

Ecole Supérieure de Technologie – Salé
Département : Génie Urbain et Environnement
Filière : Licence 3ER
Cours de la Thermodynamique
Pr Najma LAAROUSSI

Sommaire

THERMODYNAMIQUE	4
1. Introduction	4
2. Définition des variables thermodynamiques fondamentales	4
3. L'équation d'état	4
4. Gaz parfait	4
5. Mélanges de gaz parfaits	5
6. Fonctions d'états thermodynamiques	6
6.1. Energie interne U	6
6.2. Système isolé	7
6.3. Importance en chimie	7
6.4. Enthalpies H	7
6.5. Entropie S	8
6.6. Température constante : Energie libre de Helmholtz	8
6.7. Equilibre à température constante : Réactions à pression constante	9
7. Système thermodynamique et état d'équilibre	10
7.1. Définition du système	10
8. Travail et Chaleur	11
8.1. Notion de travail	11
8.2. Travail de la force de pression	12
8.3. Température et chaleur	13
8.4. Echanges d'énergie	14
9. Etat du système	14
10. Evolution ou transformation du système	15
11. Equations d'état du système et fonction d'état	16
12. Le premier principe de la thermodynamique	17
12.1. Enthalpie H	19
13. Le deuxième principe	20

13.1.	Transformations Irréversibles	21
13.2.	Postulats d'irréversibilité.....	22
13.3.	Enoncé mathématique du deuxième principe	23
13.4.	Notion d'entropie S	24
13.5.	Conséquences du deuxième principe.....	27
14.	Les cycles	28
15.	Calcul des variations d'entropie	30
16.	Le principe zéro	31
16.1.	Energie interne U d'un Gaz parfait (1 ^{ère} loi de Joule)	31
16.2.	Conséquences pour les 4 transformations de base	32
17.	Cycles thermodynamiques usuels	33
17.1.	Cycle de Carnot.....	34
17.2.	Cycle de Rankine.....	35
	Surchauffe	35
17.3.	Cycle de Stirling	36
17.4.	Cycle de Joule de la turbine à gaz.....	37
18.	Applications et exemples	37
18.1.	Exemple d'un moteur "ditherme" réel.....	37
19.	Les machines frigorifiques.....	39
19.1.	Réfrigérateurs (ou climatiseurs).....	39
19.2.	Pompes à chaleur.	41
	Récapitulatif :	43

THERMODYNAMIQUE

1. Introduction

La thermodynamique est la science :

- ▶ étudie et décrit le comportement d'un système, en fonction de la **température T**, d'**énergie** (chaleur Q, travail W...) et d'**entropie S**.
- ▶ étudie l'évolution d'un système en considérant les **variations d'état**, lors d'échanges d'énergie entre le milieu extérieur et le système.
- ▶ repose sur deux notions de base, l'énergie interne (U) et l'entropie (S).

2. Définition des variables thermodynamiques fondamentaux

Les paramètres fondamentaux d'état sont la pression P, la température T et le volume spécifique V (ou molaire).

3. L'équation d'état

Les états d'équilibre d'un système physiquement homogène et les processus équilibrés (réversibles) dont il est le siège peuvent être représentés graphiquement par des points et par des courbes sur un plan de coordonnées orthogonales cartésiennes en portant sur les axes les paramètres d'état du système ou les fonctions d'état reliées à ceux-ci de façon univoque. Une telle représentation graphique est appelée un diagramme thermodynamique qui est une représentation graphique :

Exemple : $V=f(p)$, $S=f(T)$, $S=f(H)$.

4. Gaz parfait

On appelle gaz parfait un gaz dans lequel sont absentes les forces d'interaction intermoléculaire. Les gaz sont admis parfaits si leurs états sont considérés loin des domaines de transformations de phase.

Les gaz parfaits obéissent aux lois suivantes :

1. **Loi de Boyle - Mariotte** : à $T=\text{cte}$ et $m=\text{cte}$,

Le produit de la pression par le volume du gaz est constant :

$$pV = \text{cte} = p_0V_0$$

2. **Loi de Gay - Lussac** : à $p=\text{cte}$,

Le volume V d'une masse de gaz est proportionnel à sa température absolue :

$$V=\alpha V_0T = V_0T/T_0,$$

où V_0 est le volume du gaz à $T_0 = 273,15\text{K}$,

$\alpha = 1/T_0$ est le coefficient de dilatation volumétrique à pression constante

3. **Loi de Charles** : à $V=\text{cte}$,

La pression d'une masse de gaz est proportionnelle à sa température absolue :

$$p = T \times (p_0/T_0)$$

où p_0 est la pression du gaz à $T_0 = 273,15\text{K}$.

4. **Loi d'Avogadro** : tout volume de gaz parfait pris dans les mêmes conditions de pression et température renferme un même nombre de molécules.

Dans les conditions normales ($T_0 = 0^\circ\text{C}$ et $p = 101325\text{Pa} = 101325 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 10,19\text{mCE}$) les gaz parfaits occupent le volume $V_M = 22,414 \text{ L}$.

L'équation d'état d'un gaz parfait est de la forme:

$$PV = nRT$$

p : pression en (Pa)

V : volume en (m^3)

T : température en (K)

n : nombre de mole (mole).

R est la constante universelle des gaz, $R = 8,314 \text{ Jk}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La masse de n molécules d'un gaz est $m = n \cdot M$ où M est la masse molaire du gaz. L'équation d'état des gaz parfaits peut alors s'écrire:

$$PV = (m/M)RT = m r T \text{ avec } r = R/M$$

Cas : Gaz Réel

Le dioxyde de carbone " CO_2 " est un gaz réel :

$$(P + 0,36/V^2) \times (V - 4,3 \cdot 10^{-5} \cdot n) = n \cdot R \cdot T$$

5. Mélanges de gaz parfaits

Le *mélange de gaz* est l'ensemble de plusieurs gaz différents qui, dans des conditions données, n'entrent pas en réaction chimique l'un avec l'autre. Le mélange de gaz représente un système thermodynamique homogène.

On appelle *fraction massique* W_i du i -ème gaz faisant partie du mélange le rapport de sa masse m_i à la masse m de tout le mélange.

$$W_i = \frac{m_i}{m_T} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}$$

où N est le nombre total de gaz différents constituant le mélange.

On appelle *fraction molaire* x_i du i -ème gaz le quotient du nombre de moles de ce gaz par le nombre total de moles du mélange.

$$x_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{M_i}}$$

où M_i est le poids moléculaire (masse molaire) de la i -ème composante.

On appelle *pression partielle* p_i du i -ème gaz du mélange la pression qu'exercerait ce gaz si tous les autres gaz étaient éliminés du mélange, le volume et la température étant les mêmes :

$$p_i = n_i \frac{R T}{V} = \frac{m_i}{M_i} \frac{R T}{V}$$

où V et T sont le volume et la température du mélange.

La loi de Dalton: la pression totale d'un mélange d'un gaz parfait est la somme de leurs pressions partielles:

$$P = \sum_{i=1}^N p_i = n \frac{R T}{V} = \frac{R T}{V} \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{M_i}$$

$$x_i = p_i / p$$

On appelle volume partiel V_i du i -ème gaz du mélange le volume qu'occuperait ce gaz si tous les autres gaz étaient éliminés du mélange, la pression et la température restant les mêmes:

$$V_i = n_i \frac{R T}{p} = \frac{m_i}{M_i} \frac{R T}{p}$$

Des deux dernières équations, on déduit la loi d'Amagat ou deuxième loi de Dalton: le volume d'un mélange de gaz parfaits est égal à la somme de leurs volumes partiels:

$$V = \sum_{i=1}^N V_i$$

Pour calculer les paramètres (p, T, V) d'état d'un mélange de gaz parfaits, on peut utiliser l'équation de Clapeyron écrite sous la forme:

$$pV = \frac{m}{\bar{M}} R T$$

$$pV = m \bar{R} T$$

où $\bar{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{w_i}{M_i}}$ est le poids moléculaire apparent du mélange,

et $\bar{R} = \frac{R}{\bar{M}} = R^* \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{M_i}$ la constante spécifique des gaz du mélange.

6. Fonctions d'états thermodynamiques

On appelle fonction d'état une caractéristique physique du système dont la variation, lors du passage d'un état à l'autre, ne dépend pas du chemin suivi ; elle est déterminée par les valeurs des paramètres de l'état initial et final. Les fonctions d'état sont :

- Energie interne U .
- Enthalpie H .
- Entropie S .
- Energie libre de Helmholtz, F .
- Energie libre de Gibbs G .

6.1. Energie interne U

- Somme des énergies emmagasinées par un système,
- La variation d'énergie interne ΔU égale à l'échange de travail et de chaleur entre l'état initial et l'état final.

$$\Delta U = W + Q$$

Exemple: gaz parfait :

$$U = nN_A \frac{3}{2} kT = n \left(\frac{3}{2} R \right) T = nC_v T$$

Avec :

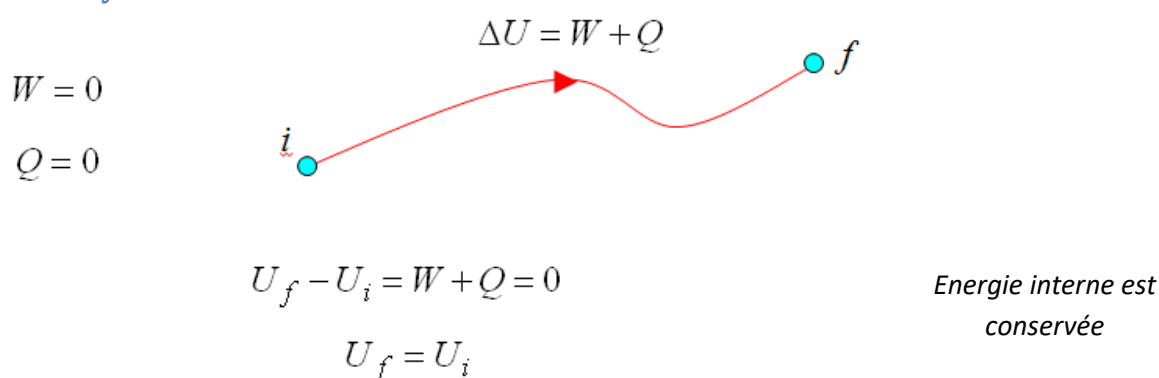
$$R = k \times N_A$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et k est la **constante** de Boltzmann.

U = Énergie (mécanique + chimique + nucléaire)

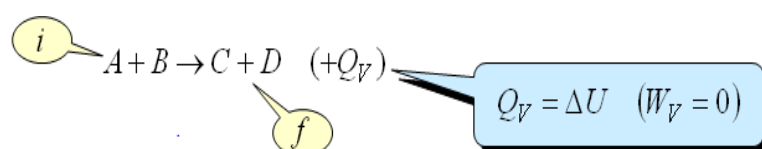
$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg/s}^2 \cdot \text{K}$$

6.2. Système isolé



6.3. Importance en chimie

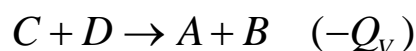
Transformation (réaction) à volume constant :



Principe de Hess

ΔU est indépendant du chemin suivi entre i et f : la chaleur dégagée ou absorbée lors d'une réaction à volume constant est la même, quelles que soient les étapes de cette réaction.

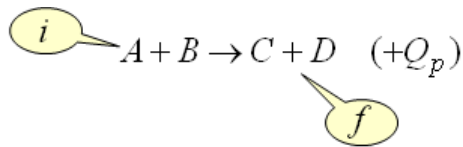
Réaction inverse :



6.4. Enthalpies H

L'enthalpie, notée H , est la mesure de l'énergie du système qui peut être dégagée sous forme de chaleur. (Enthalpie = quantité de chaleur libérée par un système).

Réaction chimique à pression constant :



$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV) = \Delta H$$

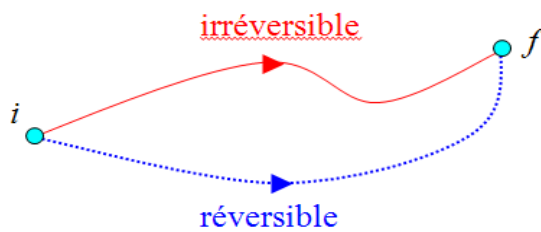
$$H = U + pV$$

$$\Delta H = H_f - H_i = Q_p$$

A pression constante, la chaleur de réaction égale à la variation d'enthalpie du système. C'est la grandeur thermodynamique (H), fonction d'état définie par la relation : $H = U + PV$ (U : énergie interne, P : pression et V : volume).

La quantité de chaleur, reçue par un système qui évolue à pression constante, est égale à sa variation d'enthalpie.

