$)
 dV : représente la variation de volume du système.

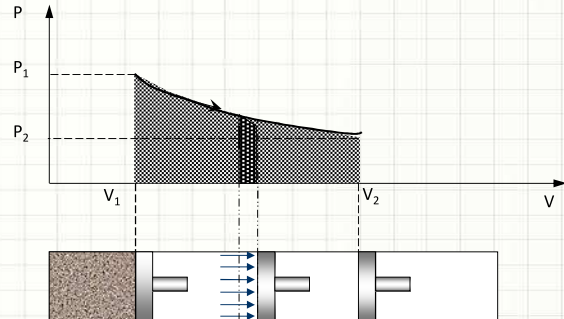
Lors d'une transformation isochore, le système est mécaniquement isolé ($W = 0$).

32

2.3. Travail élémentaire des forces de pression lors d'une transformation quasi statique

Lors d'une transformation quasi statique, la pression P du système est égale à la pression extérieure P_{ext} :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P dV \quad (\text{avec : } P_{\text{ext}} = P)$$



Pour obtenir le travail échangé par le gaz au cours d'une transformation quasi statique, il faut intégrer entre le volume initial, V_1 , et le volume final, V_2 :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

De manière graphique, le travail s'identifie en valeur absolue à la surface délimitée par la courbe de variation de la pression, P , en fonction du volume, V . ($|W|$ = surface noire). 33

- Le système reçoit du travail dans le cas d'une compression ($V_1 > V_2$) et en fournit dans le cas d'une détente ($V_1 < V_2$).
- Dans le cas d'un cycle, le travail reçu par un système est égal en valeur absolue à l'aire du cycle dans le diagramme de Clapeyron (P, V). Il est *positif* si le cycle est décrit dans le sens *trigonométrique* et *négatif* si le cycle est parcouru dans le sens *horaire*.
- Le bilan énergétique élémentaire s'écrit alors, pour un système fermé soumis aux seules forces de pression et dans le cas d'une transformation quasi statique : $dU = \delta Q - PdV$

2.4. Pression dans un fluide en équilibre.

- Il s'agit de déterminer la loi de variation de la pression dans un fluide en équilibre dans le champ de pesanteur.

-Choisissons un trièdre Oxyz, dont l'axe Oz coïncide avec la verticale. Considérons une partie de fluide de masse dm , de volume $dv = dx dy dz$ (masse volumique ρ) en équilibre dans le champ de la pesanteur g . La loi d'équilibre de cette masse peut être déterminée par application du principe fondamental de la dynamique.

34

3.2. Capacités calorifiques des solides

- Les solides subissent de faibles variations de volume ce qui permet de parler généralement de la capacité calorifique massique, c , d'un solide : $c_p = c_v = c$.
- La capacité calorifique d'un solide augmente avec la température. Au dessus d'une certaine température, la capacité calorifique molaire C_m des solides reste pratiquement constante et vaut $C_m = 3 R \approx 25 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (loi du Dulong et Petit) ; R étant la constante des gaz parfaits : $R = 8.32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. (avec $C_{v,m} = C_{p,m} = C_m$).

3.3. Capacités calorifiques des liquides

- Comme les solides, les liquides subissent de faibles variations de volume ce qui permet de parler généralement de la capacité calorifique massique c d'un liquide.
- La capacité calorifique d'un liquide augmente avec la température. La capacité calorifique massique, c , de l'eau a la valeur la plus élevée : $c = 4187 \text{ J. K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ à température ordinaire.

45

- Les liquides organiques comme l'éthanol ont une capacité calorifique massique d'environ $2500 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ à température ordinaire.

3.4 Capacités calorifiques des gaz

- Pour les gaz monoatomiques comme les gaz rares (hélium, néon, argon, krypton, le xénon, et radon) on trouve à température ordinaire des capacités calorifiques molaires telles que :

$$C_{p,m} = M c_p = 5/2 R = 20,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{v,m} = M c_v = 3/2 R = 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \Rightarrow \gamma = C_{p,m} / C_{v,m} = 5/3 = 1,664$$

- Pour les gaz diatomiques comme le dihydrogène, le diazote, le dioxygène, on trouve à température ordinaire des capacités calorifiques molaires telles que :

$$C_{p,m} = M c_p = 7/2 R = 29,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{v,m} = M c_v = 5/2 R = 20,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \Rightarrow \gamma = 7/5 \approx 1,4$$

46

4. L'ENTHALPIE "H"

- On définit une fonction d'état, "H", à partir de l'énergie interne, U, de la pression, P, et du volume, V, (l'unité de l'enthalpie est le joule (J)) : $H = U + PV$.

- Sous forme différentielle : $dH = dU + PdV + VdP$

- Pour un système fermé soumis aux seules forces de pression dans une transformation élémentaire quasi statique : $dH = \delta Q + VdP$

Car : $dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$

$$= \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$D'où dH = \delta Q + VdP.$$

Remarques :

- La variation élémentaire de l'énergie interne d'une masse, m, d'un corps s'écrit :

$$dU = m c_v dT + (\ell - P) dV \quad (*)$$

$$\text{Car : } dU = \delta Q + \delta W = m c_v dT + \ell dV - P dV = m c_v dT + (\ell - P) dV.$$

47

- La variation élémentaire de l'enthalpie d'une masse, m, d'un corps s'écrit :

$$dH = m c_p dT + (h + V) dP \quad (**)$$

$$\text{Car : } dH = \delta Q + VdP = m c_p dT + h dP + VdP = m c_p dT + (h + V) dP.$$

On écrit les différentielles, dU, et, dH, comme suit :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \quad \text{et} \quad dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T dP$$

Et par identification avec (*) et (**),
il résulte que :

$$m c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \quad m c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{et } (\ell - P) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T ; \quad (h + V) = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

- Pour un tel système, la chaleur s'identifie avec la variation de l'enthalpie dans une transformation quasi-statique isobare : $\Delta H = Q_p$

- Pour un tel système soumis à une transformation quasi-statique isochore, la chaleur s'identifie avec la variation d'énergie interne : $\Delta U = Q_v$

48

5. CALORIMETRIE

La calorimétrie est la mesure des transferts thermiques. Elle s'effectue dans des enceintes appelées calorimètres.

Dans le cas d'une transformation isobare, la quantité de chaleur échangée par un corps de masse m , de chaleur massique c_p ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$) subissant une variation de température ΔT est : $Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$ en (J) (avec : c_p indépendante de T)

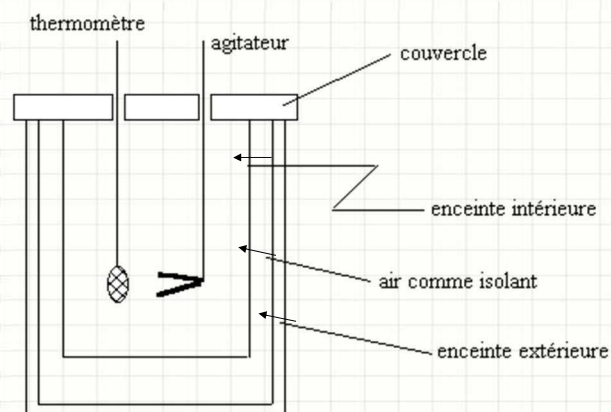
5.1. Méthodes des mélanges

Soit à déterminer la chaleur massique, c_p , d'un corps solide de masse, m_1 . On peut, pour cela, utiliser un calorimètre. Les mesures se font dans des conditions adiabatiques.

On plonge le solide de température, θ_1 , dans un calorimètre contenant une masse d'eau, M_{eau} , à la température, θ_2 , et de chaleur massique, c_{eau} . Les échanges thermiques pour l'ensemble (calorimètre + eau + solide) conduisent à un équilibre thermique à la température θ_f .

49

Schéma simplifié d'un calorimètre



Une partie de la chaleur cédée par le corps chaud est absorbée par le calorimètre et ses accessoires. On peut dire que le calorimètre se comporte comme une masse, μ , d'eau qui absorbe aussi une quantité de chaleur.

