# **UE22** – Thermodynamique

Vincent Le Chenadec 2020 – 2021 (2S) Rappels mathématiques

Description des systèmes thermodynamiques

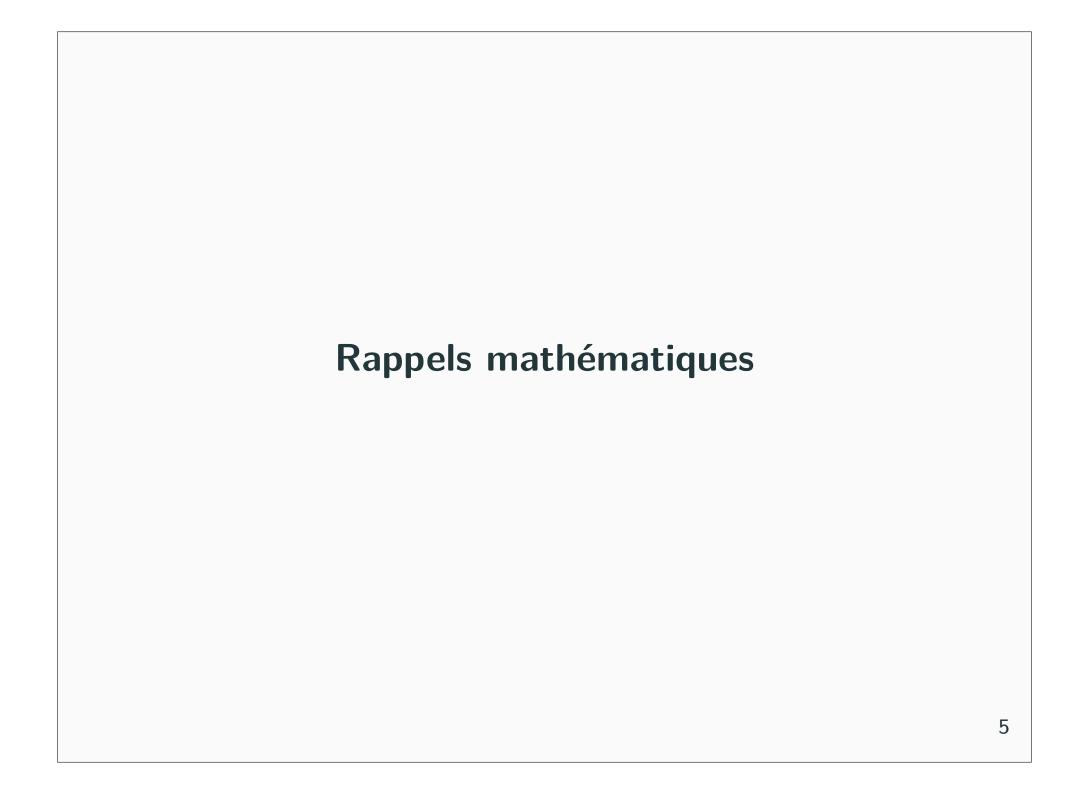
Le gaz parfait

Le premier principe de la thermodynamique

# Organisation

PTUT

- http://vlc1.github.io/m2201/
  - Diapos
  - Énoncés d'exercices
  - Corrections
  - Vidéos
- Travail hebdomadaire à la maison
  - Relecture du cours
  - Exercices vu en TD
  - Préparation des TD
- Note finale
  - 1. Partiel: 1/3
  - 2. Final : 1/3
  - 3. TP: 1/3



# Différentielles (totales exactes)

Pour exprimer l'effet d'une modification de toutes variables d'une fonction, on utilise la différentielle totale.

Soit  $F: (x, y) \mapsto F(x, y)$  une fonction de deux variables x et y, la différentielle totale de F s'écrit

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y.$$

#### Formes différentielles

Soient A(x, y) et B(x, y) fonctions de deux variables indépendantes x et y.

La quantité suivante est une forme différentielle de degré 1 :

$$\omega(x, y) = A(x, y) dx + B(x, y) dy.$$

A priori, cette expression n'est pas la différentielle d'une fonction F.

#### Théorème de Schwarz

Lorsque les deux fonctions A et B sont différentiables, l'égalité

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{x} = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_{y}$$

est une condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'une fonction F dont la forme est la différentielle (totale exacte).