6.5. Entropie S

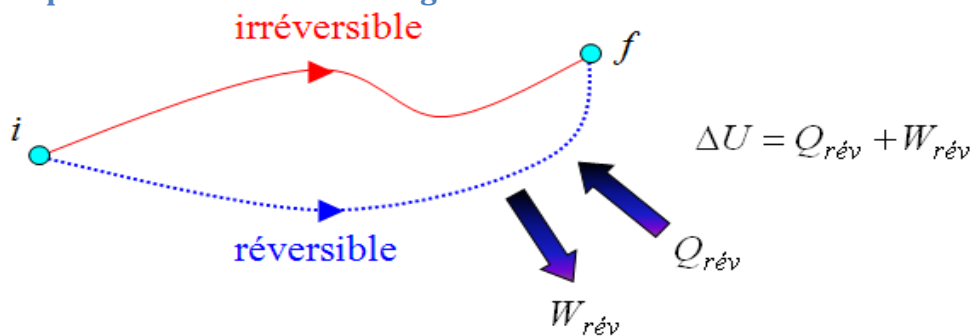


$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\partial Q_{rev}}{T}$$

Figure.1

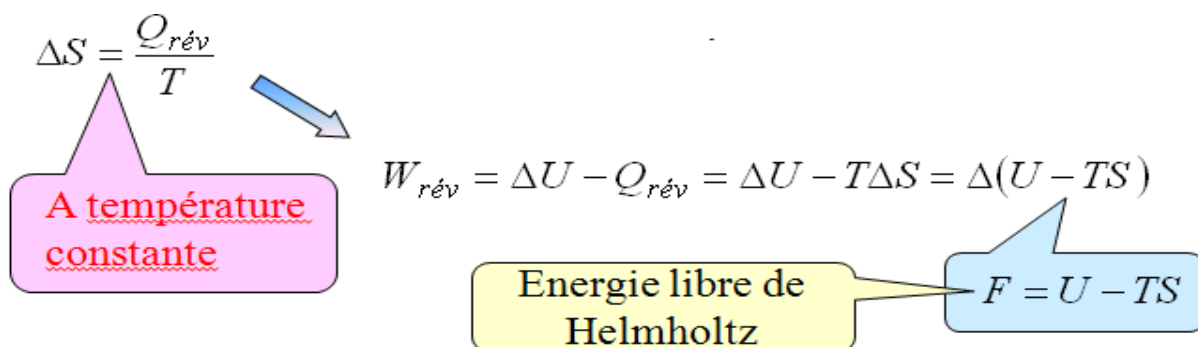
Remarque : Dans un système isolé, l'entropie ne peut qu'augmenter ou rester constante

6.6. Température constante : Energie libre de Helmholtz



$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev}$$

Figure.2



6.7. Equilibre à température constante : Réactions à pression constante

On définira une nouvelle fonction d'état G, que l'on appellera fonction de Gibbs ou Enthalpie libre par la relation :

$$G = F + pV$$

$$G = U - TS + pV$$

Conclusion

Fonction d'état	Variables naturelles	Différentielle	Expression (forme générale) (considérations intensif/extensif)
Energie Interne U	S, V, n	$dU = TdS - pdV + \mu dn$	$U = n \cdot u\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right)$
Enthalpie H $H = U + pV$	S, p, n	$dH = TdS + Vdp + \mu dn$	$H = n \cdot h\left(\frac{S}{n}, p\right)$
Energie Libre F $F = U - TS$	T, V, n	$dF = -SdT - pdV + \mu dn$	$F = n \cdot f\left(T, \frac{V}{n}\right)$
Enthalpie Libre G $G = U + pV - TS$	T, p, n	$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$	$G = n \cdot g(T, p)$

Tableau.1

n est le nombre de mole, si n=cte, dn=0

7. Système thermodynamique et état d'équilibre

7.1. Définition du système

Pour décrire thermodynamiquement un système, il faut :

- définir le système en délimitant ses frontières par rapport au milieu extérieur
- définir l'état du système par ses variables

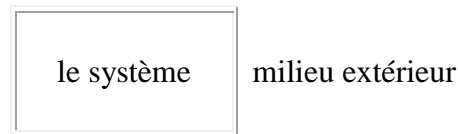


Figure.3: Délimitation du système

Le système peut être :

- **Isolé**
- **Ouvert**
- **Fermé,**
- **Adiabatique** c.à.d isolé thermiquement ($Q = 0$)
- **Rigide** c.à.d indéformable ($W = 0$)

Système	Echange Matière	Echange Energie
Isolé	Non	Non
Fermé	Non	Oui
Ouvert	Oui	Oui

Tableau.2 : Echange de masse et d'énergie entre le système et le milieu extérieur

Définitions :

Système isolé = corps ou ensemble de corps que l'on isole, par la pensée, du monde qui l'entoure (appelé alors « extérieur »). Pour cela on le limite par des parois (qui peuvent être imaginaire. Ce sera généralement un fluide (=liquide ou gaz).

Exemple : fluide enfermé dans un piston, morceau de cuivre...

Système fermé = système qui garde sa masse intacte durant sa transformation.

Exemple : morceau de cuivre que l'on chauffe, fluide dans un compresseur à piston, fluide dans un tuyau fermé.

Système ouvert= système qui ne garde pas sa masse intacte durant sa transformation.

Exemple : fluide dans un compresseur à piston muni de clapets d'échappement, fluide qui s'échappe d'une bouteille. Morceau de cuivre que l'on coupe en deux.

8. Travail et Chaleur

8.1. Notion de travail

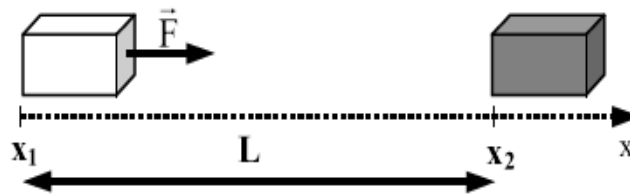


Figure.4

$$W_{12} = \int_{x_1}^{x_2} F(x).dx$$

Travail= énergie à dépenser pour déplacer ou déformer un corps :

Représentation graphique :

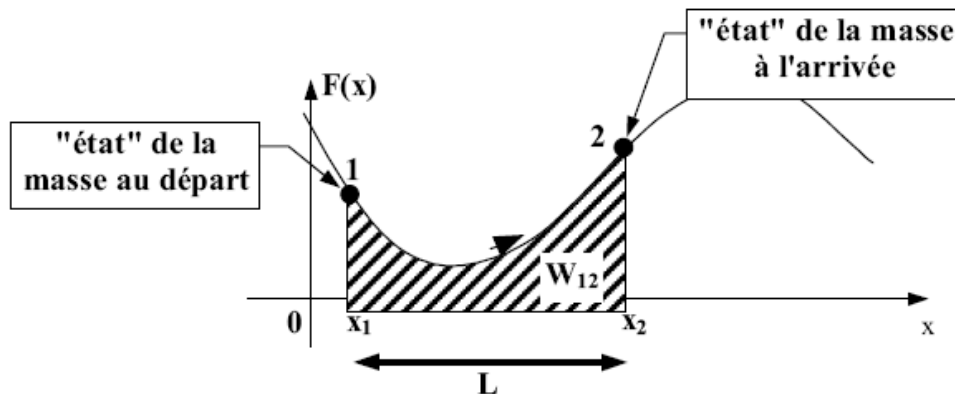


Figure.5

* **Remarque :** $W_{12}=F \times L$ si F est constante le long du trajet.

* W_1 n'a aucun sens, W_2 non plus : W_{12} n'est pas une « fonction d'état ».

8.2. Travail de la force de pression

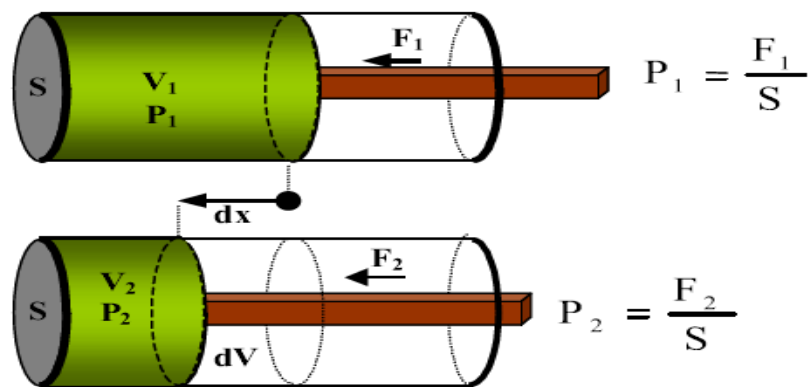
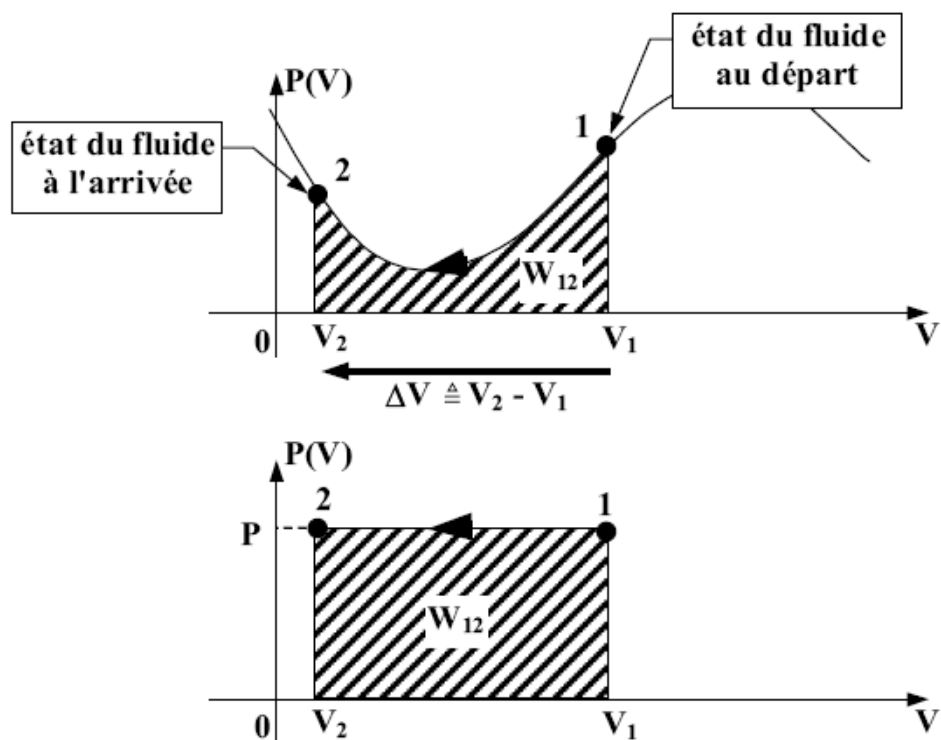


Figure.6

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P.dV$$

W_{12} : Energie utilisée pour passer de l'état 1 à l'état 2.

Représentation graphique dans le plan $P(V)$:



Transformation isobare $\Rightarrow W_{12} = -P \times (V_2 - V_1)$

Figure.7

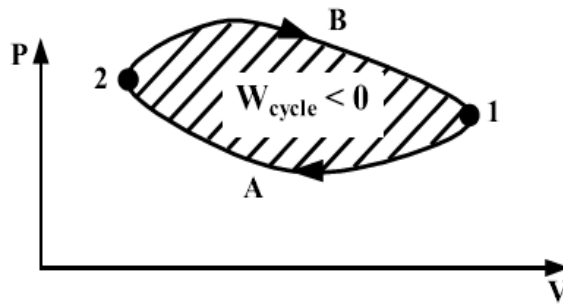


Figure 8: Cycle de transformations $\Delta U_{\text{cycle}}=0$

8.3. Température et chaleur

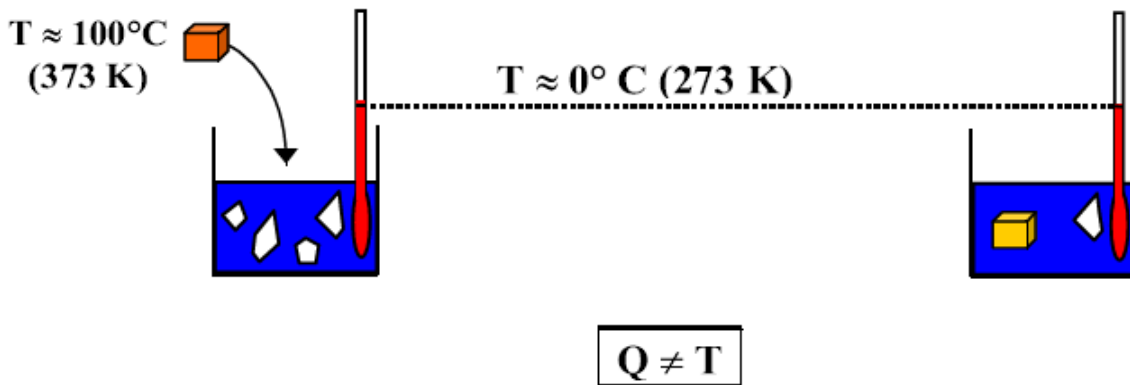


Figure.9

La chaleur Q perdue par la masse m de métal a simplement fait fondre la glace. La chaleur est une grandeur physique mesurable.

Pour le métal : $Q=m \times C_p \times \Delta T$ avec C_p la chaleur massique du métal en $J.kg^{-1}.K^{-1}$.

La chaleur massique de l'eau : $C_{p-eau}=4184 J.kg^{-1}.K^{-1}=1 kcal.kg^{-1}.K^{-1}$

C'est la quantité de chaleur à fournir pour échauffer 1kg d'eau de 1°C.

Note : 1 calorie = 4,18684 Joule

Corps	Aluminium	Cuivre	eau	fer	Hélium(C_v)	Plomb
$C [kcal.K^{-1}.kg^{-1}]$	0,214	0,092	1	0,110	1,25	0,030
$C (J.K^{-1}.kg^{-1})$	896	385	4184	460	5230	125

Tableau.3

La capacité calorifique massique d'un corps C ($J/kg.k$) dépend de la masse du corps, de sa composition chimique, de son état thermodynamique et du mode de transmission de la chaleur.