50

Le système formé par le corps solide, l'eau et le calorimètre constitue un système isolé. La quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur, qui s'identifie à la variation d'enthalpie, est nulle.

$$\Delta H_{i \rightarrow f} = Q_p = 0 = \sum_{j=1}^3 Q_{p,j}$$

Le bilan énergétique

relatif à cet ensemble $\Rightarrow m_1 c_p (\theta_f - \theta_1) + M_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_2) + \mu c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_2) = 0$

s'écrit donc :

$$\Rightarrow m_1 c_p (\theta_f - \theta_1) + (M_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + \mu c_{\text{eau}}) (\theta_f - \theta_2) = 0$$

$$\Rightarrow c_p = \frac{(M_{\text{eau}} + \mu) (\theta_f - \theta_2)}{m_1 (\theta_1 - \theta_f)} c_{\text{eau}}$$

Une manipulation préliminaire s'avère nécessaire pour déterminer la valeur en eau du calorimètre et de ses accessoires (μ). Pour cela, on mélange dans le calorimètre une quantité d'eau chaude ($m_1, \theta_1, c_{\text{eau}}$) avec une quantité d'eau froide ($m_2, \theta_2, c_{\text{eau}}$). La température d'équilibre est θ_f .

51

$$m_1 c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_1) + (m_2 c_{\text{eau}} + \mu c_{\text{eau}}) (\theta_f - \theta_2) = 0 \Rightarrow \mu = m_1 \frac{\theta_1 - \theta_f}{\theta_f - \theta_2} - m_2$$

Le produit, μc_{eau} , est appelé capacité calorifique du calorimètre, $C_{\text{calo}} = \mu c_{\text{eau}}$, en (J/K).

5.2. Méthode électrique : Cas des liquides

On immerge une résistance électrique dans le liquide de masse, m_ℓ , dont on veut connaître la capacité calorifique massique, c_ℓ (le liquide est contenu dans le calorimètre).

Le système global étudié est ainsi composé de (résistance + liquide + calorimètre).

- On suppose que le calorimètre soit de capacité calorifique négligeable ; donc il n'intervient pas dans les échanges thermiques.
- L'équation calorimétrique du système s'écrit : $\Delta H_{i \rightarrow f} = Q_p = 0 = \sum_{j=1}^3 Q_{p,j}$
- QP : Quantité de chaleur échangée par le système, à travers les parois du calorimètre, avec le M.E. (calorimètre adiabatique : QP = 0).

52

$$\Rightarrow \overbrace{Q_{p,1}}^{\text{fournie par la r\'esistance}} + \overbrace{Q_{p,2}}^{\text{re\c{u}e par le liquide}} + \underbrace{Q_{p,3}}_{=0}^{\text{re\c{u}e par le calorim\`etre}} = 0 \Rightarrow Q_{p,1} + Q_{p,2} = 0 \quad (*)$$

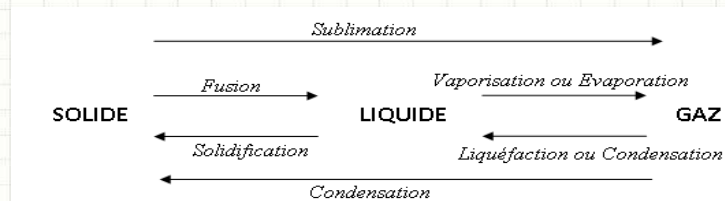
Avec: $Q_{p,1} = -P\Delta t = -UI\Delta t = -RI^2\Delta t = -\frac{U^2}{R}\Delta t$ et $Q_{p,2} = m_\ell c_\ell (\theta_f - \theta_i)$ (**)

De (*) et (**) on d\'eduit : $c_\ell = \frac{RI^2\Delta t}{m_\ell (\theta_f - \theta_i)}$

(P : Puissance de la r\'esistance en W = J/S)

6. CHANGEMENTS DE PHASE : CHALEUR LATENTE

6.1. D\'efinition



53

6.2. Chaleur latente

La chaleur latente est la quantit\u00e9 de chaleur qu'il faut fournir ou enlever \u00e0 1 kg d'un corps pour le faire changer d'\u00e9tat physique sans changement de temp\u00e9rature. Par exemple, quand la glace est chauff\u00e9e, une fois que la temp\u00e9rature a atteint 0 \u00b0C, la temp\u00e9rature de l'\u00e9chantillon ne va pas changer tant que la glace n'est pas enti\u00e8rement fondue. La glace doit absorber de la chaleur afin de fondre. Mais bien qu'elle absorbe de la chaleur, sa temp\u00e9rature reste la m\u00eame jusqu'\u00e0 ce que la glace ait fondue. La chaleur n\u00e9cessaire \u00e0 la fusion de la glace est appel\u00e9e chaleur latente. L'eau va d\u00e9gager la m\u00eame quantit\u00e9 de chaleur lorsqu'elle cong\u00e9lera.

54

Exemples : La chaleur latente de vaporisation de l'eau liquide à 100 °C est 537 cal/g :

il faut donc fournir 537 calories à un gramme d'eau liquide à 100 °C pour le transformer en vapeur d'eau à 100 °C.

La chaleur latente de fusion d'un gramme de glace à 0 °C en eau liquide à 0 °C demande "seulement" 80 calories.

La quantité de chaleur nécessaire pour effectuer un changement de phase d'un état vers un autre, à pression constante, d'un corps de masse m, est :

$$Q = m \times L \text{ en (J)} ; L : \text{désigne la chaleur latente exprimée en (J/Kg)}$$

L_f : chaleur latente de fusion ($L_f > 0$)

L_s : chaleur latente de solidification ($L_s < 0$)

L_v : chaleur latente de vaporisation ($L_v > 0$)

L_ℓ : chaleur latente de liquéfaction ($L_\ell < 0$)

$$L_f = -L_s$$

$$L_v = -L_\ell$$

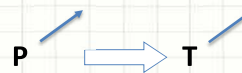
55

Remarque :

Le changement d'état se fait toujours à la même température pour une pression donnée.

Exemple :

- L'eau se solidifie à 0 °C à la pression atmosphérique (1 atm)
- L'eau bout à 100 °C à $P = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$
- L'eau bout à 151 °C à $P = 5 \text{ bar}$
- L'eau bout à 6.7 °C à $P = 0.01 \text{ bar}$



A 4500 (m) d'altitude, l'eau bout à environ 85 °C car la pression atmosphérique est inférieure à 1 atm.

56

-Le système est soumis aux seules forces de pressions et à son poids :

• Projection suivant l'axe Ox:

$$F_x - F_{x+dx} = 0 \Rightarrow P_x dydz - P_{x+dx} dydz = 0 \Rightarrow (P_x - P_{x+dx}) dydz = 0$$

$$\Rightarrow [(P_x - P_{x+dx})/dx] dydzdx = 0 \Rightarrow [(P_x - P_{x+dx})/dx] = 0 \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial x} = 0$$

\Rightarrow (la pression ne dépend pas de x)

•Projection suivant l'axe Oy :

$$F_y - F_{y+dy} = 0 \Rightarrow P_y dxdz - P_{y+dy} dxdz = 0 \Rightarrow (P_y - P_{y+dy}) dxdz = 0$$

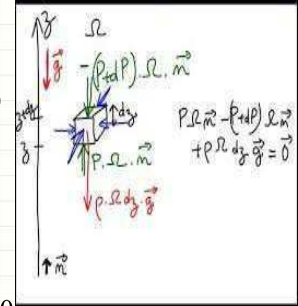
$$\Rightarrow [(P_y - P_{y+dy})/dy] dxdzdy = 0 \Rightarrow [(P_y - P_{y+dy})/dy] = 0 \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = 0$$

\Rightarrow (la pression ne dépend pas de y)

• Projection suivant l'axe Oz:

$$F_z - F_{z+dz} - dm g = 0 \Rightarrow P_z dydx - P_{z+dz} dydx - dm g = 0 \Rightarrow (P_z - P_{z+dz}) dydx - \rho dxdydz g = 0$$

$$\Rightarrow [[(P_z - P_{z+dz})/dz] - \rho g] dydxdz = 0 \Rightarrow -\frac{dP}{dz} - \rho g = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dz} = -\rho g$$



35

• $\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \Rightarrow$ Dans un fluide en équilibre dans le champ de pesanteur, les plans horizontaux sont des surfaces de même pression (*isobares*).

• $\frac{dP}{dz} = -\rho g$: Cette relation différentielle constitue l'équation fondamentale de la statique des fluides.

Remarque :

- Tant que l'altitude ne change pas ($dz = 0$), la pression reste constante ($dP = 0$). Les surfaces horizontales sont donc bien isobares.