### **Notations**

d droits (d) et delta ( $\delta$ )

1. dF rappelle que dF est la **différentielle de la fonction** F

#### Exemples:

- F = U (énergie interne)
- F = H (enthalpie)
- 2.  $\delta F$  rappelle qu'il s'agit d'une forme différentielle

#### Exemples:

- F = Q (chaleur reçue)
- F = W (travail reçu)

# Description des systèmes thermodynamiques

#### **Définition**

Un *système* est un ensemble séparé (physiquement ou par la pensée) d'un milieu extérieur (le *reste de l'Univers*).

Ce système est séparé du milieu extérieur par une frontière.

Il peut donc échanger avec le milieu extérieur de la *matière* et/ou de l'énergie.

En fonction des *types d'échange* avec le milieu extérieur, on classe les systèmes en plusieurs catégories.

# Catégories de systèmes

- 1. Systèmes isolés : n'échangent ni matière, ni énergie
- 2. Systèmes *fermés* : n'échangent que de l'énergie (et pas de matière)
- 3. Systèmes *ouverts* : ne sont ni isolés, ni fermés
- 4. Systèmes *mécaniquement isolés* : n'échangent ni matière, ni travail
- 5. Systèmes thermiquement isolés : n'echangent ni matière, ni chaleur

## Catégories de parois

- 1. Parois *perméables* : permettent des échanges de matière et d'énergie
- 2. Parois *imperméables* : empêchent tout échange de matière, mais permettent des échanges d'énergie
- 3. Parois *rigides* ou *indéformables* : empêchent les échanges d'énergie mécanique
- 4. Parois *mobiles* ou *déformables* : permettent les échanges d'énergie mécanique
- 5. Parois adiabatiques : empêchent tout échange de chaleur
- 6. Parois diathermes ou diathermane : permettent les échanges de chaleur jusqu'à ce que les températures s'équilibrent de part et d'autre de la paroi

#### Niveaux d'observation

#### Niveau moléculaire ou microscopique

Un système matériel est un ensemble de particules en intéraction (atomes, ions ou molécules).

Leur nombre est trop grand pour prévoir l'évolution de chaque particule (et de toute façon on connaît mal leurs intéractions).

#### Niveau thermodynamique ou macroscopique

Il est impossible (et a fortiori inutile) de chercher à connaître l'évolution exacte de chaque particule.

Une étude de paramètres moyens est suffisante.

Le lien entre les grandeurs thermodynamiques moyennes (température, pression, masse volumique) et les grandeurs microscopiques est de nature statistique.

# **Grandeurs thermodynamiques**

L'état d'un système est défini par l'ensemble de ses caractéristiques à l'échelle macroscopique.

Ces grandeurs caractéristiques de l'état thermodynamique d'un système sont liées par une relation appelée équation d'état du système.

Elles se répartissent en deux catégories.

- 1. Variables *extensives* : relatives au système entier et additives lors de la réunion de deux systèmes
- 2. Variables *intensives* : définies en un point et indépendantes de la quantité de matière

Variables <i>extensives</i>	Variables <i>intensives</i>	
Masse	Masse volumique	
Volume	Température	
Quantité de matière	Pression	

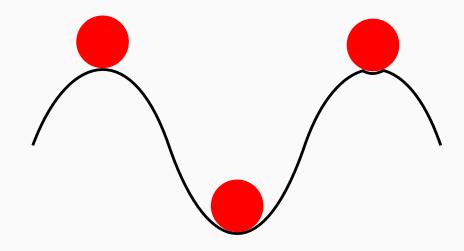
# Équilibre

On peut montrer (domaine de la *physique statistique*) qu'un système constitué d'un grand nombre de molécules isolées du monde extérieur tend vers un état d'équilibre.

Les répartitions des positions et des vitesses des molécules fluctuent, mais les grandeurs statistiques (vitesse moyenne d'agitation par exemple) évoluent jusqu'à prendre la même valeur en tout point.

L'uniformisation réalisée, l'équilibre thermodynamique est atteint.

La notion d'équilibre d'un système mécanique peut être qualifiée d'instable, stable ou métastable.



#### Différents équilibres

- 1. Équilibre *mécanique* : résultante des forces sur les parties mobiles nulle
- 2. Équilibre physico-chimique : activité chimique nulle
- 3. Équilibre thermique (diaporama suivante)

À chaque équilibre correspond un temps de relaxation, de l'ordre de la seconde (équilibre mécanique) à plusieurs heures (équilibre physico-chimique).