La chaleur spécifique $c(J/k)$ est la capacité calorifique de l'unité de masse d'un corps homogène.

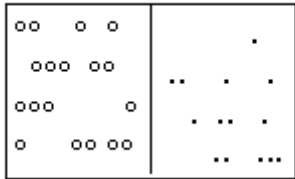
Pour un corps homogène,

$$c = m \times C$$

où m est la masse du corps.

8.4. Echanges d'énergie

Les échanges d'énergie sous forme de chaleur (Q) ou de travail (W) sont alors interprétés à l'échelle microscopique comme une manifestation de l'agitation moléculaire sous forme désordonnée (Q) ou ordonnée (W).



$$T_2 > T_1$$

Figure.10 : Transfert de chaleur Q

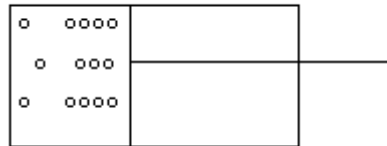


Figure.11 : Transfert de travail W par un piston

Unités :

- *Système MKS (ou SI)*

- temps en [s]
- température en degré [K], avec $T [K] = T^{\circ}C + 273,15$
- pression en Pascal [Pa] ou $[N/m^2]$
 $P = [Pa] = [N/m^2]$ et **1bar = 10^5 Pa = 750 Torr, $1kgf/cm^2=0,9807bar=10^5Pa$**
- l'énergie en Joule [J], et **1cal = 4,184 Joules**
- la puissance P en Watt [W], et $1W = 1J/s$

Fluide	Air	Eau
ρ (kg/m ³)	1,254	1000

Tableau.4

9. Etat du système

L'état du système est décrit par ses variables macroscopiques (m, p, V, T, n...) dites aussi **variables d'état**. A un système donné est associé tout un ensemble d'états possibles.

On dit qu'un système est à **l'état d'équilibre thermodynamique**, si ces variables d'état ont des valeurs **constantes**. On distingue alors selon les cas :

- variables ou grandeurs **thermiques** (p, V, T) ou **calorifiques** (U, H, W, Q, S)
- variables **extensives** c.à.d proportionnelles à la quantité de matière telles (m, V, U...) ou variables **intensives** c.à.d indépendantes de la masse telles (p, T, concentration...) On définit souvent des **grandeurs massiques** c.à.d rapportées à l'unité de masse du système, telles :
 - le volume massique : $v = V/m$ en $[m^3/kg]$

- l'énergie interne ou l'enthalpie massique : $u = U/m$ ou $h = H/m$ en [J/kg]

Ces grandeurs sont reliées entre elles par des relations, exemple :

$$\mathbf{m} = \rho \times \mathbf{V} \text{ ou } \mathbf{q_m} = \rho \times \mathbf{q_v} \text{ (pour les débits massiques et volumiques)}$$

Avec $\mathbf{q_m} = \rho \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{S}$ où v est la vitesse de l'écoulement du fluide.

Pour un écoulement stationnaire : $\rho_1 v_1 S_1 = \rho_2 v_2 S_2$ (**équation de continuité ou conservation de la masse**)

(Pour un fluide incompressible $\rho = \text{cte}$ donc $v_1 S_1 = v_2 S_2$)

10. Evolution ou transformation du système

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

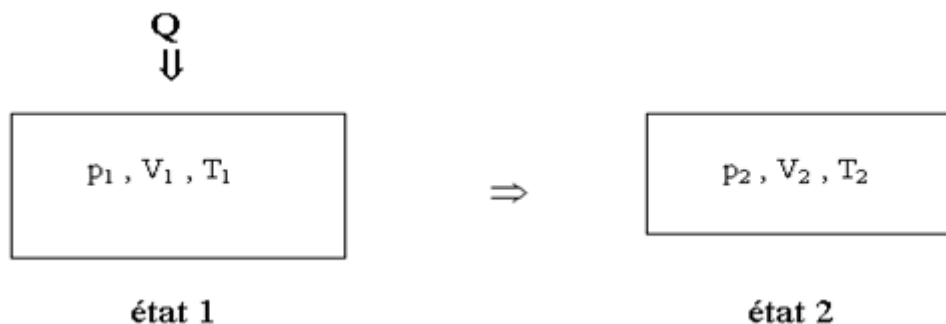


Figure.12 : Transformation du système par échange d'énergie (apport de chaleur Q)

Au cours d'une transformation les **variables d'état** du système **varient**, pour atteindre un autre état d'équilibre. Le passage de l'état d'équilibre (1) à l'état d'équilibre (2) se déroule généralement **hors équilibre**.

On distingue alors entre :

- transformations **réversibles** (ou idéales) : ce sont des transformations infiniment lentes formées d'une succession d'états d'équilibre
- transformations **irréversibles** : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre

La réversibilité d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires différents peu d'états d'équilibre (états quasi-statiques). Les transformations **naturelles** spontanées sont irréversibles : elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens (ex. la détente d'un gaz des HP vers BP, l'écoulement de la chaleur des HT vers BT...).

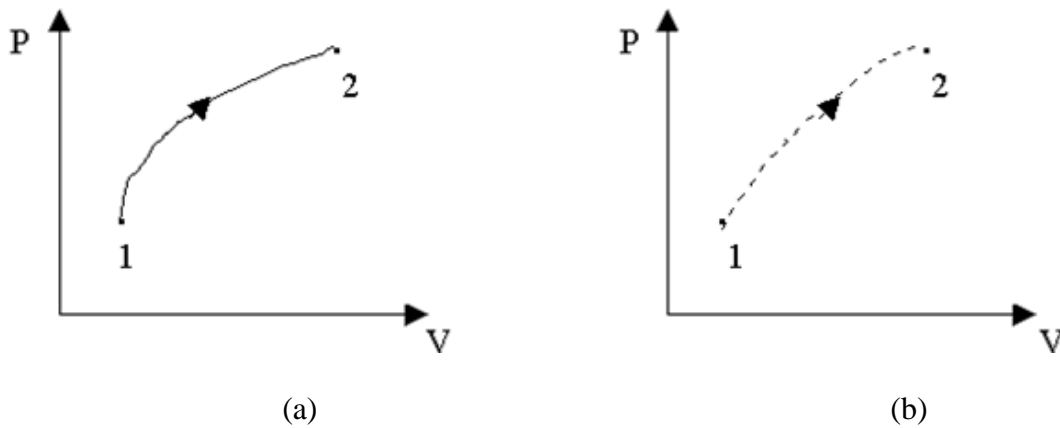


Figure.13: Transformations a) irréversibles et b) réversibles

11. Equations d'état du système et fonction d'état

Les variables d'état ne sont **pas toutes indépendantes**, mais liées entre elles par des équations, qui sont dites équations d'état du type : $f(p, V, T, n) = 0$.

exemple. : l'équation d'état des **gaz parfaits** : $pV = nRT$

* ici, il n'y a que deux variables indépendantes d'où, $p = f(V, T)$ ou $V = f(p, T)$ ou $T = f(p, V)$

● Représentation graphique des évolutions du système

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes, permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise ainsi, les diagrammes suivants : les diagrammes **de Clapeyron (P,V)** ou d'Amagat (PV, V), les diagramme entropique (T,S) et de Mollier (P,H), le diagramme (H,S).

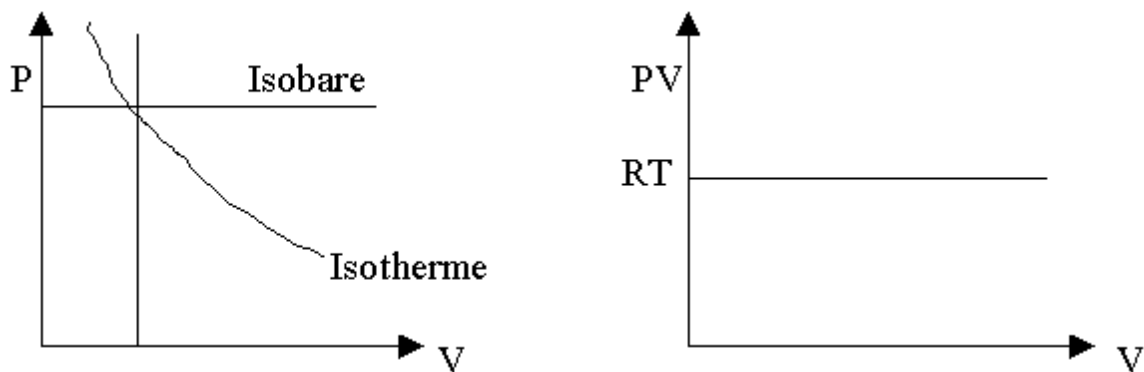


Figure.14: Les diagrammes de Clapeyron (p,V) et d'Amagat du gaz parfait

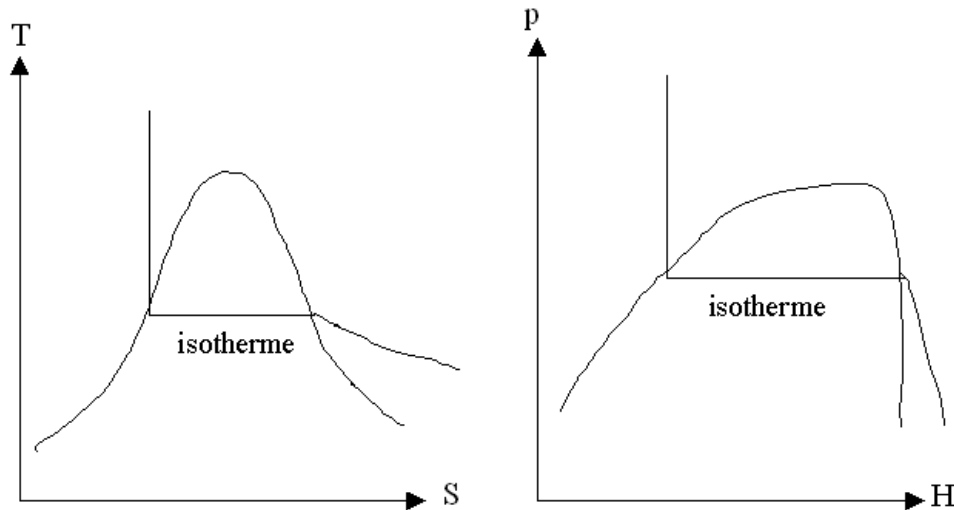


Figure.15: Les diagrammes entropique (T,S) et enthalpique (p,H) des gaz réels

* On distingue entre **différentes transformations** qui sont facilement représentées dans ces diagrammes précédents (par des droites verticales ou horizontales), à savoir :

- la transformation **isochore** ($V = \text{cte}$)
- la transformation **isobare** ($P = \text{cte}$)
- la transformation **isotherme** ($T = \text{cte}$) satisfaisant à : $PV = \text{cte}$
- la transformation **isentropique** ($S = \text{cte}$) ou ($Q = 0$ adiabatique) régit par : $pV^\gamma = \text{cte}$
- la transformation **polytrophe** satisfaisant à : $PV^n = \text{cte}$ avec $1 < n < \gamma$

● Les Fonctions d'Etat

NOTE. : l'énergie interne U , l'enthalpie H et l'entropie S sont des fonctions d'état mais, le travail W et la chaleur Q ne sont pas des fonctions d'état

12. Le premier principe de la thermodynamique

Le premier principe dit aussi principe de **conservation de l'énergie**, stipule que :

- l'énergie du système **se conserve** au cours des transformations du système (c.à.d ne se dégrade pas)
- l'énergie du système est **seulement transformée** d'une forme d'énergie en une autre (équivalence des formes d'énergie)

L'énergie interne d'un **système isolé** reste constante, $U = \text{cte}$ et $\Delta U = 0$.

L'énergie d'un **système non isolé** peut **varier** par suite d'échanges d'énergie (Q, W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état 1 à un état 2 : on dit qu'il **subit une transformation**.

D'après le premier principe :

- la variation d'énergie interne du système au cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$
- l'énergie interne du système varie donc pendant la transformation :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

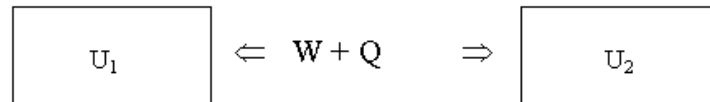


Figure.16 : Variation de l'énergie interne du système

Enoncé du premier principe
 " La somme algébrique du travail W et de la chaleur Q échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ΔU de son énergie interne ".

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

- cette variation est **indépendante** de la nature des transformations, c.à.d du chemin suivi par cette transformation
- cette variation **ne dépend que** de l'état initial 1 et de l'état final 2
- Rappel : $U = E_{\max}$ que peut fournir un corps au repos, sans perte de masse.