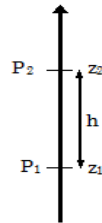
- La masse volumique dépend de la nature du fluide. On distingue deux cas :

- Les fluides incompressibles : ρ est constante. C'est le cas des liquides.
- Les fluides compressibles : ρ dépend de la pression. C'est le cas des gaz.

36

2.4.1. Application aux fluides incompressibles

On a $\frac{dP}{dz} = -\rho g$: L'intégration de cette équation différentielle entre deux points situés aux altitudes z_1 et z_2 aux pressions respectives P_1 et P_2 donne : $P_2 - P_1 = -\rho g (z_2 - z_1) = -\rho g h$ ($h = z_2 - z_1$).



La pression décroît avec l'altitude : ce qui est constamment vérifié par les alpinistes ou les plongeurs.

Remarque :

Dans le cas de l'eau :

$\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$; $h = 1 \text{ m}$; $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$, $|\Delta P| = \rho.g.h = 10^3 \times 10 \times 1 = 10^4 \text{ Pa} = 0,1 \text{ bar}$.

Dans le cas de l'air (supposé peu incompressible dans les conditions suivantes) :

$\rho = 1,3 \text{ kg.m}^{-3}$; $h = 1 \text{ m}$; $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$, $|\Delta P| = \rho.g.h = 1,3 \times 10 \times 1 = 13 \text{ Pa}$.

N. B. Cette valeur de $|\Delta P|$ est faible en comparaison avec la précédente car ρ de l'air est faible.

37

2.4.2. Application aux fluides compressibles

- Cette partie concerne surtout les gaz.

• Si le volume est limité : cavité, réacteur, pièce...

La variation de pression ΔP est négligeable compte tenu de l'échelle de volume considéré.

On peut alors parler de la pression du gaz : elle est la même dans tout le volume.

• Si le volume est illimité (étude de l'atmosphère)

Il faut alors parler de la pression en un point du gaz car, la variation de la masse volumique entraîne une variation de pression non négligeable. Si l'on prend l'exemple de l'atmosphère terrestre, nous pouvons y distinguer trois couches successives.

1- La troposphère ($0 \leq z \leq 10,5 \text{ Km}$)

Elle est caractérisée de courants verticaux qui brassent les masses d'air où la pression varie. De même la température varie en diminuant d'environ 6°C par kilomètre dans cette couche.

38

2- La stratosphère ($10,5 < z \leq 50 \text{ Km}$)

Il n'y a plus de courants verticaux et les masses d'air ne subissent plus de variation de température. On a été amené à proposer le modèle isotherme ($T = \text{cste} = 217 \text{ K} \approx -56^\circ \text{C}$).

3- L'ionosphère ($z > 50 \text{ Km}$)

Il n'y a pas de modèle simple !

♦ Dans le cas de la troposphère et de la stratosphère en considérant l'air comme un fluide parfait, on a : $PV = nRT = \frac{m}{M}RT \Rightarrow PM = \frac{m}{V}RT = \rho RT \Rightarrow \rho = \frac{PM}{RT}$

Donc : $\frac{dP}{dz} = -\rho g = -\frac{PM}{RT}g \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT}dz$ (M : masse molaire du gaz).

L'intégration de cette équation différentielle entre deux points situés aux altitudes z_0 et z aux pressions respectives P_0 et $P(z)$ doit tenir compte de la relation qui existe entre la pression et la température. Dans le cas d'un milieu isotherme ($T = \text{constante}$), on aura :

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{Mg}{RT}(z-z_0)} = P_0 e^{-\frac{(z-z_0)}{H}} \quad \text{avec} \quad H = \frac{RT}{Mg}$$

39

2.5. Autres expressions du travail élémentaire

Des systèmes différents décrits par d'autres variables peuvent être considérés (Tableau ci-dessous).

Système	Variable Intensive	Variable extensive	Travail
Fil tendu	Force de traction $F(\text{N})$	Longueur ℓ (m)	$\delta W = F d\ell$
Surface d'un liquide	Tension superficielle A (N.m^{-1})	Surface Σ (m^2)	$\delta W = A d\Sigma$
Pile réversible	F.é.m. E (V)	Charge q (C)	$\delta W = E dq$

• On remarque l'analogie entre les expressions de ces différents travaux : le travail élémentaire apparaît toujours comme le produit d'une variable intensive Y_i par la variation élémentaire d'une variable extensive X_i . Ces deux variables sont dites *conjuguées*.

• Le travail élémentaire total accompli sur un système s'exprime alors par :

$$\delta W = \sum_i Y_i dX_i$$

• Le travail dépend du chemin suivi. L'unité du travail est le joule (J).

40

3. CHALEUR

- Les échanges d'énergie non réductibles à un travail s'appellent chaleur. Ce transfert d'énergie se fait sous la forme d'énergie cinétique moléculaire correspondant à une agitation désordonnée. La chaleur *dépend du chemin suivi*.
- Le transfert de chaleur existe entre deux corps à températures différentes mis en contact mais aussi entre une source de chaleur et un corps subissant un changement d'état à température constante.
- ✓ On considère une masse, m , d'un corps homogène (gaz, liquide ou solide) décrit par les variables P, V, T , reliées par une équation d'état de la forme $f(P, V, T) = 0$.
- ✓ Pour une transformation élémentaire quasi-statique, la quantité de chaleur élémentaire, δQ , échangée par le système s'écrit en fonction de deux variables indépendantes :

41

$$(1) \delta Q = mc_v dT + \ell dV$$

$$(2) \delta Q = mc_p dT + h dP$$

$$(3) \delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

Ces trois relations sont équivalentes. Elles introduisent les six coefficients suivants :

$c_v, c_p, \ell, h, \lambda$ et μ , appelés coefficients calorimétriques.

- $c_v(T, V)$: capacité calorifique massique ou chaleur massique à volume constant qui s'exprime en $J.K^{-1}.kg^{-1}$.
- $c_p(T, P)$: capacité calorifique massique ou chaleur massique à pression constante qui s'exprime en $J.K^{-1}.kg^{-1}$.
- $\ell(T, V)$: coefficient calorimétrique massique de dilatation à température constante qui s'exprime en Pa.
- $h(T, P)$: coefficient calorimétrique massique de compression à température constante qui s'exprime en m^3 .

42

- On utilise également les capacités calorifiques molaires relatives à la masse molaire, M , du corps :

$$C_{v,m} = M c_v \quad \text{et} \quad C_{p,m} = M c_p \quad \text{en J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

- On utilise aussi les capacités calorifiques totales (ou capacités calorifiques) relatives à la masse m (ou au nombre de moles n) du système :

$$C_v = m c_v = \frac{m}{M} M c_v = n M c_v = n C_{v,m} \quad \text{en J. K}^{-1}$$

$$C_p = m c_p = \frac{m}{M} M c_p = n M c_p = n C_{p,m} \quad \text{en J. K}^{-1}$$

- On pose : $\gamma = C_{p,m} / C_{v,m} = C_p / C_v = c_p / c_v$ (γ :coefficient de Laplace).

3. 1. Relations entre les coefficients calorimétriques

La différentielle de T s'écrit : $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$

- En reportant dT dans la première expression de δQ :

$$\delta Q = m c_v dT + \ell dV$$

43

- En reportant dT dans la première expression de δQ :

$$\begin{aligned} \delta Q &= m c_v dT + \ell dV \\ &= m c_v \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \right] + \ell dV \\ &= m c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + (\ell + m c_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P) dV \\ &= \lambda dP + \mu dV \\ \Rightarrow \lambda &= m c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad \text{et} \quad \mu = \ell + m c_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad (1') \end{aligned}$$

- En reportant dT dans la deuxième expression de δQ :

$$\begin{aligned} \delta Q &= m c_p dT + h dP \\ &= m c_p \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \right] + h dP \\ &= (h + m c_p \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V) dP + m c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \\ &= \lambda dP + \mu dV \\ \Rightarrow \lambda &= h + m c_p \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad \text{et} \quad \mu = m c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad (2') \end{aligned}$$

De ces deux expressions (1' et 2'), il ressort :

$$\begin{aligned} \lambda &= m c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V ; & \mu &= m c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \\ \ell &= m(c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P ; & h &= -m(c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \end{aligned}$$

Les six coefficients calorimétriques ne sont donc pas indépendants.