Deux systèmes initialement isolés, à parois fixes, mis en contact par l'intermédiaire d'une cloison fixe et imperméable à toute matière, évoluent vers un équilibre final atteint par transfert thermique.

Cet équilibre thermique satisfait au principe suivant (aussi appelé *principe zéro* de la thermodynamique) :

Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux.

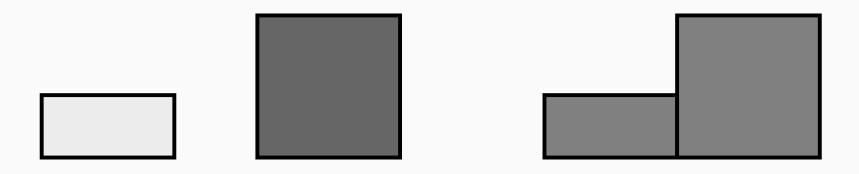


Figure 1: État initial

Figure 2: État final

## Transformations thermodynamique

On appelle transformation l'évolution d'un système d'un état (dit état initial) vers un autre état (dit état final).

On donne des noms particuliers aux transformations suivantes :

- 1. Transformation isobare : s'effectue à pression interne constante
- 2. Transformation *monobare* : s'effectue à *pression externe* constante
- 3. Transformation isochore: s'effectue à volume constant
- 4. Transformation isotherme : s'effectue à température constante
- 5. Transformation *monotherme* : s'effectue à *température externe constante* (ex : contact avec un thermostat)
- 6. Transformation adiabatique : s'effectue sans échange de chaleur

On peut aussi distinguer certaines transformations selone des critères liés au déroulement de la transformation.

- 1. Une transformation *cyclique* : transformation pour laquelle l'état initial et l'état final sont *identiques*
- 2. Une transformation *infinitésimale* : transformation pour laquelle les valeurs finales des paramètres externes sont *infiniment proches* de leurs valeurs initiales

3. Une transformation *reversible* : une transformation qui se fait par une *succession continue d'états d'équilibre* du système et du milieu extérieur.

Pour qu'une transformation soit réversible, il faut que le système et le milieu extérieur puissent repasser par tous les états antérieurs lorsqu'on fait varier en sens inverse les paramètres d'état qui contrôlent la transformation.

Cela revient à inverser le sens du temps.

Malgré leur caractère irréel, les transformations réversibles ont une importance considérable en thermodynamique car on les utilise pour calculer les évolutions des fonctions d'état entre les états initial et final des transformation réelles.

4. Une transformation *irréversible* : transformation qui ne répond pas au critère précédent.

C'est le cas si les états intermédiaires ne sont pas tous des états d'équilibre.

Une transformation irréversible indique de façon non ambigüe le sens d'écoulement du temps.

On peut par exemple considérer la diffusion d'une goutte d'encre ou de lait dans un verre d'eau.

5. Une transformation *quasi statique* : transformation constituée d'une suite continue d'états d'équilibre interne du système.

Cette transformation n'impose aucun contrainte sur le milieu extérieur.

Pour un système non isolé subissant une transformation quasi statique, on peut, si l'on s'intéresse uniquement au système et non pas au milieu extérieur, remplacer par la pensée la transformation par une transformation réversible en imaginant un autre milieu extérieur constamment en équilibre avec le système étudié.

Cea suppose donc que toutes les sources d'irréversibilité soient localisées à l'extérieur du système.

# Diagrammes en thermodynamique

Nom du diagramme	Abscisse	Ordonnée
de Clapeyron	Volume	Pression
d'Amagat	Pression	$Pression  \times  Volume$
entropique	Entropie	Température
de Mollier	Entropie	Enthalpie
polytropique	Entropie	log (Température)
des frigoristes	Enthalpie	log (Pression)

## Deux formes de transfert d'énergie

Les échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur peuvent être de deux natures différentes.

On parlera de

- travail si l'échange a une origine macroscopique
- chaleur si son origine est microscopique

#### **Travail**

Par convention, le travail W sera compté positivement s'il est reçu par le système, et négativement s'il est cédé.

Pour un travail infinitésimal, on emploiera la notation

 $\delta W$ 

et non dW car ce n'est pas la différence entre deux valeurs voisines d'une variable d'état.