Exemple

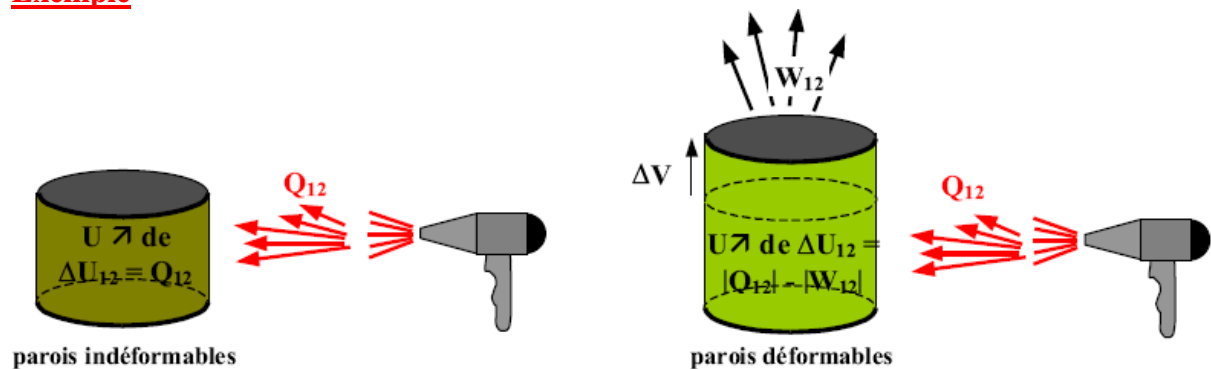


Figure.17

Rappel du premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12}$$

Dans ce cas étudié : ($Q_{12} > 0$ et $W_{12} < 0$).

W_{12} et Q_{12} sont ≤ 0 s'ils sont perdus par le système.

W_{12} et Q_{12} sont ≥ 0 s'ils sont reçus par le système.

Sur un cycle de transformation de corps :

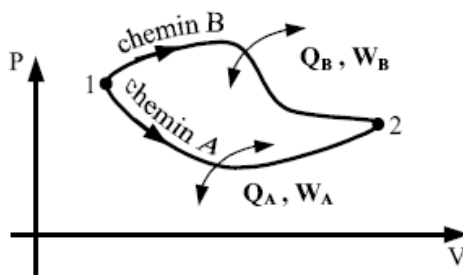
$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$$

Remarque pour N transformations :

$$\begin{aligned} W_{\text{cycle}} &= W_{12} + W_{23} + \dots + W_{N1} \\ Q_{\text{cycle}} &= Q_{12} + Q_{23} + \dots + Q_{N1} \end{aligned}$$

Application du premier principe sur un cycle

Considérons deux transformations entre l'état 1 et l'état 2 formant un cycle, selon le chemin suivi A ou B, on a :



$$\begin{aligned} W_A + Q_A - (W_B + Q_B) &= 0 \\ \Rightarrow W_A + Q_A &= W_B + Q_B \\ \Rightarrow \Delta U_{12} &\text{ ne dépend pas du chemin suivi} \\ \Rightarrow U &\text{ est une "fonction d'état"} \end{aligned}$$

Figure.18

On a ainsi démontré que la somme $W + Q$ égale à ΔU **ne dépend pas du chemin suivi** et donc la fonction U est une fonction d'état (alors que W et Q pris individuellement ne sont pas des fonctions d'état).

12.1. Enthalpie H

L'enthalpie est définie par la relation :

$$H = U + pV$$

- c'est une énergie exprimée en [J] ou [kcal]
- c'est aussi une **fonction d'état** comme l'énergie interne U

On a vu que pour une transformation infinitésimale que : $dU = dW + dQ$

$$\text{soit, } dU = dQ - p dV \text{ car } dW = -p dV$$

$$\text{or, } dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$$

$$\text{soit, } dH = dQ + V dp$$

● **Conséquences**

- pour une **transformation isochore** ($V = \text{cte}$) : $dU = dQ$ (car $dV = 0$)

$$\text{d'où, } dU = dQ = c_v dT = m \times C_v dT \quad (1)$$

$$\text{et } c_v = (dU/dT)_v \quad (2)$$

- pour une **transformation isobare** ($p = \text{cte}$) : $dH = dQ$ (car $dp = 0$)

$$\text{d'où, } dH = dQ = c_p dT = m \times C_p dT \quad (3)$$

$$\text{et } c_p = (dH/dT)_p \quad (4)$$

- pour les **transformations isochores**, on utilisera donc la **fonction énergie interne** soit $U = f(V, T)$ et les relations (1) et (2)
- pour les transformations **isobares**, on utilisera par contre la **fonction enthalpie**, soit $H = f(p, T)$ et les relations (3) et (4).

● les coefficients calorimétriques

On utilise souvent les relations suivantes :

$$dQ = c_v dT + l dV \text{ ou } dQ = c_p dT + h dp$$

$$\text{d'où, } dU = (l - p) dV + c_v dT$$

$$dH = (h + V) dp + c_p dT$$

où, l et h sont dits les coefficients calorimétriques.

On montre que :

$$l = (c_p - c_v)(dT/dV)_p$$

$$h = - (c_p - c_v)(dT/dp)_v$$

On pose également :

$$dQ = \lambda dp + \mu dV$$

$$\text{avec, } \lambda = c_p(dT/dp)_v$$

$$\mu = c_v(dT/dV)_p$$

13. Le deuxième principe

Le **premier principe** qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le **bilan d'énergie** des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Mais, ce bilan énergétique **ne permet pas de prévoir** le **sens d'évolution** des systèmes.

Exemple : sens des réactions chimiques ou des transformations naturelles, ou le transfert spontané de la chaleur du chaud vers le froid.

Le premier principe par son bilan **n'exclut pas** le transfert de la chaleur du froid vers le chaud (ce qui est impossible) et il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut introduire **un deuxième principe** dit aussi **principe d'évolution**, déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes. Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite **entropie S** qui décrit le comportement des systèmes par la **maximalisation** de leur entropie :

- L'entropie S d'un système **croît** si le système tend vers son équilibre : d'où $\Delta S > 0$
- L'entropie S est **maximum** si le système est à l'équilibre

13.1. Transformations Irréversibles

Certaines transformations naturelles sont irréversibles : elles n'évoluent que dans un seul sens.

● **Exemple.1 :** la détente d'un gaz, caractérisée par:



Figure.19: Détente irréversible d'un gaz

- l'état initial 1 (les deux gaz séparés par une cloison) est relativement **ordonné**, car presque toutes les molécules sont concentrées du côté HP: cet état est hautement instable
- dans l'état final 2, en perçant un trou dans la cloison, un grand nombre de molécules passent du côté BP jusqu'à l'état d'équilibre caractérisé par une répartition homogène des molécules des deux côtés
- - l'écoulement brusque du gaz d'une HP \rightarrow BP
- la détente est spontanée et irréversible

L'état final 2 est plus **désordonné** (mélange homogène) et surtout cet état est **stable**.

● **Exemple. 2:** le transfert spontané de la chaleur, caractérisé par:

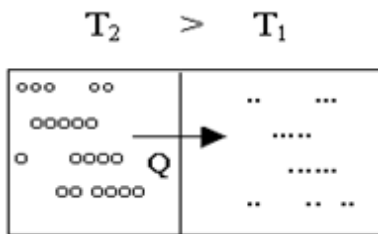


Figure.20: Transfert de chaleur irréversible

- dans l'état initial 1(cloison en place), les molécules les plus agitées ($^{\circ}$) sont situées du côté gauche et les molécules moins agitées ($.$) du côté droit: ceci correspond à un certain ordre où les molécules ($^{\circ}$) sont séparées des molécules ($.$): c'est un état hors-équilibre
- dans l'état final 2 (cloison enlevée), les molécules plus chaudes ($^{\circ}$) diffusent vers la droite et communiquent par chocs une partie de leur énergie aux molécules plus froides ($.$), pour atteindre finalement un état d'équilibre où les deux

régions sont à la même température.

- l'écoulement de la chaleur des HT \rightarrow BT
- ce transfert est spontané et irréversible

L'état final d'équilibre, les molécules ont en moyenne même énergie cinétique et le système est caractérisé par un **plus grand désordre**.

● **Exemple.3:** une **roue de voiture** en mouvement est freinée progressivement jusqu'à son arrêt, avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante



- jamais, on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remonter la pente

Figure.21: Freinage d'une roue

*Ces **processus naturels** sont **irréversibles** et respectent le premier principe (énergie conservée), comme d'ailleurs les processus inverses qui sont impossibles.

Le premier principe n'exclut donc pas ces transformations inverses : mais, il n'explique pas leur sens privilégié et donc leur irréversibilité.

On a vu dans les deux exemples précédents que les **systèmes évoluent** vers un **plus grand désordre** pour atteindre un état final stable ou état d'équilibre :

=>les **transformations irréversibles** sont **spontanées** et **elles satisfont à la règle d'augmentation de l'entropie** des systèmes, qui prend sa valeur maximale à l'équilibre.

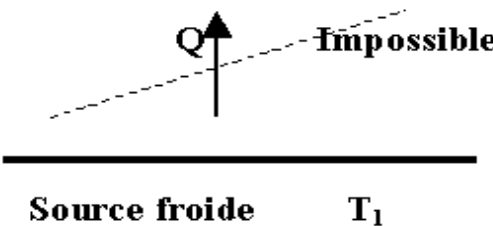
* Le **premier principe** considère toutes les transformations comme également possibles : il ne tient pas compte du caractère irréversible d'une transformation et ne se prononce pas sur la **notion d'irréversibilité** des transformations spontanées. Il **exclut le mouvement perpétuel de première espèce** c.à.d qu'on ne peut indéfiniment fournir de l'énergie sous une certaine forme sans en consommer ailleurs sous une autre forme.

* Le **deuxième principe** va définir le **sens privilégié** suivant lequel les transformations peuvent se dérouler et préciser les conditions d'équilibre du système. C'est un postulat basé sur des observations expérimentales.

13.2. Postulats d'irréversibilité

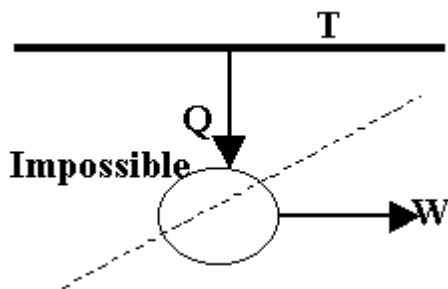
La thermodynamique classique ne cherche pas à expliquer le sens privilégié des transformations naturelles ou spontanées, mais **elle postule** simplement **l'irréversibilité** de ces transformations observées expérimentalement.

● **Enoncé de Clausius (dédié de l'exemple 1)**

<p>Source chaude $T_2 > T_1$</p>  <p>Source froide T_1</p> <p>Figure.22: Processus de transfert de chaleur impossible</p>	<p>Une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide (BT) vers une source chaude (HT)</p>
---	---

Si l'interdiction de Clausius n'existait pas, on pourrait alors extraire par exemple sans dépense d'énergie, l'énergie calorifique des océans, des fleuves ou de l'air pour faire bouillir de l'eau et ainsi faire fonctionner gratuitement des turbines à vapeur pour disposer d'énergie mécanique et électrique gratuite !!!

● **Enoncé de Kelvin** (dédié de l'exemple 3)



Il est impossible de prélever une quantité de chaleur Q d'une source d'énergie et de la transformer intégralement en travail

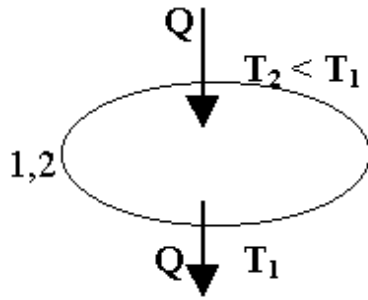
Figure.23 : Production de travail impossible

- **Sans cette impossibilité**, on pourrait construire un moteur qui pomperait de la chaleur d'une source (océan) et de la transformer complètement en travail pour faire avancer un navire !!!

13.3. Enoncé mathématique du deuxième principe

Compte tenu des deux postulats de Clausius et de Kelvin, **imaginons un cycle** de transformations au cours duquel :

- Une machine prélève de la chaleur Q à source à la température froide $T_2 < T_1$ et la cède intégralement à une source à la température chaude T_1 .
- Comme $T_2 < T_1$, ce transfert de chaleur est **impossible** d'après l'énoncé de Clausius et ce cycle est donc irréalisable dans la pratique.



- le bilan d'énergie de cette machine s'écrit:

$$\sum dQ/T = Q/T_2 - Q/T_1 > 0 \text{ car } T_1 > T_2$$

Figure.24 : Cycle imaginaire d'une machine fictive

=> Etant donné que le **processus précédent est impossible** (selon Clausius), on en déduit que pour un **cycle réel** d'une machine, il faut donc que :

$$\sum \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (*)$$

- **le signe égal (=)** valant pour **un cycle réversible**
- **l'inégalité (<)** valant pour **un cycle irréversible**

La relation (*) est l'**énoncé mathématique** du deuxième principe déduit des postulats d'irréversibilité.

13.4. Notion d'entropie S

a) Transformations réversibles

L'équation (*) permet de **définir une nouvelle fonction d'état** du système, appelée entropie S. Considérons un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles: la somme de l'expression (*) peut alors être remplacée par une intégrale.