44

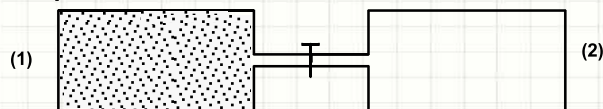
Chapitre 3 : PROPRIETES ENERGETIQUES DES GAZ PARFAITS

57

1. LOI DE JOULE/GAY-LUSSAC

Expérience :

On considère deux récipients à parois rigides (indéformables) et adiabatiques (calorifugées), communiquant à travers un tube muni d'un robinet.



Initialement, le robinet est fermé, le premier récipient est rempli d'un gaz à la température T , le second récipient est vide. Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz se répartit dans le volume total disponible.

Après une durée nécessaire pour l'équilibre de la pression, on mesure la variation de température ΔT du gaz. L'expérience montre que $\Delta T = 0$ pour un gaz parfait.

58

Conséquences :

- La variation de l'énergie interne pour une détente infiniment petite est:

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

- Le premier principe de la thermodynamique postule que: $\Delta U = W + Q$.

- Le gaz se détend dans le vide : $P_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow W = \int -P_{\text{ext}} dV = 0$

- Les parois de l'enceinte sont isolées thermiquement $\Rightarrow Q = 0$.

- L'énergie interne est donc constante : $\Delta U = 0$ (détente iso- énergétique).

Comme $\Delta T = 0$ pour un gaz parfait (d'après l'expérience), donc $U(T, V)$ ne dépend pas de V .

Conclusion:

La première loi de Joule pour les gaz parfaits (Joule/Gay-Lussac) exprime que l'énergie interne ne dépend que de la température : $U(T, V) = U(T)$.

59

Remarques :

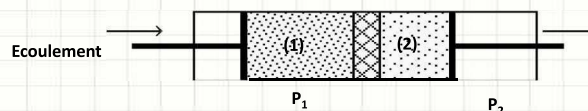
✓ L'expérience est délicate car il faut s'assurer que les transferts d'énergie avec les parois des récipients sont négligeables.

✓ Pour un gaz réel aux températures usuelles, on observe un léger refroidissement.

2. LOI DE (JOULE/THOMSON) OU (JOULE/KELVIN)

Expérience :

On considère deux récipients à parois rigides et adiabatiques, reliés par une paroi poreuse. Les volumes des récipients sont réglables par des pistons adiabatiques.



Initialement, le récipient de gauche est rempli d'un gaz à la température, T . Sur le piston de ce cylindre, on exerce une pression, P_1 , constante. Le second récipient est soumis à une pression constante, $P_2 < P_1$.

60

L'écoulement du gaz à travers la paroi poreuse se fait suivant un régime permanent et de manière assez lente pour pouvoir négliger l'énergie cinétique macroscopique en comparaison avec l'énergie interne (soit $\Delta E_c \approx 0$). De même, on néglige l'énergie potentielle de pesanteur car le gaz est un fluide non pesant (soit $\Delta E_p \approx 0$). Les mesures de la température du gaz dans chacun des récipients montrent que, $\Delta T = 0$, pour un gaz parfait.

Conséquences :

Ecrivons la variation de l'enthalpie pour une détente infiniment petite :

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

- ▣ Le premier principe de la thermodynamique postule que: $\Delta U = W + Q$
 - ▣ Les parois de l'enceinte sont isolées thermiquement $\Rightarrow Q = 0$.
 - ▣ Les travaux sont effectués à pressions constantes : $\Rightarrow \Delta U = W$, avec $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$
- $\Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 = W = W_1 + W_2 \Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 = \int -P_1 dV_1 + \int -P_2 dV_2$ (U : extensive)
- $\Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 + P_1 \Delta V_1 + P_2 \Delta V_2 = 0. \Rightarrow \Delta(U_1 + P_1 V_1) + \Delta(U_2 + P_2 V_2) = 0.$
- $\Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \Delta H = 0$ (car H est extensive).
- Donc H est constante \Rightarrow La détente est dite isenthalpique.**

61

Comme, $\Delta T = 0$, pour un gaz parfait (résultat phénoménologique), donc $H(T, P)$ ne dépend pas de P.

Conclusion :

La deuxième loi de Joule (Joule/Thomson) pour les gaz parfaits exprime que l'enthalpie ne dépend que de la température : $H(T, P) = H(T)$.

3. CONSEQUENCES DES LOIS DE JOULE

Pour un gaz réel, l'énergie interne est fonction de la température et du volume. Ceci se traduit par l'expression de la différentielle :

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

✓ D'autre part, le premier principe de la thermodynamique s'écrit : $dU = \delta Q + \delta W$

Où : $\delta Q = m c_v dT + \ell dV$ et $\delta W = -PdV$ pour une transformation quasi-statique.

$$dU = m c_v dT + \ell dV - PdV \Rightarrow dU = m c_v dT + (\ell - P)dV$$

62

✓ Si le gaz est parfait, la première loi de Joule postule que l'énergie interne ne dépend que de la température. Ceci impose : $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = \ell - P = 0 \Rightarrow \ell = P$

Ceci implique : $dU = m c_v dT$

✓ Si la chaleur massique à volume constant, c_v , est un paramètre indépendant de la température, alors : $\Delta U = m c_v \Delta T$.

■ Pour un gaz réel, l'enthalpie est une fonction de la température et de la pression. La différentielle de l'enthalpie s'écrit alors comme suit : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

■ Pour une transformation quasi-statique : $dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP = \delta Q + VdP$

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

■ La seconde loi de Joule postule que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Il s'en suit donc : $\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T = h + V = 0 \Rightarrow h = -V$

63

Ceci implique : $dH = m c_p dT$

Si la chaleur massique à pression constante, c_p , est un paramètre indépendant de la température, alors : $\Delta H = m c_p \Delta T$.

4. RELATION DE MAYER

Par définition de l'enthalpie et pour un gaz parfait :

$$H = U + PV = U + nRT \Rightarrow dH = dU + nRdT$$

$$\left. \begin{array}{l} dH = m c_p dT \\ dU = m c_v dT \end{array} \right\} \Rightarrow m c_p dT = m c_v dT + nRdT \Rightarrow m c_p - m c_v = nR \text{ (Relation de Mayer)}$$

La relation de Mayer peut s'écrire sous trois formes:

- En termes de chaleurs massiques : $c_p - c_v = R/M$
- En termes de capacités calorifiques totales : $C_p - C_v = nR$
- En termes de capacités calorifiques molaires : $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

64

Remarque:

La capacité calorifique à pression constante est supérieure à la capacité calorifique à volume constante ($C_p > C_v$). Aussi, $C_{p,m} > C_{v,m}$ et $c_p > c_v$.

5. COMPRESSION ISOTHERME QUASI-STATIQUE

Soit un gaz maintenu à température constante par un thermostat; on considère une compression isotherme quasi-statique: assez lente pour permettre au thermostat de maintenir la température.

• Le travail fourni au système est : $W = \int \delta W = \int -P_{\text{ext}} dV = \int -P dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$
 $\Rightarrow W = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$; car $(P_1 V_1 = P_2 V_2)$

• Le rapport $\alpha = V_1/V_2$ s'appelle rapport volumétrique. Si $\alpha > 1$, on a une compression et $W > 0$. Il faut donc fournir du travail au gaz pour le comprimer. Dans une détente ($\alpha < 1$), c'est le contraire.

65

• La chaleur échangée par le système lors d'une transformation isotherme découle de la première loi de Joule. La transformation étant isotherme ($dT = 0$), la variation d'énergie interne est nulle : $\Delta U = 0$. $\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W = -nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

Remarque :

Dans le cas d'une compression isotherme quasi-statique d'un gaz parfait, le gaz fournit au milieu extérieur une quantité de chaleur égale au travail qu'il reçoit du milieu extérieur.

6. COMPRESSION ADIABATIQUE QUASI-STATIQUE

6.1. Loi de Laplace

On considère une compression adiabatique quasi-statique d'un gaz. La loi caractéristique d'une telle transformation peut se déduire de : $\delta Q = 0$.