Il n'existe pas de variable "travail" associée à un état donné d'un système.

Le travail désigne simplement le transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

Il existe sous différentes formes :

- 1. Hydrostatique
- 2. Fil tendu
- 3. Fil tordu
- 4. Pile
- 5. Système chimique
- 6. Milieu diélectrique
- 7. Milieu magnétique
- 8. ...

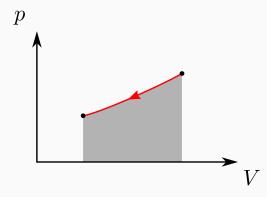
Le travail des forces extérieures de pression en particulier s'exprime

$$\delta W = -p_{\rm ext} dV.$$

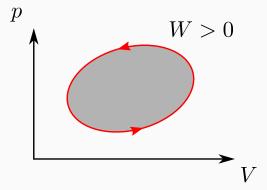
Pour les transformations *réversible* ou *quasi statique*, la pression interne p du système est infiniment proche de la pression externe  $p_{\rm ext}$  et on emploiera donc la pression interne pour le calcul de  $\delta W$ .

Dans le cas des transformations réversible ou quasi statique, le travail peut être relié aux aires définies dans le diagramme de Clapeyron.

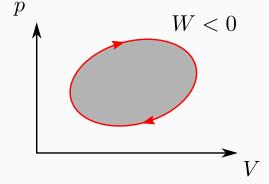
Dans le cas d'une transformation cyclique, le travail reçu sera égal à l'aire du cycle, comptée positivement si le cycle y est décrit dans le sens trigonométrique (cycle *récepteur*), négativement sinon (cycle *moteur*).



**Figure 3:**Transformation ouverte



**Figure 4:** Cycle récepteur



**Figure 5:** Cycle moteur

#### Chaleur

La chaleur ne doit pas être confondue avec la température

À l'équilibre thermique, les températures de toutes les substances sont égales.

Cette notion semble en contradiction avec l'expérience quotidienne du toucher, qui perçoit un bloc de métal plus froid qu'un morceau de bois.

On notera la chaleur échangée

Q,

comptée positivement lorsqu'elle est reçue par le système, et négativement lorsqu'elle est cédée.

Pour une transformation infinitésimale, on la notera



## Théorie cinétique

Les propriétés macroscopiques d'un gaz sont très simples lorsqu'il est *très dilué*.

C'est le cas pour les gaz monoatomiques tels que les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr) ainsi que les gaz diatomiques  $(H_2, O_2, N_2)$ .

On appelle gaz parfait l'état vers lequel tendent tous les gaz lorsque leur dilution tend vers l'infini.

La théorie cinétique permet d'établir l'équation d'état des gaz parfaits à partir uniquement des considérations microscopiques suivantes :

- 1. Le système est constitué d'atomes ou de molécules identiques, supposés ponctuels et sans intéraction entre eux.
- 2. Les seules actions qui s'exercent sur les constituants du gaz sont les *collisions supposées élastiques* entre molécules et surtout sur les *parois du récipient*.
- 3. La répartition statisque des vecteurs vitesse dans un volume mésoscopique est la même à chaque position (on dit qu'elle est homogène).
- 4. La répartition statisque des vecteurs vitesse dans un volume mésoscopique est la même à chaque instant (on dit qu'elle est stationnaire).
- 5. Chaque direction de l'espace est équiprobable pour les vecteurs vitesse (la distribution des vitesses est *isotrope*).

L'énergie totale  $e_{\mathrm{tot}}$  des molécules d'un gaz est la somme des énergies cinétiques de

- translation  $(e_{cT})$
- rotation (*e*<sub>cR</sub>)
- vibration  $(e_{cV})$

et de l'énergie potentielle d'intéraction  $(e_p)$ .

Pour un gaz parfait,  $e_{\rm p}=0$  car les molécules sont supposées éloignées les unes des autres.

Pour un gaz parfait monoatomique,  $e_{\rm cR}=e_{\rm cV}=0$ .