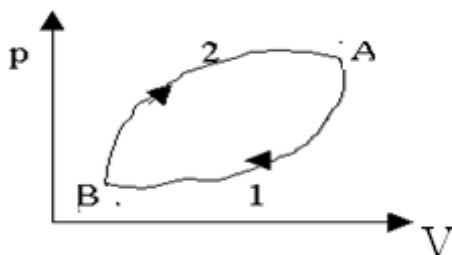


Figure.25: Cycle réversible

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{d'où}$$

$$\int_A^B \frac{dQ(1)}{T} + \int_B^A \frac{dQ(2)}{T} = 0$$

$$\text{Finalement, on a : } \int_A^B \frac{dQ(1)}{T} = \int_A^B \frac{dQ(2)}{T}$$

On déduit que l'intégrale pour une **transformation réversible** $\int \frac{dQ_{rev}}{T}$:

- dépend que des états initial et final
- elle ne dépend pas du chemin suivi

Cette intégrale peut donc être considérée comme résultant de la **variation d'une grandeur S**, appelée entropie, définie par :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{AB} dS = \int_{AB} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

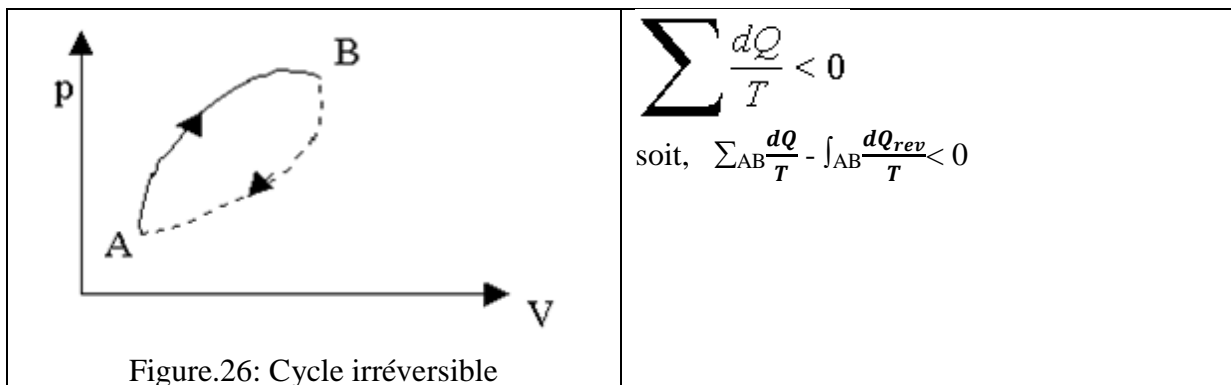
et par conséquent,

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

où dS est une **différentielle exacte** et donc l'entropie S est une **fonction d'état**

b) Transformations irréversibles

Considérons le **cycle irréversible** formé d'une transformation réversible BA et d'une transformation irréversible AB. On a alors:



Finalement, pour une transformation **irréversible**, on a:

$$\sum_{AB} \frac{dQ}{T} < S_B - S_A$$

$$\Delta S - \sum_{AB} \frac{dQ}{T} > 0$$

c.à.d, $\Delta S > \sum_{AB} \frac{dQ}{T}$ ou

$$dS > \frac{dQ_{irr}}{T}$$

Pour une transformation **irréversible** élémentaire, on a donc :

$$dS = \frac{dQ_{irr}}{T} + \sigma$$

Où $\sigma \geq 0$ est une **source d'entropie** caractérisant l'irréversibilité de la transformation : il y a création d'entropie.

☉ **Cas général : deuxième principe**

La relation $dS = \frac{dQ_{irr}}{T} + \sigma$ est l'énoncé le **plus général** du deuxième principe, avec $\sigma = 0$ pour une transformation réversible et $\sigma \neq 0$ pour une transformation irréversible.

$$\Delta S - \sum_{AB} \frac{dQ}{T} \geq 0$$

" La variation d'entropie d'un système thermodynamique ne peut être que positive ou nulle "

Remarque:

La différentielle dS est une différentielle totale exacte, alors que dQ n'est pas une différentielle exacte: le facteur $1/T$ appliqué à la forme différentielle dQ la transforme donc en différentielle totale exacte. On dit que $1/T$ est un facteur intégrant de la forme différentielle dQ .

● Cas particuliers

a) **Système isolé**: dans un système isolé (adiabatique et fermé) on a $dQ = 0$ et donc $dS = 0$.

" L'entropie d'un système isolé ne peut donc qu'augmenter ou rester constante "

b) **Transfert spontané de chaleur**

Soit un système isolé séparé en deux compartiments (à température différente $T_1 > T_2$) par une cloison isolante (adiabatique). Si on enlève la cloison, dans quel sens va s'écouler la chaleur ?

Supposons qu'une quantité de chaleur dQ passe du compartiment 1 vers le compartiment 2 et déterminons le signe de dQ :

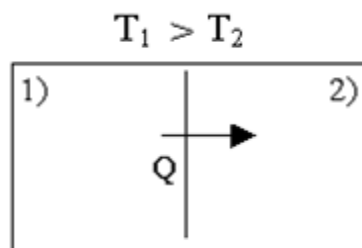


Figure.27 : Transfert de chaleur dans un système isolé

on a $dS_1 = -dQ/T_1$ et $dS_2 = dQ/T_2$.

La variation totale d'entropie du système isolé est donc: $dS = dQ/(1/T_2 - 1/T_1)$

Or, pour un système isolé $dS > 0$ et comme $T_1 > T_2$, il en résulte que $dQ > 0$: c.à.d. que le compartiment 2 reçoit bien de la chaleur.

Le deuxième principe explique donc le sens privilégié et irréversible de l'écoulement de la chaleur des hautes températures vers les basses températures.

Ce processus irréversible de transfert de chaleur se poursuivra jusqu'à l'égalité des températures dans les deux compartiments : alors, l'entropie du système isolé sera

maximale et on aura atteint un état d'équilibre.

13.5. Conséquences du deuxième principe

L'énoncé général du deuxième principe contient implicitement tous les énoncés classiques basés sur les cycles **monothermes** (énoncés de Clausius et Kelvin précédents) ou basée sur les cycles **dithermes** (cycle de Carnot). Un cycle monotherme ne fait intervenir des échanges d'énergie (Q, W) qu'avec une seule source de chaleur.

● Machines thermiques

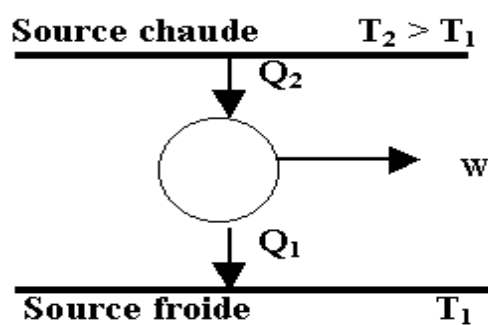
Puisqu'il est impossible d'après ce deuxième principe de prélever de la chaleur d'une seule source de chaleur et de la transformer intégralement en travail, une machine thermodynamique doit donc **nécessairement fonctionner** entre au moins **deux sources de chaleur** :

- La transformation de chaleur en travail ($Q \rightarrow W$) à partir d'une **source chaude** n'est donc possible qu'à la condition **de rejeter** une partie de la chaleur à une autre **source froide** (cycle ditherme).

- Cette chaleur rejetée est donc perdue et influera sur les performances de la machine thermique: d'où la notion de rendement thermique

A partir de ce schéma à deux sources (une source chaude ou froide), on définit **deux types de machines thermiques**: les machines **thermo-dynamiques** TD et les machines **dynamo-thermiques** DT, dont le principe de fonctionnement est illustré sur les deux figures

● Machines thermo-dynamiques



$$1^{\text{er}} \text{ principe : } Q_2 = W + Q_1$$

2^e principe : notion de rendement

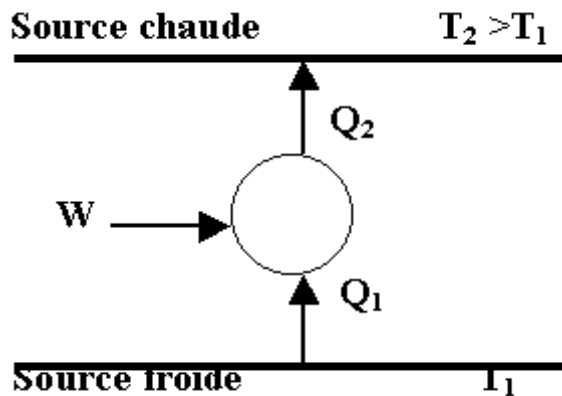
$$r = \frac{W_{\text{fourni}}}{Q_{\text{prélevée}}} = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

Figure.28 : **Machines thermodynamiques TD** transformant de la chaleur en travail ($Q \rightarrow W$)

● Les **machines thermodynamiques** TD sont des machines thermiques produisant du travail (machines motrices), c'est le cas :

- des machines à vapeur (locomotives à vapeur, bateaux à vapeur...)
- des moteurs à combustion à essence ou diesel
- des centrales thermiques ou nucléaires (production d'électricité)

● Machines dynamo-thermiques



1^{er} principe: $Q_2 = W + Q_1$

2^e principe : notion de coefficient de performance η

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} > 1$$

Figure.29 : Machines dynamo-thermiques DT transformant du travail en chaleur ($W \rightarrow Q$)

On appelle coefficient de performance ou COP pour une pompe à chaleur, le rapport "énergie thermique restituée pour le chauffage/énergie électrique consommée". Avec un COP de 3, une PAC qui consomme 1 kWh d'électricité produit 3 kWh de chauffage.

- Un rendement relatif est toujours inférieur à 100%, en revanche, le rendement énergétique d'une pompe à chaleur est supérieur à 100%.

Les machines (DT) sont des machines qui **transfèrent de la chaleur** d'une source froide à une source chaude, moyennant un apport de travail : elles ne sont donc pas des moteurs.

- il y a extraction de chaleur à la source froide, c.à.d **production de froid** : on a donc une machine frigorifique (MF)
- il y a dégagement de chaleur à la source chaude, c.à.d **production de chaleur** : on a donc une pompe à chaleur (PAC)
- liquéfacteurs de gaz.

14. Les cycles

● Cycle de Carnot

Un cycle de Carnot est un cycle ditherme moteur **réversible** :

- évoluant entre deux sources de température T_2 et T_1 (avec $T_2 > T_1$)
- formé de deux transformations **isothermes** (AB et CD) et de deux transformations **isentropes** (BC et DA) ($S = \text{cte}$)

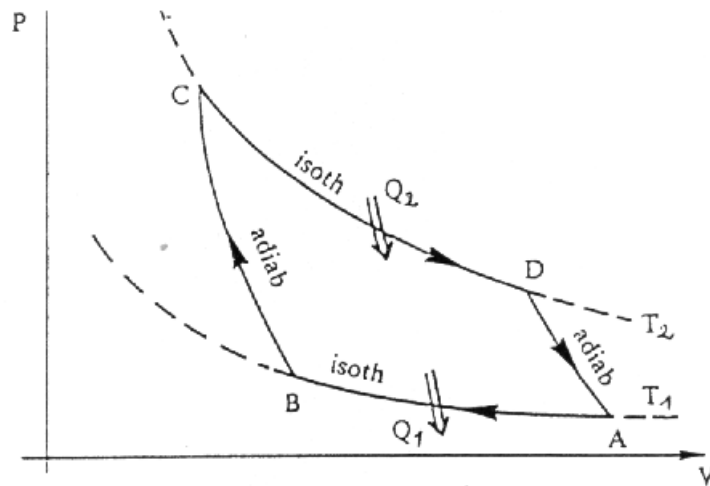


Figure.30: Cycle moteur réversible de Carnot

On trace le Cycle de Carnot dans le diagramme de Clapeyron $P=f(V)$,

- CD : détente isotherme ;
- DA : détente adiabatique ;
- AB : compression isotherme ;
- BC : compression adiabatique ;

On réalise un tel moteur en enfermant une certaine masse m de gaz dans un cylindre fermé par un piston coulissant sans frottement. Au cours de ce cycle ABCDA, le gaz revient à son état initial après avoir :

- reçu une quantité de chaleur Q_2 à la température T_2
- fourni une quantité de chaleur Q_1 à la température T_1
- fourni un certain travail W

L'énergie interne ne changeant pas au cours d'un cycle $\Delta U = U_A - U_A = 0$, on a d'après le premier principe :

$$\Delta U = Q_2 + Q_1 + W = 0 \text{ avec } |W| = Q_2 - |Q_1|$$

Le rendement r du cycle de Carnot est alors défini par :

$$\eta_c = |W| / Q_2 = (Q_2 - |Q_1|) / Q_2 = 1 - |Q_1| / Q_2$$

* Le cycle de Carnot est le cycle qui a le **rendement maximum**, aucun autre cycle d'une machine thermodynamique ne peut avoir un rendement plus grand.

Le cycle de Carnot est un cycle **idéal** et c'est pour cette raison que tous les autres cycles réels sont **comparés au cycle de Carnot** qui sert ainsi de référence.

On définit ainsi **l'efficacité e** d'un cycle quelconque comme le rapport du rendement de ce cycle par rapport au rendement de Carnot η_c :

Efficacité d'un cycle quelconque : $e = \eta/\eta_c$ (avec $0 < e < 1$)

● **Expression du rendement en température absolue**

On montre que dans un **cycle de Carnot**: $Q_2/T_2 + Q_1/T_1 = 0$

Soit en valeur absolue, on a : $|Q_2|/|Q_1| = T_2/T_1$

Et par conséquent, le rendement du cycle de Carnot s'exprime simplement en fonction des températures des deux sources :

$r_c = 1 - Q_1 / Q_2 = 1 - T_1/T_2 \text{ (*) (T en K)}$
--

La relation (*) devient alors une **définition de la température absolue**. Dans l'échelle absolue de Kelvin, la température du point triple de l'eau est 273,16 K.

15. Calcul des variations d'entropie

D'après la formule de définition de l'entropie entre A et B :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{AB} dS = \int_{AB} dQ/T$$

- Il suffira pour calculer la variation d'entropie d'un système entre deux états A et B, en imaginant une transformation **réversible** allant de A vers B.