On a : $dU = \delta Q + \delta W = \delta W = -PdV$, Dans le cas d'un gaz parfait : $dU = m c_v dT = -PdV$

66

L'expression de la différentielle logarithmique de l'équation d'état d'un gaz parfait

$$(PV = nRT) \text{ s'écrit : } \log P + \log V = \log(nR) + \log T \Rightarrow \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

Donc : $mc_v dT = -PdV \Rightarrow dT = -\frac{PdV}{mc_v} = -\frac{nRT}{V} \frac{dV}{mc_v} = -\frac{mRT}{M mc_v} \frac{dV}{V} = -\frac{RT}{C_{v,m}} \frac{dV}{V}$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_{v,m}} \frac{dV}{V} \quad (\text{avec : } n \times M = m \text{ et } M \times c_v = C_{v,m}).$$

On remplace $\frac{dT}{T}$ par son expression donnée dans la différentielle logarithmique de l'équation d'état du gaz parfait, on obtient :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = -\frac{R}{C_{v,m}} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} + \left(1 + \frac{R}{C_{v,m}}\right) \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dP}{P} + \left(\frac{C_{v,m} + R}{C_{v,m}}\right) \frac{dV}{V} = 0 ; (\text{avec } C_{p,m} = R + C_{v,m} \text{ et } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}})$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \log P + \gamma \log V = \text{cte} \quad (\text{avec } \gamma \text{ constant})$$

$$\Rightarrow \log P + \log V^\gamma = \text{cte} \Rightarrow \log PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow PV^\gamma = e^{\text{cte}} = \text{cte}'$$

$$PV^\gamma = \text{Constante} = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

67

Remarque :

D'après la loi des gaz parfaits, la loi de Laplace (entre P et V) impose aussi des relations équivalentes entre P et T, ou entre V et T :

$$PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{cte} \Rightarrow T V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{constante}$$

Exemple :

On comprime adiabatiquement et de manière quasistatique de l'air (supposé parfait) dans une pompe d'un rapport volumétrique qui vaut 10. Déterminer la température du gaz à la fin de la compression sachant que, $T_1 = 293 \text{ K}$, et, $\gamma = 1,4$.

$$\text{Loi de Laplace} \Rightarrow T V^{\gamma-1} = \text{cte} \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 293 \times (10)^{(1,4-1)} = 735,983 \text{ K.}$$

(Ce résultat est donné avec 3 chiffres significatifs après la virgule).

68

6.2. Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique quasi-statique (1→2).

Le travail échangé par le système lors de la transformation peut s'écrire :

$$W = \int \delta W = \int -P dV = \int_1^2 -\frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = -P_1 V_1^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} \quad (\text{Car : } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma = \text{Cte})$$

$$\Rightarrow W = -\frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \Rightarrow W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Remarque:

- On peut aussi écrire : $W = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$ avec $(Q = 0)$.
- On peut montrer facilement que : $C_{v,m} = \frac{R}{\gamma-1}$ et $C_{p,m} = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$

6.3. Conditions d'adiabaticité

Dans quelle mesure on a le droit de dire qu'une transformation pour un système est adiabatique ? Il est impossible de calorifuger le système par un matériau non conducteur de la chaleur puisque toutes les substances laissent passer tout de même

une certaine quantité d'énergie. En pratique, c'est une autre condition qui assure l'adiabaticité : il suffit que la transformation soit suffisamment rapide pour que la chaleur n'ait pas le temps de fuir.

6.4. Relation de Reech

✓ Le coefficient de compressibilité isotherme est : $\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$

✓ Le coefficient de compressibilité adiabatique : $\chi_{Q=0} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{Q=0}$

✓ Dans le diagramme de Clapeyron, le paramètre $\frac{\partial P}{\partial V}$ représente la pente de la courbe de variation de la pression en fonction du volume. On peut définir deux pentes dans le cas d'un gaz parfait subissant une évolution réversible :

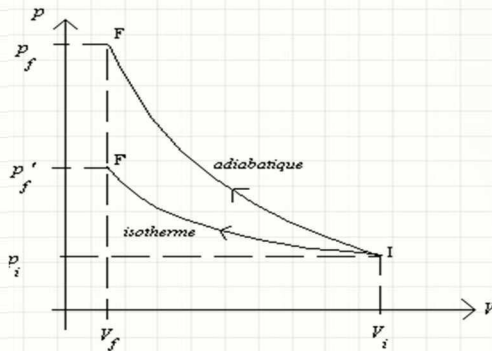
✓ Pente de l'isotherme, $P = \frac{nRT}{V}$, est : $\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{P}{V}$

✓ Pente de l'adiabatique, $P = P_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^\gamma$ est : $\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{Q=0} = -\frac{\gamma P_1 V_1^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\frac{\gamma P_1 V_1^\gamma}{V V^\gamma} = -\frac{\gamma P}{V}$

Les deux pentes sont négatives. Celle de l'adiabatique vaut γ fois celle de l'isotherme. Comme $\gamma > 1$, la pente d'une adiabatique est plus grande, en valeur absolue, que celle d'une isotherme.

Conclusion pratique:

Avec un même rapport volumétrique (V_i/V_f), une compression adiabatique élève davantage la pression et la température du gaz en comparaison avec le cas d'une compression isotherme.



71

[Pente adiabatique] / [Pente isotherme] = γ

$$\frac{\chi_T}{\chi_{Q=0}} = \frac{-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T}{-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{Q=0}} = \frac{\frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T}{\frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{Q=0}} = \frac{\frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T}{\frac{\partial V}{\partial P} \Big|_S} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S^{-1}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} = \frac{\left(\frac{-P}{V}\right)^{-1}}{\left(\frac{-\gamma P}{V}\right)^{-1}} = \left(\frac{1}{\gamma}\right)^{-1} = \gamma$$

$$\frac{\chi_T}{\chi_{Q=0}} = \gamma \quad \text{est appelée : Relation de Reech.}$$

√ D'autres grandeurs usuelles dépendent aussi du coefficient γ . Par exemple, la vitesse "v" de propagation du son dans les gaz :

$$v = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = \sqrt{\gamma \frac{nRT}{V} \frac{V}{m}} = \sqrt{\gamma RT \frac{n}{m}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

où ρ est la masse volumique et M est la masse molaire du gaz.

72

Chapitre 4 : L'ENTROPIE ET LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

73

1. PHENOMEMES IRREVERSIBLES

Le premier principe (ou principe d'équivalence) ne distingue pas la nature des échanges d'énergie avec l'extérieur. Le premier principe n'est pas suffisant pour évaluer si une transformation est réalisable ou non, dès lors que celle-ci ne viole pas le principe d'équivalence.

- Parfois, la production de travail est accompagnée d'une dissipation visqueuse ou de frottement (irréversible), mais il est impossible de récupérer la chaleur correspondante.
- Un corps froid se réchauffe toujours au contact d'un corps chaud et non l'inverse.
- Après la détente d'un gaz suivant la première loi de Joule (1ère expérience de Joule), il est impossible de voir que les molécules reviennent au compartiment de départ toutes seules. Une telle situation ne se produira jamais.
- Un morceau de glace fond dans un verre d'eau. L'inverse ne peut pas se réaliser.

74

✓ Le sens inverse de ces évolutions ne se produit jamais. Ce comportement n'est pas contradictoire avec le premier principe puisque l'énergie du système est conservée. Ces phénomènes irréversibles sont donc des transformations naturelles. Le sens inverse est non naturel.

2. NECESSITE ET OBJECTIF D'UN DEUXIEME PRINCIPE

Les constatations précédentes montrent qu'il est nécessaire de caractériser le sens d'une évolution et de rendre compte de son éventuel caractère irréversible. C'est l'objectif du deuxième principe de la thermodynamique.

3. FORME MATHEMATIQUE DU DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

♦ Pour toute transformation thermodynamique, évoluant d'un état initial, I, à un état final, F, il existe une fonction d'état extensive désignée par, **S**, appelée fonction entropie.

♦ La variation élémentaire de l'entropie d'un système au cours d'une transformation réversible est :
$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{en (J/K)}$$

75

4. CONSEQUENCES

- Pour un cycle : $\Delta S = 0$. (Car : $\Delta S = S_f - S_i = 0$).
- Une transformation adiabatique réversible est une transformation isentropique : $dS = 0$ ou $S = \text{Cte}$ (Car : $dS = (\delta Q_{\text{rev}}/T) = (0/T) = 0$).
- Pour une transformation irréversible : $dS > \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$
- Lorsqu'un système isolé est le siège de transformations irréversibles, son entropie ne peut qu'augmenter : $\Delta S \geq 0$. Lorsque, S, atteint sa valeur maximale, le système devient en équilibre

5. AUTRES FORMULATIONS DU SECOND PRINCIPE

Énoncé de Clausius : La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

Énoncé de Kelvin : Un système décrivant un cycle monotherme (système en contact avec une seule source de chaleur) ne peut que recevoir du travail ($W > 0$) et fournir de la chaleur ($Q < 0$).