#### Distribution de Maxwell - Boltzmann

À l'équilibre thermodynamique, Maxwell puis Boltzmann ont démontré que la probabilité de trouver que la vitesse  $\mathbf{V}=(u,v,w)$  d'une particule dans l'intervalle

$$[u, u + du] \times [v, v + dv] \times [w, w + dw]$$

est donnée par

$$dP = \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m \|\mathbf{V}\|^{2}}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) du \, dv \, dw.$$

On a

•  $k_{\rm B}$  : constante de Boltzmann

■ *m* : la masse d'une particule

■ *T* : la température du gaz

La relation qui relie la constante de Boltzmann et la constante des gaz parfaits R est :

$$\frac{k_{\rm B}}{m} = \frac{R}{M}$$

avec M la masse molaire.

Enfin puisque

$$M = m\mathcal{N}_{A}$$

on trouve aussi que

$$R = k_{\rm B} \mathcal{N}_{\rm A}$$
.

 $(\mathcal{N}_A$  étant bien sûr le nombre d'Avogadro.)

$$k_{\rm B} = 1.380649 \times 10^{-23} \,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\mathcal{N}_{\rm A} = 6.022154076 \times 10^{23}$$

$$R = 8.31446261815324 \,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

#### Pression cinétique

La pression que le gaz exerce sur les parois du récipient est due aux chocs des molécules sur ces parois.

On peut alors montrer que la pression cinétique p d'un gaz contenu dans un volume V est relié à l'énergie cinétique de translation totale  $U_{\rm cT}$  comme suit

$$pV = \frac{2}{3}U_{\rm cT}.$$

Or à partir de la loi de distribution de Maxwell – Boltzmann on démontre que

$$U_{\rm cT} = \frac{3}{2} N k_{\rm B} T$$

avec N le nombre de particules dans le volume V.

On obtient enfin

$$pV = Nk_{\rm B}T$$
.

En définissant *n* le nombre de moles

$$n = \frac{N}{N_{\rm A}}$$

on obtient encore

$$PV = nRT$$
.

# Énergie interne

#### Gaz parfait monoatomique

Pour un gaz parfait *monoatomique*, la seule forme d'énergie disponible est l'énergie cinétique de translation des molécules.

On obtient donc

$$U_{\mathrm{mono}} = \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}} T.$$

## Gaz parfait diatomique

lci, il faut également prendre en compte le mouvement des atomes dans le référentiel du centre de masse (rotation et de vibration).

La mécanique quantique et le théorême d'équipartition de l'énergie permettent de montrer que

1. À faible température (translation),

$$U_{\mathrm{dia}} = \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}} T$$

2. À température modérée (translation + rotation),

$$U_{\mathrm{dia}} = \frac{5}{2} N k_{\mathrm{B}} T$$

3. À haute température (translation + rotation + vibration),

$$U_{\mathrm{dia}} = \frac{7}{2} N k_{\mathrm{B}} T$$

On notera qu'aux alentours des conditions normales

- $T_0 = 272, 15 \text{ K}$
- $p_0 = 101325 \text{ Pa}$

la plupart des gaz diatomiques usuels n'ont pas d'état de vibration et donc

$$U_{\mathrm{dia}} = \frac{5}{2} N k_{\mathrm{B}} T.$$

## Capacité thermique

On définit la capacité thermique (ou calorifique) à volume constant

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

Cette grandeur s'exprime en  $J \cdot K^{-1}$  et on lui associe deux grandeurs intensives :

1. La capacité thermique (ou calorifique) molaire à volume constant  $c_V$ , exprimée en  $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et telle que

$$C_V = nc_V$$
.

2. La capacité thermique (ou calorifique) massique à volume constant  $c_V^{(m)}$ , exprimée en  $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$  et telle que

$$C_V = mc_V^{(m)}$$
.

#### Première loi de Joule

On dira d'un gaz qu'il suit la *première loi de Joule* si son énergie interne *ne dépend que de sa température*.

On a vu en particulier qu'un gaz parfait suit cette loi.

Pour un gaz parfait, l'expression différentielle de la première loi de Joule sera donc

$$dU = C_V dT = nc_V dT = mc_V^{(m)} dT.$$

Cette relation est évidemment indépendante de la transformation que subit le gaz, et n'est donc pas réservée aux transformations isochores.