- A 0K, les corps purs ont tous la **même entropie $S = 0$** , car à cette température tous les corps purs sont cristallisés et donc parfaitement ordonnés (probabilité $p = 1$ et donc $S = 0$).

- Au cours d'une transformation **élémentaire et réversible**, on a :

$$dU = dQ + dW = dQ - p dV$$

Soit pour l'entropie

$$dS = dQ/T = (dU + p dV)/T$$

● **Transformation isochore** ($V = \text{cte}$)

Alors, $dS = dU/T = m \times C_v \times dT/T$ car ($dQ = m \times C_v \times dT$)

soit, $\Delta S = m \times C_v \times \ln(T_2/T_1)$

● **Transformation isobare** ($p = \text{cte}$)

alors, $dU = dH - p dV$

$$dU = dQ - p dV \text{ d'après } dU = dQ + dW$$

$$dS = dQ/T = m \times C_p \times dT/T$$

$$\text{soit, } \Delta S = m \times C_p \times \ln(T_2/T_1)$$

- **Transformation isotherme** ($T = \text{cte}$) (gaz parfait = idéal)

$$dS = p \times dV/T = n \times R \times dV/V$$

$$\text{et } \Delta S = n \times R \times \ln(V_2/V_1)$$

Car à $T = \text{cte}$ et pour un gaz idéal: $\Delta H = \Delta U = 0$, car $U = f(T)$

- **Transformation isentrope** ($S = \text{cte}$) et $dS = 0$ et $S_2 = S_1$

$$\text{Avec, } W_{v\text{-isen}} = U_2 - U_1 \text{ et } W_{T\text{-isen}} = H_2 - H_1$$

16. Le principe zéro

En plus du **premier** et du **deuxième principe**, la thermodynamique postule encore deux autres principes, à savoir :

- le **principe 0** ou principe de l'équilibre thermique selon lequel :

" Deux corps en équilibre thermique avec un troisième corps sont en équilibre thermique entre eux "

Corollaire : " Deux corps ou objets en équilibre thermique ont même température "

Ce corollaire permet **de définir** un thermomètre de référence avec $\theta = aT + b$, où les constantes a et b sont fixées à partir de points fixes (par exemple mélange (eau + glace) à 0°C et eau bouillante à 100°C).

16.1. Energie interne U d'un Gaz parfait (1^{ère} loi de Joule)

Un corps sous forme gazeuse possède 2 capacités calorifiques massiques (ou chaleurs massiques) différentes, selon qu'on travaille à volume constant ou pression constante : c_v et c_p , la quantité de chaleur :

$$dQ = m \times C_v \times dT \text{ ou } dQ = m \times C_p \times dT$$

$$Q = m \times C_v \times \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = m \times C_p \times \Delta T$$

C_v et C_p sont constants.

La quantité de la chaleur Q développée lors de cette transformation ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final du gaz, mais également des conditions dans laquelle elle s'est déroulée : on disait que Q n'était pas une variable d'état.

Pour un gaz **parfait (1^{ère} loi de Joule)** :

$$U = C_{te} \times T$$

Ainsi U est une fonction d'état, puisque T est une fonction d'état.

La variation d'énergie interne ΔU subie lors d'une transformation ne dépend que de la variation de température constatée ΔT .

m : masse du gaz étudié [kg]

C_v : capacité calorifique massique à volume constant du gaz étudié [$J.K^{-1}.kg^{-1}$]

En particulier une transformation isotherme ($\Delta T = 0$) laissera inchangée l'énergie interne du gaz ($\Delta U = 0$).

Tout le travail absorbé dans une transformation isotherme d'un gaz parfait est intégralement évacué en chaleur, et inversement (cela est faux pour les solides ou les changements de phase).

Note : on démontre que U d'un G.P. est donnée par la relation

$U = 3/2 \times n \times R \times T$ pour un G.P monoatomique.

$U = 5/2 \times n \times R \times T$ pour un G.P. diatomique.

16.2. Conséquences pour les 4 transformations de base

a) Transformation isochore ($W_{12} = 0$)

Pour une transformation isochore de l'état 1 à l'état 2, on a alors $\Delta U = Q_{12} + 0$ et

$$\Delta U = m \times C_v \times \Delta T \Rightarrow$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta U &= m \times C_v \times \Delta T \\ Q_{12} &= m \times C_v \times \Delta T \\ W_{12} &= 0 \end{aligned}$$

b) Transformation isobare ($W_{12} = -P \times \Delta V$)

En général : $dU = dQ + dW$

On a alors $\Delta U = Q_{12} + W_{12} \Rightarrow \Delta U = Q_{12} - P \times \Delta V$

Note : On peut noter $c_p = m \times C_p$ et $c_v = m \times C_v$, d'où $\Delta U = c_p \times \Delta T - P \times \Delta V$ et $P = Cte$

$$\Delta U = m \times C_v \times \Delta T$$

$$Q_{12} = m \times C_p \times \Delta T \text{ (à pression constante)}$$

$$W_{12} = -P \times \Delta V \text{ (à pression constante)}$$

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12}$$

$$\Rightarrow c_v \times \Delta T = c_p \times \Delta T - P \times \Delta V$$

$$\Rightarrow c_v \times \Delta T = c_p \times \Delta T - n \times R \times \Delta T \quad \text{or} \quad n = Cte$$

$$\Rightarrow c_v \times \Delta T = c_p \times \Delta T - n \times R \times \Delta T$$

$$\Rightarrow \mathbf{c_p - c_v = n \times R} \text{ (} \mathbf{c_p} \text{ et } \mathbf{c_v} \text{ en J/K) avec } R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Comme C_p et C_v sont des coefficients caractéristiques du gaz (et non de la transformation), cette relation établie dans un cas particulier (transformation isobare) garde son caractère général pour toute transformation.

En outre on constate que l'on a forcément $C_p > C_v \Rightarrow$ il faut plus de chaleur pour élever de ΔT la température d'un corps à pression constante qu'à volume constant (on s'en doutait puisque dans ce dernier cas on n'a pas de perte d'énergie par le biais du travail).

c) transformation isotherme

On a alors $\Delta U = Q_{12} + W_{12}$ ou $dU = dQ + dW$

$\Rightarrow C_v.dT = dQ - P.dV$ avec $C_v = m \times C_v$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_v.dT = Q_{12} - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR.T}{V}.dV \Leftrightarrow 0 = Q_{12} - nR.T. \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}.dV \Leftrightarrow Q_{12} = nRT.\ln(V_2/V_1)$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 \\ Q_{12} &= n \times R \times T \times \ln(V_2/V_1) \\ W_{12} &= n \times R \times T \times \ln(V_1/V_2)\end{aligned}$$

d) Transformation adiabatique ($Q_{12} = 0$)

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_{12} + W_{12} \Leftrightarrow m \times C_v \times \Delta T = 0 + W_{12} \\ \Delta U &= m \times C_v \times \Delta T \\ Q_{12} &= 0 \\ W_{12} &= m \times C_v \times \Delta T\end{aligned}$$

Pour un gaz parfait $U = f(T) = K \times T$

Comme $C_v < C_p$ on en déduit qu'il faut moins d'énergie pour élever la température lors d'une transformation adiabatique que lors d'une transformation isobare (on s'en doutait puisque l'adiabatique n'évacue pas la chaleur à l'extérieur). Inversement on peut alors dire qu'à quantités d'énergie évacuée égales, l'expansion isobare abaisse moins la température du gaz que l'expansion adiabatique.

17. Cycles thermodynamiques usuels

Les cycles sont formés par la succession de plusieurs transformations et sont représentés dans un diagramme soit en coordonnées :

- (p,V) ou (T,S) ou (p,H).

Ces diagrammes permettent de suivre **l'évolution du fluide** et de visualiser les énergies échangées.

Dans les machines **thermo-dynamiques TD**, de la chaleur est **transformée en travail**. Cette chaleur est fournie à partir de combustibles fossiles ou nucléaires ou à partir d'énergie solaire ou géothermique : elle est transférée au fluide de travail (eau, air...) à la température la plus élevée possible. Ces machines sont des **systèmes fermés** où le fluide revient à son état initial après diverses transformations successives.

Dans les **moteurs à combustion**, de l'énergie contenue dans le carburant est libérée par réaction chimique avec l'air enfermé dans un cylindre et le mélange change de composition. Ces machines sont des **systèmes ouverts** auxquels on amène de l'air et un carburant et on rejette les gaz brûlés à l'atmosphère.

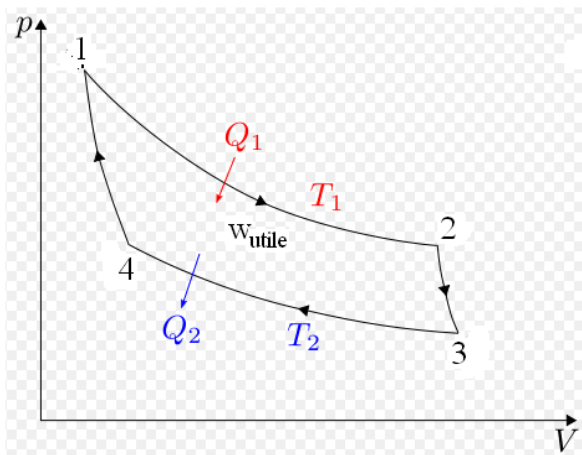
On peut traiter ces diverses machines thermiques à partir de cycles thermodynamiques où les **processus réels irréversibles** sont remplacés par des **processus simplifiés et réversibles**. Ces transformations réversibles représentent alors une **machine idéale** sans perte de chaleur par frottement.

Dans les **systèmes ouverts**, on simplifie en idéalisant le fonctionnement de la machine c.à.d en remplaçant l'arrivée et le rejet de gaz dans la machine par un apport et une cession de chaleur par échange : on néglige ainsi les changements de composition chimique du gaz liés à la combustion.

Les fluides de travail (vapeur d'eau, air ou gaz...) dans ces machines sont assimilés à des **gaz parfaits**, ce qui est à peu près le cas dans les domaines de pression et température considérés.

17.1. Cycle de Carnot

Carnot cherchait à faire un cycle avec la meilleure efficacité possible. Le cycle de Carnot est le cycle à rendement maximum et sert de ce fait de **cycle de référence auquel on compare** tous les autres cycles, pour évaluer leurs performances. Il est formé successivement de :



- une transformation isotherme 1-2 ($T_1 = \text{cte}$)
- une transformation isentrope 2-3 ($Q_{23} = 0$)
- une transformation isotherme 3-4 ($T_2 = \text{cte}$)
- une transformation isentrope 4-1 ($Q_{41} = 0$)

Figure.31 : Cycle moteur de Carnot

Le travail utile de ce cycle est donnée par : ($\Delta U_{\text{cycle}} = 0$)

$$W_{\text{utile}} = -\sum Q = -(Q_{12} + Q_{34})$$

$$\text{Or : } Q_{12} = n \times R \times T_1 \times \ln(V_2/V_1)$$

$$\text{et } Q_{34} = n \times R \times T_2 \times \ln(V_4/V_3)$$

On peut montrer que :

D'où, en posant : $Q_{12} = Q_1$ et $Q_{34} = -Q_2$ on

$$V_2 \times V_4 = V_1 \times V_3$$

a :

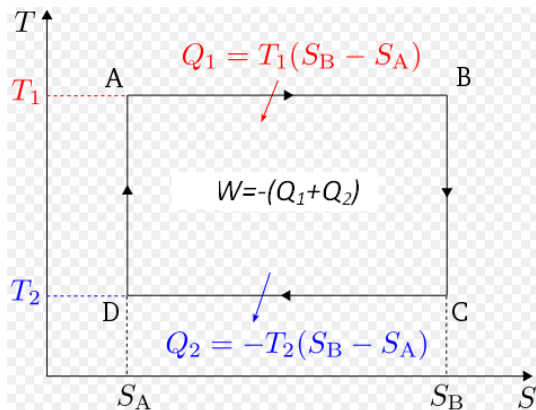
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

* On vérifie bien la relation mathématique du deuxième principe selon laquelle $\sum dQ/T = 0$ pour un cycle réversible.

*On définit le **rendement** r_c du moteur de Carnot par le rapport du travail dépensé au cours du cycle sur la chaleur fournie à la machine :

$$r_c = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

et comme $T_2 < T_1$, le rendement du cycle de Carnot $r_c < 1$



Cycle de Carnot dans un diagramme température-entropie.

AB : détente isotherme ;

BC : détente adiabatique ;

CD : compression isotherme ;

DA : compression adiabatique.

Figure.32 : Cycle moteur de Carnot (T,S)

17.2. Cycle de Rankine

Le cycle de Rankine est à la base des Machines utilisant la vapeur d'eau dans les Centrales thermiques et nucléaires, il comprend deux transformations isobares BP et HP et deux transformations isentropiques ($Q = 0$).

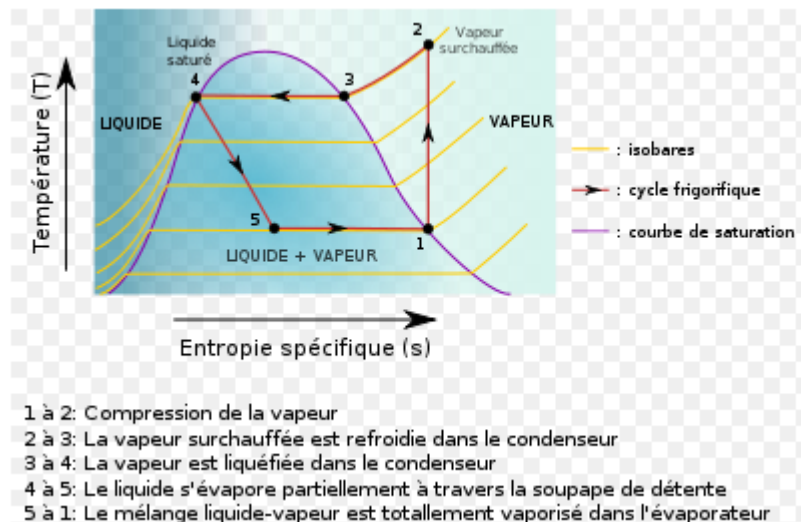
Ce cycle tient son nom de [William John Macquorn Rankine](#).