76

6. SIGNIFICATION PHYSIQUE DE L'ENTROPIE

L'entropie est une mesure du désordre : la création d'entropie correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système. Ainsi, si on passe d'un état ordonné à un état désordonné, l'entropie augmente, ce qui est le cas du passage de l'état solide à l'état liquide, et de l'état liquide à l'état gazeux. De même, l'entropie d'un corps augmente lorsque l'agitation moléculaire augmente, c'est-à-dire lorsque la température s'élève (à pression constante). Ces considérations sur le désordre microscopique ouvrent le champ de la thermodynamique statistique.

7. ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT

On considère un gaz parfait subissant une transformation d'un état initial (P_i, V_i, T_i) à un état final (P_f, V_f, T_f). L'objectif est de calculer la variation d'entropie, ΔS , subit par le gaz au cours d'une transformation réversible :

77

$$\begin{aligned} \blacklozenge \delta Q &= m c_v dT + P dV \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = m c_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \\ \Rightarrow dS &= m c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = m c_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \\ \Rightarrow \Delta S &= n C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

Ou d'une autre manière :

$$\begin{aligned} \blacklozenge \delta Q &= m c_p dT - V dP \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = m c_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP \\ \Rightarrow dS &= m c_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta S = m c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \\ \Rightarrow \Delta S &= n C_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \end{aligned}$$

78

8. EXEMPLE DE CALCUL DE L'ENTROPIE : CORPS FROID EN CONTACT AVEC UN THERMOSTAT

✓ Soit un corps de masse, m , de chaleur massique, c , et initialement à la température thermodynamique, T_1 . Ce corps est mis en contact avec un thermostat à la température, T_o . Au cours du temps, la température du corps change jusqu'à ce qu'elle devienne égale à, T_o , après un temps assez long.

✓ Au cours de cette opération, le corps échange une quantité de chaleur Q_1 . Celle échangée par le thermostat est $-Q_1$ (le thermostat + corps constituent un système isolé).

✓ Le processus expérimental (la transformation) est effectué à pression constante (pression atmosphérique).

79

• Variation d'entropie du corps :

$$\delta Q_{\text{corps}} = m c dT \Rightarrow dS_{\text{corps}} = \frac{\delta Q_{\text{corps}}}{T_{\text{corps}}} = m c \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{corps}} = m c \ln \frac{T_o}{T_1}$$

• Variation d'entropie du thermostat :

$$dS_{\text{thermostat}} = \frac{\delta Q_{\text{thermostat}}}{T_{\text{thermostat}}} = \frac{\delta Q_{\text{thermostat}}}{T_o}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{thermostat}} = \int \frac{\delta Q_{\text{thermostat}}}{T_o} = \frac{1}{T_o} \int \delta Q_{\text{thermostat}} = \frac{Q_{\text{thermostat}}}{T_o} = -\frac{Q_{\text{corps}}}{T_o}$$

$$[\text{avec : } Q_{\text{corps}} = m c (T_o - T_1)] \Rightarrow \Delta S_{\text{thermostat}} = -m c \left(\frac{T_o - T_1}{T_o} \right) = -m c \left(1 - \frac{T_1}{T_o} \right)$$

♦ La variation d'entropie de l'univers (thermostat + corps), c-à-d, du système global supposé isolé, est :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{thermostat}} + \Delta S_{\text{corps}} = -m c \left(1 - \frac{T_1}{T_o} \right) + m c \ln \frac{T_o}{T_1}$$

80

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{univers}} = m c \left(\frac{T_1}{T_0} - \ln \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)$$

Soit $x = \frac{T_1}{T_0} \Rightarrow \Delta S_{\text{univers}} = m c (x - \ln x - 1) = m c f(x)$ [avec : $f(x) = x - \ln x - 1$]

♦ L'étude du signe de, $\Delta S_{\text{univers}}$, entraîne l'étude de la monotonie de $f(x)$.

♦ Mathématiquement et physiquement : $x \in]0, +\infty[$

$$\diamond f'(x) = 1 - \frac{1}{x} = \frac{x-1}{x}$$

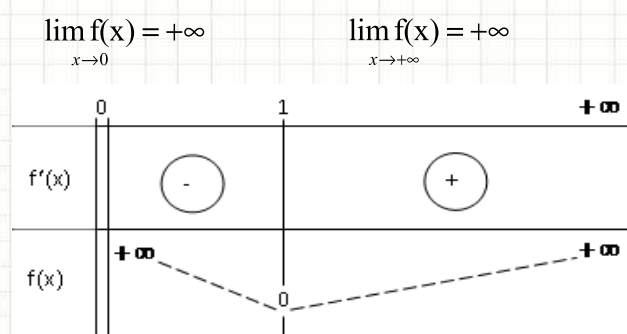
♦ $f'(x) = 0 \Rightarrow x = 1$ ($x = 1 \Rightarrow T_1 = T_0$: corps et thermostat sont en équilibre thermique)

♦ $f'(x) > 0 \Rightarrow x > 1$

♦ $f'(x) < 0 \Rightarrow x < 1$

♦ $f(1) = 0$;

81



$\Rightarrow f(x)$ est toujours positive et puisque, $m c > 0$, donc:

$$\Delta S_{\text{univers}} = m c f(x) \geq 0. \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{univers}} \geq 0$$

✓ A travers cet exemple, on vérifie que l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter lorsque ce système est le siège de transformations irréversibles.

82

Chapitre 5 : NOTIONS SUR LES MACHINES THERMIQUES

83

1. VARIATION D'ENTROPIE DANS LES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES : "INÉGALITÉ DE CLAUSIUS"

✓ La variation d'entropie d'un système isolé effectuant des transformations irréversibles est positive ou nulle :

$$\Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{corps}} + \Delta S_{\text{source}} \geq 0$$

La source de chaleur et le corps constituent un système isolé

1.1. Sources de chaleur isothermes

✓ Si le corps échange une quantité, Q_o , avec la source, S_o , à la température, T_o , celle-ci échange la quantité, $-Q_o$.

✓ La variation d'entropie de la source, S_o , est : $\Delta S_{\text{source}} = -Q_o / T_o$

Il s'en suit donc que :

$$Q_o / T_o \leq \Delta S_{\text{corps}}$$

84

✓ Pour un système qui a été mis en contact avec plusieurs sources de chaleur, (S_i), à la température, T_i , échangeant chacune une quantité de chaleur, $-Q_i$, on a :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq \Delta S_{\text{corps}}$$

n : le nombre de sources de chaleur

✓ Dans le cas où le système "corps" décrit un cycle ($\Delta S_{\text{corps}} = 0$), on aura :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (\text{Inégalité de Clausius})$$

1.2. Sources de chaleur non isothermes

✓ Si les échanges de chaleur se font avec des sources de chaleur, (S_i), ayant des températures, T_i , variables continuellement, on a alors :

$$\sum_{i=1}^n \int_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq \Delta S_{\text{corps}}$$

✓ Dans le cas d'un cycle :

$$\sum_{i=1}^n \int_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

85

Remarque importante :

Si les transformations sont réversibles, toutes les inégalités deviennent des égalités.

2. DIFFERENTS TYPES DE MACHINES THERMIQUES

2.1. Définitions :

♦ *Machine thermique motrice* : machine qui fournit du travail ($W < 0$) et reçoit de la chaleur ($Q > 0$). Exemple : les moteurs thermiques.

♦ *Machine thermique réceptrice* : machine thermique qui reçoit du travail ($W > 0$) et fournit de la chaleur ($Q < 0$). Exemple : les pompes à chaleur, les réfrigérateurs....

♦ Dans ces machines thermiques les systèmes thermodynamiques sont considérés fermés et cycliques.

86

2.2. Machine monotherme

On considère un système qui échange de la chaleur, Q , avec une seule source de chaleur à la température, T_o , et du travail, W , avec le M.E.

▣ Bilan énergétique : $\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$.

▣ Bilan entropique : $\Delta S_{(\text{système isolé})} = \Delta S_{(\text{système thermo.})} + \Delta S_{\text{source}} \geq 0$

$$\Rightarrow 0 - Q / T_o \geq 0 \quad \Rightarrow Q / T_o \leq 0$$

$$\Rightarrow Q \leq 0 \Rightarrow W \geq 0.$$

▣ Le second principe exclut les moteurs monothermes mais autorise les récepteurs monothermes.