# Le premier principe de la thermodynamique

# Énergie interne

L'énergie totale d'un système se décompose de la manière suivante

$$E = E_c^{\text{macro}} + E_p^{\text{ext}} + U$$

- 1.  $E_c^{\rm macro}$  l'énergie cinétique macroscopique (translation et/ou rotation)
- 2.  $E_p^{\rm ext}$  l'énergie potentielle associée à des forces extérieures au système (pesanteur, par exemple)
- 3. *U* l'énergie interne

L'énergie interne U à son tour peut se décomposer en trois termes distincts:

$$U = E_c^{\text{micro}} + E_p^{\text{int}}$$

- 1.  $E_c^{\rm micro}$ : énergie cinétique microscopique, c'est à dire la différence entre l'énergie cinétique totale et l'énergie cinétique macroscopique
- 2.  $E_p^{\text{int}}$ : énergie potentielle associée aux forces internes au système

# Énoncé

On suppose tout d'abord que l'énergie apportée au système contribue à ne faire varier que l'énergie interne.

#### On définit

- 1. W et Q sont respectivement le travail et la chaleur reçus par le système,
- 2.  $U_i$  et  $U_f$  l'énergie interne du système aux états initial et final,

#### Premier principe

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q$$

Pour une transformation infinitésimale, on écrira

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

# Échange d'énergie

Pour un système fermé, le travail des forces macroscopiques qui s'exercent sur la surface délimitant le système traduit un échange d'énergie qui s'exprime en fonction des variables d'état (p et V pour un fluide).

La *chaleur* est l'échange d'énergie qu'il faut ajouter au travail reçu pour obtenir l'échange total d'énergie. Une des variables d'état nécessaires pour exprimer la chaleur est la  $température\ T$ .

Le **second principe** introduira l'entropie *S* comme étant la deuxième variable nécessaire pour caractériser le transfert thermique.

**Remarque** : même s'ils s'expriment en Joules, le travail et la chaleur *ne sont pas des énergies*, mais des **transferts d'énergie**.

# **Enthalpie**

Au cours d'une transformation *monobare*, la pression externe  $p_{\text{ext}}$  est constante.

L'échange de travail s'exprime alors sous la forme

$$W = -p_{\rm ext} \Delta V$$
.

Or d'après le premier principe

$$\Delta U = W + Q = -p_{\text{ext}}\Delta V + Q.$$

 $p_{
m ext}$   $(p_i=p_f=p=p_{
m ext})$  étant constant on en déduit

$$Q = \Delta (U + pV).$$

Le transfert thermique Q apparaît donc comme la variation au cours d'une transformation monobare d'une nouvelle fonction H, appelée enthalpie, définie par :

$$H = U + pV$$
.

L'enthalpie, comme U et pV, est une fonction d'état à caractère extensif dont l'unité est le Joule.

Pour une transformation infinitésimale, on écrira :

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

en posant

$$C_{p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p}.$$

# Capactité thermique à pression constante

On a ainsi défini la capacité thermique à pression constante  $C_p$  du système (évidemment extensive), exprimée en  $J \cdot K^{-1}$ .

Comme pour  $C_V$  on aura

1. La capacité thermique (ou calorifique) molaire à pression constant  $c_p$ , exprimée en  $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et telle que

$$C_p = nc_p$$

2. La capacité thermique (ou calorifique) massique à pression constant  $c_p^{(m)}$ , exprimée en  $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$  et telle que

$$C_p = mc_p^{(m)}$$
.

Enfin si la transformation est *quasi statique*, la pression interne p est définie à tout instant et égale à la pression externe  $p_{\text{ext}}$ .

On a alors dans ce cas

$$dH = \delta Q + V dp + \delta W'$$

où  $\delta W'$  représente le travail des forces autres que celles de pression.

Si de plus la transformation est isobare avec également  $\delta W'=0$ , on aura

$$dH = \delta Q$$
.

Cette relation souligne l'importance de la fonction enthalpie H car dans la pratique, de très nombreuses transformation ont lieu à pression extérieure constante (en chimie par exemple).

## Deuxième loi de Joule

Un gaz suit la deuxième loi de Joule si son *enthalpie ne dépend que* de sa température.

C'est évidemment le cas d'un gaz parfait (qui suit la première loi de Joule, et pour lequel pV = nRT).

Pour un gaz parfait, la deuxième loi de Joule s'exprime sous la forme différentielle suivante

$$dH = C_p dT = nc_p dT = mc_p^{(m)} dT.$$

# Principales transformations des gaz parfaits

Toutes les transformations étudiées ci-après sont quasi statiques et s'appliquent à un gaz parfait.