Le **cycle de la vapeur d'eau** est une suite de transformations dans des systèmes ouverts successifs (chaudière, turbine, condenseur et pompe d'alimentation...). L'énergie emmagasinée dans les combustibles fossiles ou nucléaires est convertie en travail mécanique pour entraîner soit une turbine (Centrales T + N) soit un moteur à piston (Locomotives à vapeur...). Le processus comprend la vaporisation de l'eau, la détente de la vapeur dans la turbine et sa condensation dans un condenseur.

Si ce cycle de Rankine est modifié par **une surchauffe de la vapeur** à la sortie de la chaudière on l'appelle alors cycle de Hirn .

Surchauffe

Le cycle peut être légèrement modifié en ajoutant une surchauffe 3→2 ([vapeur surchauffée](#)). Cette modification de cycle a pour intérêt d'en accroître son [rendement](#).



- La courbe en cloche est dite *courbe de saturation*.

17.3. Cycle de Stirling

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

- **deux isothermes** (compression et détente)
- **deux isochores**

Dans ce processus, de l'air traverse un cylindre en entraînant un piston avec alternativement un apport de chaleur à HT et libération de chaleur à BT et production de travail.

Le cycle de Stirling **inverse** est à la base des liquéfacteurs de gaz (ex. production d'azote et d'hélium liquide).

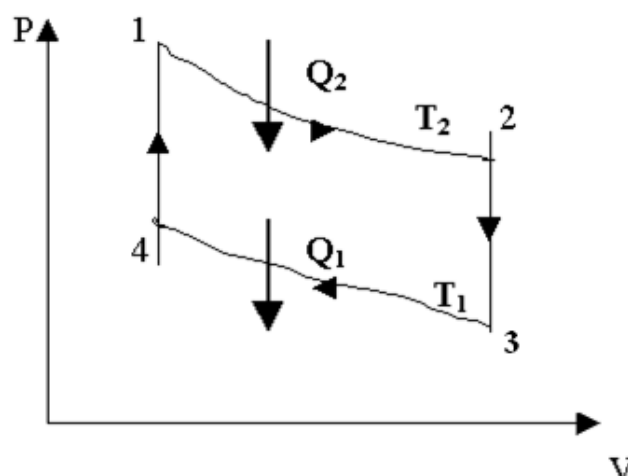


Figure.34: Cycle de Stirling

17.4. Cycle de Joule de la turbine à gaz

Un cycle peut aussi être réalisé par une succession de systèmes ouverts. Si on veut produire du travail par détente dans une turbine à gaz, il faut ajouter à l'installation un turbocompresseur ou un compresseur à piston et deux échangeurs de chaleur. Ce cycle comprend alors :

- **deux isentropes** de compression et détente
- **deux isobares** avec apport et cession de chaleur par deux échangeurs

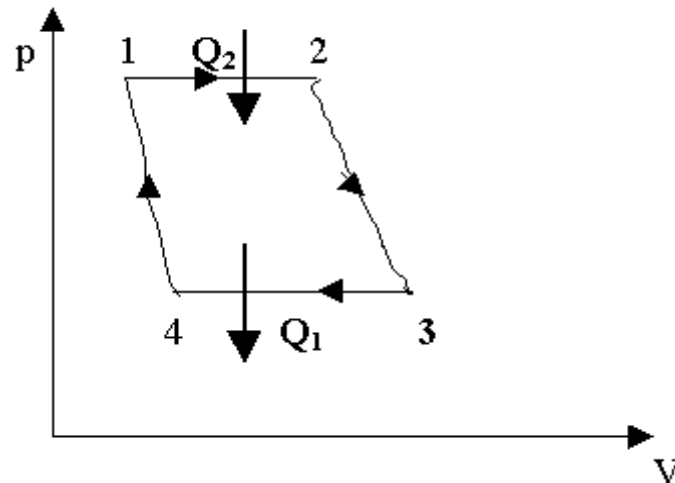


Figure.35 : Cycle de Joule

18.Applications et exemples

18.1. Exemple d'un moteur "ditherme" réel

→Un moteur de Carnot est très compliqué (donc très cher) à réaliser, pour des raisons techniques et non théoriques (isothermes difficiles à assurer, pressions élevées).

→On fabrique donc des moteurs plus simples (moins cher) mais non réversibles (donc avec un rendement plus faible ou bien un travail perdu plus faible).

→Le cycle de l'air de ce moteur est constitué de 4 temps :

- Un "temps" correspondant à une course totale du piston et non à un type de transformation sur le diagramme $P(V)$. Le fluide utilisé est un mélange air - essence (assimilable à de l'air pur car le volume d'essence est négligeable.).

- L'admission et la compression sont possibles car le moteur a été préalablement lancé (au moyen d'un moteur électrique. La compression est nécessaire pour permettre l'explosion du mélange à l'aide des bougies.

- La détente est possible car elle correspond à la surpression due à l'explosion du mélange air essence qui provoque une chaleur intense et très rapide.

- L'échappement est possible car le moteur a été lancé par la phase de détente.

Seule la phase de détente correspond en fait à l'apport de travail à l'extérieur.

Les soupapes sont commandées par un arbre à cames 5 solidaires de la rotation de l'arbre moteur.

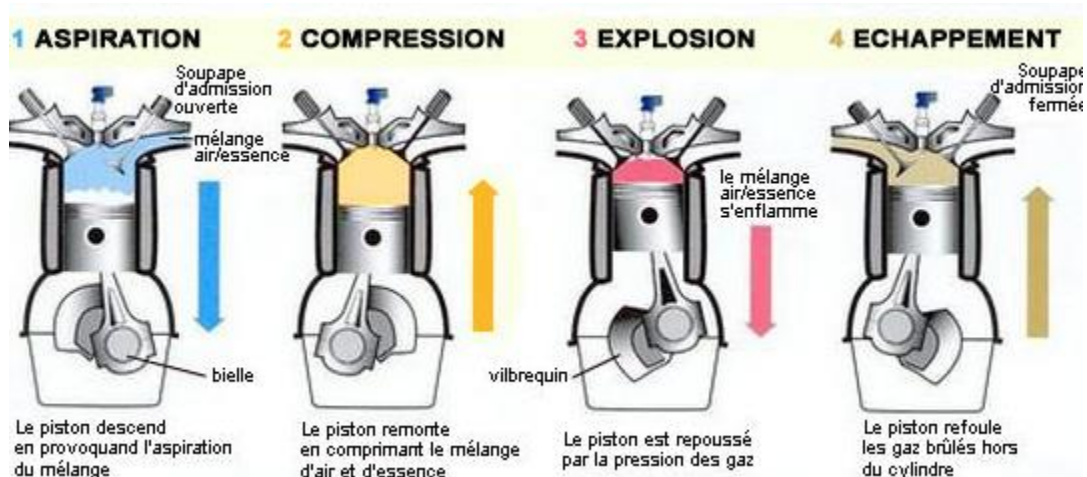


Figure.36 : Moteur essence à 4 temps

Départ du cycle : explosion lorsque le piston est au point mort haut : mélange explosif comprimé à la main (manivelle) ou à l'aide d'un moteur électrique série (lanceur)	Détente des gaz brûlés provoquée par la chaleur de l'explosion (réaction chimique)	Echappement des gaz brûlés imposé par l'inertie mécanique	Admission du mélange imposée par l'inertie mécanique	Compression imposée par l'inertie mécanique terminée par l'explosion

Figure.37 : Moteur essence à 4 trajets verticaux (4 temps) par cycle

18.2. Cas étudié

On peut alors observer le cycle dans le plan P(V) :

- Le fait que l'explosion est isochore.
- La compression et la détente sont adiabatiques du fait de la rapidité de la course du piston.
- Lors de l'ouverture de la soupape d'échappement, la pression est égale à la pression extérieure.
- Pour finir le cycle est considéré comme quasi – statique.

Comme deux transformations sur les 4 sont adiabatiques, l'échange de chaleur s'effectuera uniquement sur les trajets 2-3 (Q_2) et 4-1 (Q_1).

Les températures extrêmes sont T_3 ($\approx 800^\circ\text{C}$) et T_1 ($\approx 20^\circ\text{C}$) : on peut donc assimiler ce cycle à un cycle ditherme s'effectuant entre les températures T_1 et T_3 . Comme on n'a pas un cycle de Carnot on aura bien évidemment $Q_2/T_3 + Q_1/T_1 \leq 0$ et donc $r < 1 - T_1/T_3 \approx 72\%$

, on trouve $r = 1 - \frac{1}{\tau^{\gamma-1}} \approx 51\%$ avec τ le taux de compression volumétrique ($600 \text{ mL} / 100 \text{ mL} = 6$)

Remarquer que la source chaude extérieure est créée par la réaction chimique de combustion (explosion) et qu'elle se trouve à l'intérieur du système.

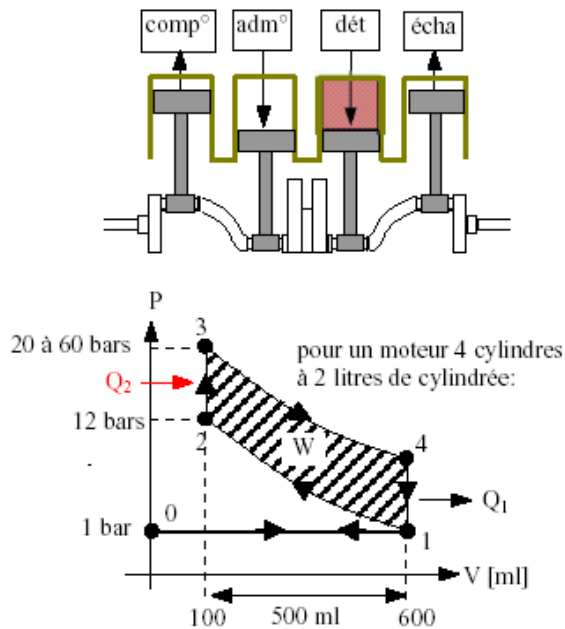


Figure. 38

0→1: admission air-essence sous 20°C.

1→2: Compression adiabatique (course des pistons très rapide : 6m/s à 3000tr/min) à 330°C-12bars

2→3 : explosion très rapide (\Rightarrow compression isochore) de 800°C à 4000°C.

3→4 : détente adiabatique avec production de travail.

4→1 : baisse de pression lors de l'ouverture de la soupape d'échappement.

1→0 : échappement.

\Rightarrow Moteur 4 temps essence réalisé avec :

- 2 adiabatiques
- 2 isochores

19. Les machines frigorifiques.

19.1. Réfrigérateurs (ou climatiseurs).

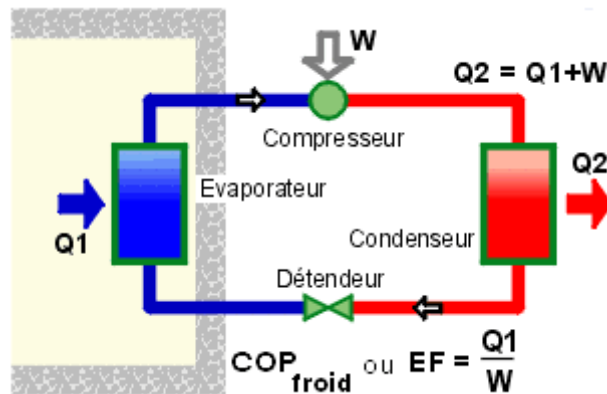


Figure. 39

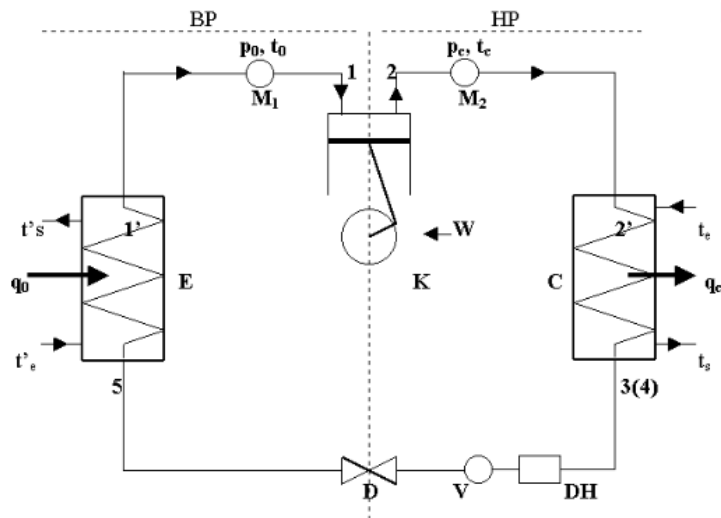


Figure. 40

Ils pompent de la chaleur d'un corps (qui se refroidit) et la transmettent à un autre corps (qui s'échauffe) grâce à un compresseur et à un détendeur qui permettent cette opération.