87

2.3. Machines dithermes

Le fluide (système thermodynamique) échange de la chaleur, Q_c , avec une source de chaleur chaude à la température, T_c , et de la chaleur, Q_f , avec une source de chaleur froide à la température, T_f , et du travail, W , avec le M.E.

► Le bilan énergétique donne : $\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$

$$\Rightarrow W = -(Q_c + Q_f)$$

► Le bilan entropique donne: $\Delta S = \Delta S_{(\text{système thermo.})} + \Delta S_{(\text{sources})}$

$$= 0 - (Q_c / T_c) - (Q_f / T_f) \geq 0$$

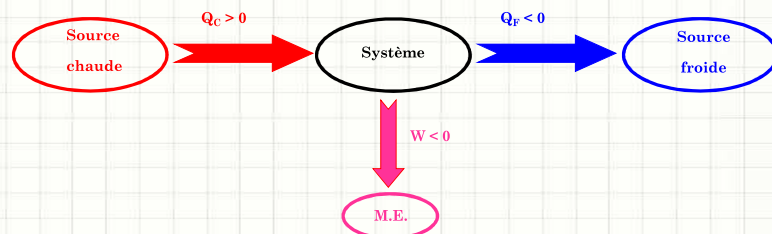
$$\Rightarrow (Q_c / T_c) + (Q_f / T_f) \leq 0 \quad (\text{Inégalité de Clausius})$$

N. B. : On peut définir trois types de machines dithermes.

88

2.3.1. Moteur thermique

Il s'agit d'une machine qui produit un travail au milieu extérieur à l'aide de la chaleur reçue de la source chaude : $W < 0$, $Q_C > 0$ et $Q_F < 0$.



► Le rendement du moteur est :

$$\rho = \frac{(\text{ce qu'est utile})}{(\text{ce qu'est perdu})} = (-W / Q_C) = (Q_C + Q_F) / Q_C = 1 + (Q_F / Q_C)$$

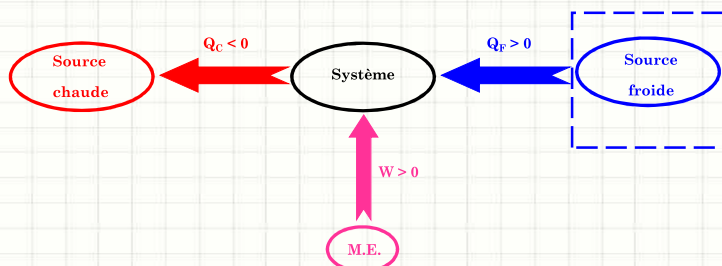
► Dans le cas d'un moteur réversible, on a : $(Q_C / T_C) + (Q_F / T_F) = 0$

$$\Rightarrow (Q_F / Q_C) = -(T_F / T_C) \Rightarrow \rho_{\text{rév}} = 1 - (T_F / T_C).$$

89

2.3.2. Réfrigérateur

Il s'agit d'une machine qui, en recevant un travail, refroidit la source froide (intérieur du réfrigérateur) et réchauffe le milieu extérieur jouant le rôle d'une source chaude (local par exemple) : $W > 0$, $Q_F > 0$ et $Q_C < 0$.



► L'efficacité du réfrigérateur est définie par : $e = \frac{(\text{ce qu'est utile})}{(\text{ce qu'est perdu})} = Q_F / W$

► Dans le cas d'un réfrigérateur réversible, on a :

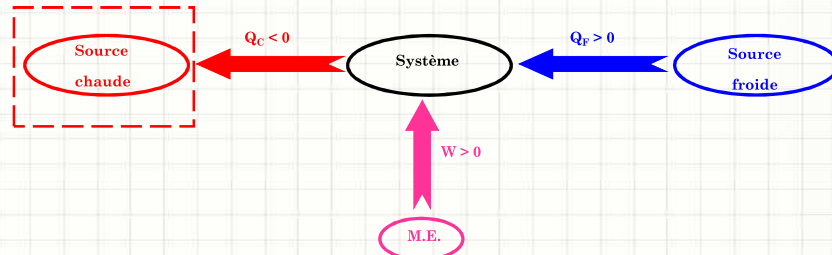
$$\bullet e_{\text{rév}} = (Q_F / W) = -Q_F / (Q_F + Q_C) = -1 / (1 + (Q_C / Q_F))$$

$$\Rightarrow \bullet e_{\text{rév}} = -1 / (1 - (T_C / T_F)) = (T_F / (T_C - T_F)).$$

90

2.3.3. Pompe à chaleur

Il s'agit d'une machine qui, en recevant un travail, réchauffe la source chaude (intérieur du local) et refroidit le milieu extérieur jouant le rôle d'une source froide (extérieur du local) : $W > 0$, $Q_C < 0$ et $Q_F > 0$.



► L'efficacité de la pompe à chaleur est définie par : $e = \frac{(\text{ce qu'est utile})}{(\text{ce qu'est perdu})} = \frac{-Q_C}{W}$

► Dans le cas d'une pompe à chaleur réversible, on a :

- $e_{\text{rév}} = (-Q_C / W) = Q_C / (Q_F + Q_C) = 1 / ((Q_F / Q_C) + 1)$

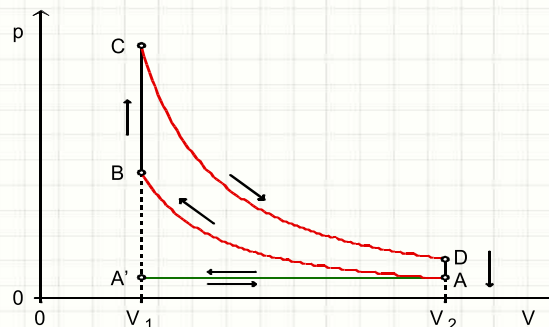
⇒ • $e_{\text{rév}} = 1 / (1 - (T_F / T_C)) = (T_C / (T_C - T_F))$.

91

3. EXEMPLE D'UN CYCLE MOTEUR

Un gaz subissant un cycle (suite de transformations ramenant le gaz à son état initial) peut fournir ou absorber du travail. Le premier cas est celui des moteurs thermiques : ce type de machine produit du travail en consommant de la chaleur (fournie par exemple de la combustion d'un carburant).

Dans cette partie, on va s'intéresser au fonctionnement d'un moteur à explosion (moteur essence) à 4 temps. Ci après, son cycle thermodynamique théorique (cycle réversible).



92

Dans cette partie, on va s'intéresser au fonctionnement d'un moteur à explosion (moteur essence) à 4 temps.

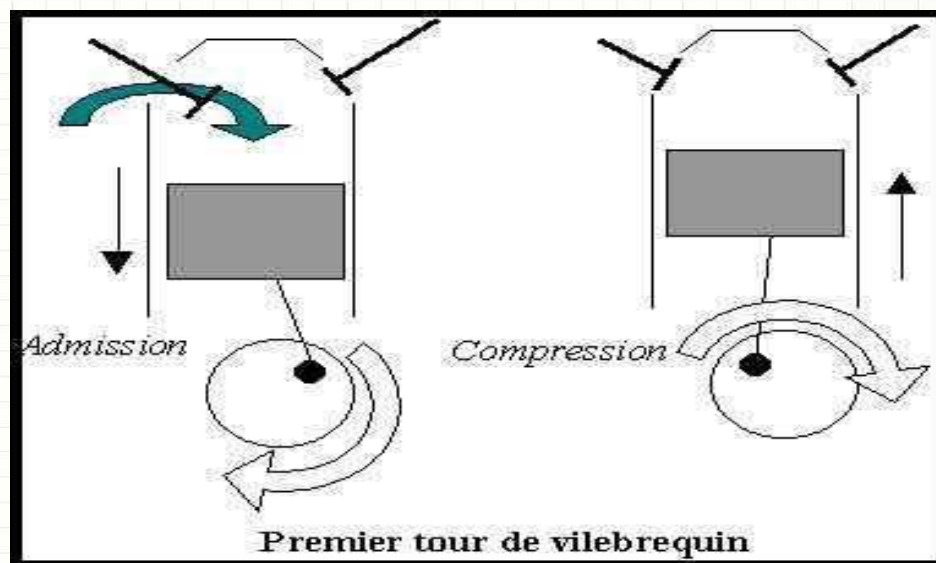
Premier temps (admission) : Partant du point, A', il y a aspiration du mélange, air + essence, jusqu'à la position, A.