#### **Transformation isochore**

Pour une transformation isochore volume  $V_0$  constant, on a, en supposant  $C_V$  indépendant de la température :

$$W = 0$$

et

$$Q = \Delta U = C_V (T_f - T_i)$$

avec

$$\frac{p_i}{T_i} = \frac{p_f}{T_f}.$$

#### **Transformation isobare**

Pour une transformation isobare à la pression  $p_0$  constante, on a, en supposant  $C_p$  indépendant de la température :

$$W = p_0 \left( V_i - V_f \right)$$

et

$$Q = \Delta H = C_p (T_f - T_i)$$

avec

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}.$$

#### **Transformation isotherme**

Pour la transformation isotherme d'un gaz parfait à la température  $T_0$  constante, on a  $\Delta U = \Delta H = 0$  d'où W = -Q.

Le travail à fournir lors d'une compression quasi statique isotherme sera

$$W = nRT \log \left(\frac{V_i}{V_f}\right) = -Q$$

avec

$$p_i V_i = p_f V_f$$
.

## **Transformation adiabatique**

On suppose toujours une transformation quasi statique (pour pouvoir écrire  $\delta W = -p \mathrm{d} V$ ) et s'appliquera donc a fortiori aux transformations réversibles.

Dans le cas d'un gaz parfait, la pression p et le volume V sont reliés par la loi de Laplace

$$pV^{\gamma} = \text{constante.}$$

ou de manière équivalente

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante},$$
  
 $T^{\gamma} \rho^{1-\gamma} = \text{constante},$ 

Pour une transformation adiabatique, Q=0 et on obtient

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1} \left( T_f - T_i \right).$$

## Transformation polytropique

On dit d'une transformation qu'elle est polytropique d'indice k s'il existe une constante k telle que :

$$pV^k = \text{constante.}$$

On en déduit le travail échangé

$$w = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{k - 1}.$$

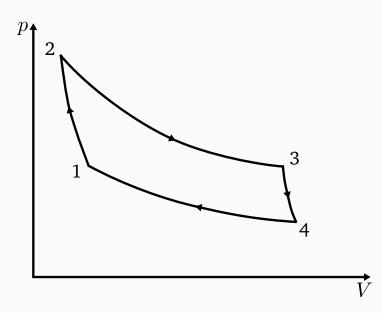
# Le cycle de Carnot du gaz parfait

On dit qu'un système décrit un cycle de Carnot lorsqu'il n'échange de chaleur qu'avec deux thermostats et que toutes les transformations sont réversibles.

Pour que l'échange thermique entre le système et la source chaude soit réversible, il est nécessaire qu'au cours de l'échange, la température du système soit égale à la température de la source chaude. La transformation doit donc être isotherme et réversible à la température de la source chaude (*idem* pour source froide).

En dehors de ces transformations, le système n'échange pas de chaleur. Il doit donc évoluer de manière adiabatique et réversible.

Finalement, le cycle de Carnot doit comporter deux isothermes et deux adiabatiques, et que le système fournit du travail au milieu extérieur (W < 0).



#### Isothermes

- Chaude  $(T_C, 2 \rightarrow 3)$
- Froide  $(T_F, 4 \rightarrow 1)$

## Le long des isothermes

$$Q_{2\to 3} = nRT_C \log \left(\frac{p_2}{p_3}\right)$$

$$Q_{4\to 1} = nRT_F \log \left(\frac{p_4}{p_1}\right)$$

### Adiabatiques

$$T_C^{\gamma} p_2^{1-\gamma} = T_F^{\gamma} p_1^{1-\gamma}$$
 $T_C^{\gamma} p_3^{1-\gamma} = T_F^{\gamma} p_4^{1-\gamma}$ 

d'où

$$\left(\frac{T_C}{T_F}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3}$$

Finalement, on trouve l'identité de Carnot - Clausius

$$\frac{Q_{2\to3}}{T_C}+\frac{Q_{4\to1}}{T_F}=0.$$

On définit l'efficacité  $\eta$  d'un tel cycle par le rapport du travail fourni à la chaleur reçue de la source chaude, soit :

$$\eta = -\frac{W}{Q_{2\to3}}.$$

En utilisant le fait que pour un cycle  $\Delta U=0=W+Q_{2\to 3}+Q_{4\to 1}$  on obtient

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}.$$

L'efficacité du cycle de Carnot ne dépend que des températures des sources froides et chaudes.