- 1^{er} principe sur un cycle quelconque :

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

- 2^{ème} principe sur un cycle réversible ditherme :

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0,$$

$\Rightarrow Q_1$ et Q_2 sont de signe opposé et , $|Q_2| = T_2/T_1 \times Q_1 > Q_1$ car $T_2 > T_1$ par définition.

Or on veut Q_1 absorbé, c'est-à-dire $Q_1 > 0$

\Rightarrow on aura forcément $Q_2 < 0$ (2nd principe),

C'est-à-dire Q_2 rejeté plus important que Q_1 absorbé et donc $W = -(Q_1 + Q_2) > 0$: ce cycle nécessite de l'énergie motrice et ne peut donc être parcouru que dans le sens trigonométrique (absorption de travail).

$$\text{Le rendement de l'installation } r = \frac{\text{ce qu'on veut}}{\text{ce qu'on veut dépense pour l'obtenir}} = \frac{Q_1}{W_{\text{cycle}}}$$

Comme ce n'est pas vraiment un calcul de rendement dont il s'agit (car on ne prend en compte que l'énergie W que l'on doit fournir mécaniquement à la pompe et non celle qui est évacuée) on appelle plutôt "efficacité e " le rapport $e = |Q_1/W_{\text{cycle}}|$.

Cycle (résistant) de réfrigération :

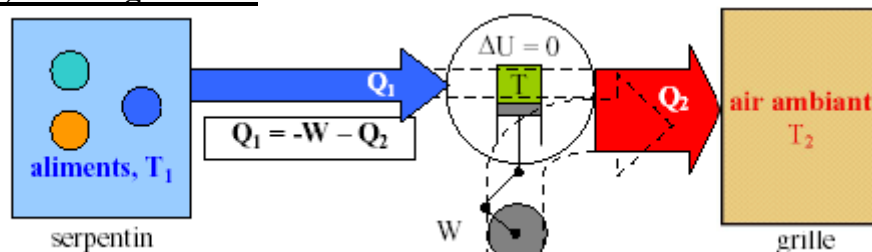


Figure. 41 : Cycle de réfrigération

L'efficacité est définie par : $e \triangleq \left| \frac{Q_1}{W} \right|$

Cycle ditherme réversible (Carnot) : $e = e_{\max} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$ peut varier de 0 à l'infini.
 $\approx 6,5$ pour $T_2 \approx 27^\circ\text{C}$ et $T_1 \approx -13^\circ\text{C}$

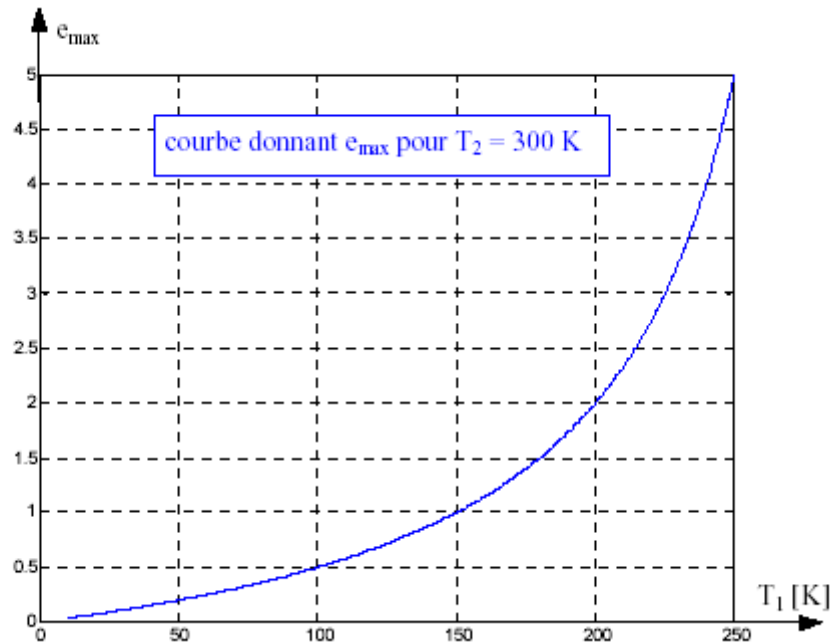


Figure. 42 : Efficacité d'un cycle de réfrigération

Le réfrigérateur est d'autant plus efficace que T_1 est proche de T_2 , ce qui n'est pas l'objectif d'un frigo.

19.2. Pompes à chaleur.

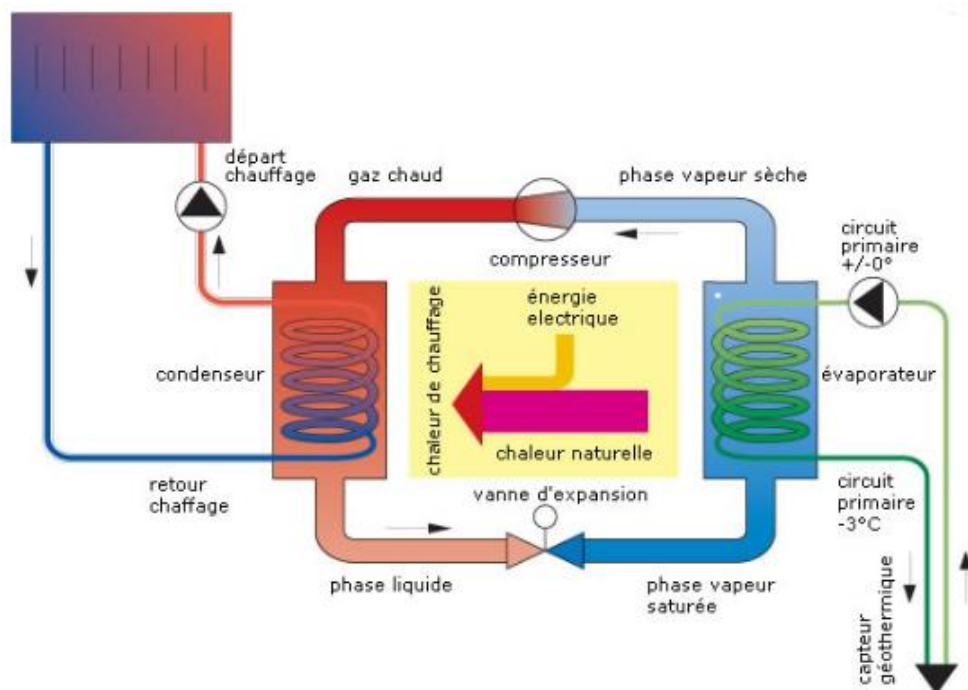


Figure. 43 : Cycle de réfrigération

Système thermodynamique assurant un transfert de chaleur du milieu le plus froid en direction du milieu le plus chaud, la pompe à chaleur connaît une utilisation de plus en répandue auprès des ménages

Le principe est simple : absorber de l'énergie thermique (chaleur) de l'extérieur de la maison pour la rejeter à l'intérieur de la maison (d'où son nom). Il s'agit donc simplement d'un réfrigérateur ouvert sur l'extérieur et dont la grille arrière est placée dans notre appartement.

La pompe à chaleur absorbe donc la chaleur Q_1 de l'extérieur et c'est la grille chaude du réfrigérateur qui chauffe la pièce (Bien évidemment, les pompes à chaleur diffèrent des réfrigérateurs non pas au niveau du principe mais au niveau des puissances mises en jeu, diamètre des tuyaux etc). Dans ce cas c'est la chaleur Q_2 restituée à l'air ambiant qui nous intéresse, et l'efficacité est donc définie par :

$$e \triangleq \left| \frac{Q_2}{W} \right|$$

On démontre alors que pour le cycle de Carnot (le seul cycle ditherme réellement réversible) on obtient :

$$e_{\max} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

$e \approx 6,5$ signifie qu'il est 6,5 fois plus avantageux d'utiliser l'électricité pour alimenter le compresseur de la pompe à chaleur que d'utiliser l'électricité directement pour faire chauffer un radiateur électrique (rendement de 1) !!!

Cependant, comme $T_2 = T_1 + \Delta T$, on en déduit qu'une pompe à chaleur est d'autant plus efficace que T_1 (température extérieure) est élevée et T_2 proche de T_1 , c'est-à-dire quand elle ne sert à rien...

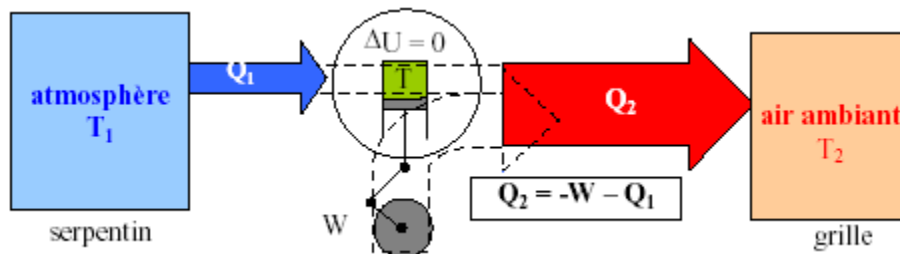


Figure. 44 : Cycle de réfrigération

C'est Q_2 qui nous intéresse \Rightarrow on définit l'efficacité par $e \triangleq \left| \frac{Q_2}{W} \right|$

Pour un cycle réversible ditherme on a $e = e_{\max} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$

≈ 23 pour pour $T_2 \approx 20^\circ \text{C}$ (293 K) et $T_1 \approx 7^\circ \text{C}$ (280K)

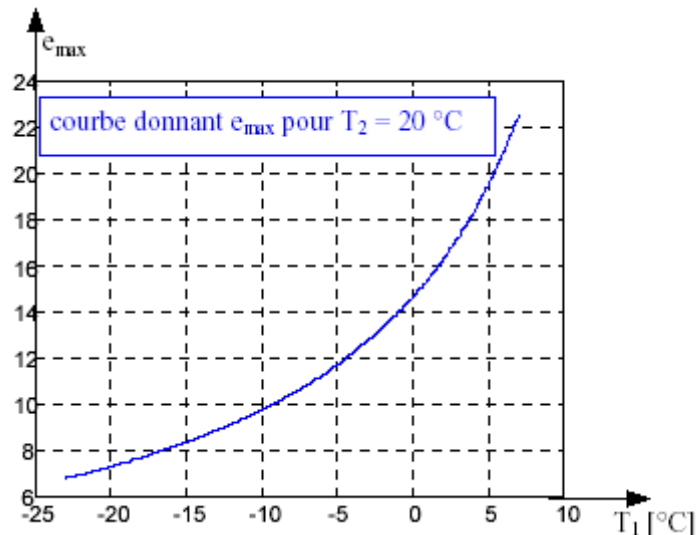


Figure. 45 : Variation de l'efficacité d'un cycle de réfrigération avec la température

L'efficacité théorique maximale très élevée (≈ 23 pour $T_1=7^\circ\text{C}$), à comparer avec une efficacité réelle de 3 environ pour une température extérieure T_1 de 7°C (280K) !!!

Récapitulatif :

L'efficacité peut être inférieure à 1 s'il rend moins de chauffage qu'il n'en consomme en énergie. Généralement une bonne partie de l'énergie est restituée en chauffage si l'appareil est situé dans le volume chauffé. Un chauffage à résistance électrique simple a une efficacité de 1.

Dans le cas d'une machine réfrigérateur (par exemple un réfrigérateur), l'énergie « utile » est la chaleur prise à la source froide.

$$\eta = \frac{Q_{\text{froid}}}{W} \quad \text{avec} \quad Q > 0 \quad \text{et} \quad W > 0 \quad \text{donnant} \quad 0 \leq \eta < \infty$$

L'efficacité d'une pompe à chaleur décroît avec l'écart de température entre sources et est limitée par la [deuxième loi de la thermodynamique](#).

En outre, des contraintes techniques limitent les températures de fonctionnement : impossible de rejeter de l'eau pure à moins de 0°C , phénomène de givrage (source froide) ; haute pression limitée par la résistance mécanique du circuit 'haute pression' ; transfert effectif d'énergie à chaque source (dimensionnement et encrassement des échangeurs).

$$COP_{\text{chaud}} = \frac{-Q_{\text{chaud}}}{W} \leq \frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}} = \frac{1}{\eta_{\text{cycleCarnot}}}$$

$$COP_{\text{froid}} = \frac{Q_{\text{froid}}}{W} \leq \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}}$$

Le **cycle de Carnot** est le cycle diatherme présentant la meilleure efficacité. Les températures T sont exprimées en Kelvin $T(\text{K})=T(^{\circ}\text{C})+273,15$ soit par exemple $T=290,15^\circ\text{K}$ pour 17°C .

Annexe

La différentielle d'une fonction d'état, fonction de plusieurs variables indépendantes, est une différentielle totale exacte. Cela signifie qu'elle est égale à la somme de ses

différentielles partielles par rapport à chaque variable. Pour une fonction de deux variables notée $F(x,y)$:

$$dF = (\partial F / \partial x)dx + (\partial F / \partial y)dy$$

L'ordre de variation des variables indépendantes x et y n'ayant aucune incidence sur le résultat, on doit donc vérifier

$$\partial^2 F / (\partial x \cdot \partial x) = \partial^2 F / (\partial y \cdot \partial x)$$

Cela implique que si on a une forme $dF = A \cdot dx + B \cdot dy$, pour que dF soit une différentielle exacte, il faut et suffit que soit vérifiée l'égalité de Cauchy :

$$\partial A / \partial y = \partial B / \partial x$$

Bibliographie :