Deuxième temps (compression) : Il y a compression du mélange par le piston au cours de l'étape, AB.

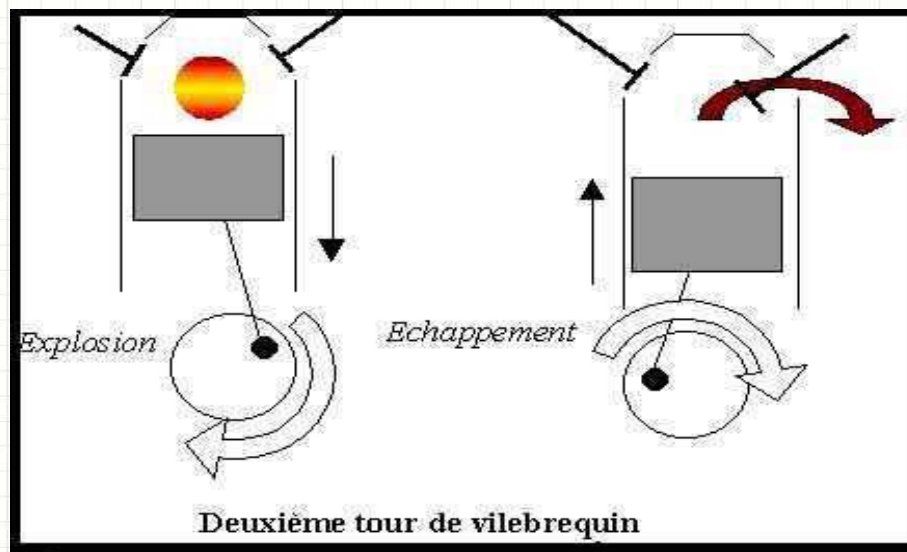
Troisième temps (explosion + détente) : L'étincelle de la bougie provoque l'explosion du mélange (étape BC) puis les gaz brûlés subissent une détente (étape CD).

Quatrième temps (échappement) : Les gaz brûlés sont chassés dans l'atmosphère extérieure (étapes DA et AA').

93



94



95

♦ On voit que le cycle proprement dit est constitué par ABCDA : L'étape, A'A, (parcourue deux fois en sens contraires) à ne pas considérer puisqu'elle ne participe ni aux échanges de travail ni aux échanges de chaleur.

♦ Les phases de compression (AB) et de détente (CD) sont supposées adiabatiques. Les seuls échanges de chaleurs se font suivant BC et DA. On suppose que le gaz qui subit ces transformations se comporte comme un gaz parfait.

♦ Pendant la phase d'explosion (transformation BC), le gaz reçoit une quantité de chaleur ($Q_1 > 0$) telle que :

$$Q_1 = \int_{T_B}^{T_C} mc_v dT$$

96

► On suppose que la chaleur spécifique, c_v , du gaz est indépendante de la température. Il s'en suit donc : $Q_1 = mc_v(T_C - T_B)$

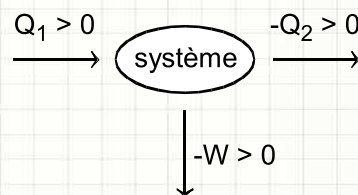
► A la fin de cette explosion, le gaz est porté à la température, T_C . On convient d'appeler la source de chaleur à, T_C , comme « *source chaude* ».

► La quantité de chaleur échangée par le gaz au cours de la transformation, DA, est, $Q_2 < 0$. Elle s'écrit sous la forme : $Q_2 = mc_v(T_A - T_D)$

► A la fin de la transformation, DA, le gaz est supposé mis en contact avec le milieu extérieur, à la température, T_A , qu'on désigne par « *source froide* ».

97

► Pour les systèmes moteurs, on définit un paramètre caractéristique qu'on appelle rendement : c'est le rapport entre le travail fourni au milieu extérieur et la quantité de chaleur reçue pour réaliser ce travail.



Ce rendement, ρ , est défini comme suit :

$$\rho = \frac{-W}{Q_1}$$

► Pour calculer le rendement, on applique le premier principe de la thermodynamique : $\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$

98

D'où :
$$\rho = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

► Les points A et B appartiennent à une même adiabatique :

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} = a^{\gamma-1} = \frac{T_B}{T_A}$$

avec, $a = \frac{V_2}{V_1}$: le rapport volumétrique (caractéristique du moteur).

► Les points C et D appartiennent à une même adiabatique :

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_D}{V_C} \right)^{\gamma-1} = a^{\gamma-1} = \frac{T_C}{T_D}$$

99

$$\Rightarrow \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_C} \right)^{\gamma-1} = a^{\gamma-1} = \frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D} = \frac{T_C - T_B}{T_D - T_A}$$

$$\Rightarrow a^{1-\gamma} = \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

$$\Rightarrow \rho = 1 - a^{1-\gamma}$$

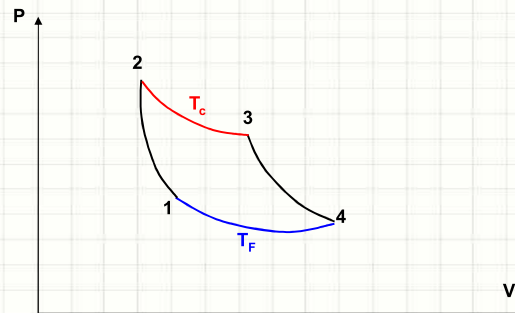
Remarque :

Pour les moteurs usuels, $a \approx 9$, et dans le cas du gaz assimilé à l'air ($\gamma = 1.4$), on trouve, $\rho = 58,5 \%$ (valeur théorique). Le cycle réel correspond donne $\rho \approx 35 \%$ (valeur réelle).

100

4. CAS IDÉAL DU CYCLE DE CARNOT D'UN GAZ PARFAIT

On dit qu'un système à fonctionnement cyclique effectue un "cycle de *Carnot*" lorsqu'il n'échange de la chaleur qu'avec deux sources et de façon réversible. Cela correspond au rendement maximum. Dans le diagramme de Clapeyron, un cycle de Carnot pour un gaz correspond à un raccordement de deux isothermes et de deux adiabatiques.



101

► Supposons un gaz parfait parcourant un tel cycle dans le sens moteur (1→2→3→4→1). Il est en contact avec la source chaude à T_c (isotherme 2→3) et ensuite avec la source froide à la température T_f (isotherme 4→1) ($T_f < T_c$).

► La quantité de chaleur échangée par le gaz lors de la transformation isotherme (2→3) est :

$$dQ_C = -VdP = -nRT_C \frac{dP}{P}$$
$$\Rightarrow Q_C = nRT_C \ln\left(\frac{P_2}{P_3}\right) > 0.$$

► La quantité de chaleur échangée par le gaz lors de la transformation isotherme (4→1) est :

$$dQ_F = -VdP = -nRT_F \frac{dP}{P}$$
$$\Rightarrow Q_F = nRT_F \ln\left(\frac{P_4}{P_1}\right) < 0.$$

102

► La loi de Laplace pour les adiabatiques (1 → 2) et (3 → 4) donne ($T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{constante}$) :

$$T_F^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_C^\gamma P_2^{1-\gamma} \quad \text{et} \quad T_c^\gamma P_3^{1-\gamma} = T_F^\gamma P_4^{1-\gamma}$$

Donc :

$$\left(\frac{T_c}{T_F}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{P_4}{P_3} \Rightarrow \frac{P_2}{P_3} = \frac{P_1}{P_4}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = nR \left(\ln\left(\frac{P_2}{P_3}\right) + \ln\left(\frac{P_4}{P_1}\right) \right) = nR \left(\ln\left(\frac{P_2}{P_3} \times \frac{P_4}{P_1}\right) \right) = nR \left(\ln\left(\frac{P_1}{P_4} \times \frac{P_4}{P_1}\right) \right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0 \quad (\text{C'est la relation ou l'égalité de Carnot-Clausius})$$

Le rendement est donc :

$$\rho = \frac{-W}{Q_c} = \left(\frac{Q_C + Q_F}{Q_C} \right) = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} \Rightarrow \rho = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Remarque :

Cette valeur du rendement du cycle de Carnot ne peut être dépassée par aucun moteur réel fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur.

103