Université Moulay Ismaïl
Faculté des Sciences et Techniques
Errachidia

DEPARTEMENT DE SCIENCES DE L'INGENIEUR

MODULE : THERMODYNAMIQUE

TRONCS COMMUNS (GP, GC, GI, MSD) -S1

Cours de

Thermodynamique

Pr. Sara TEIDJ
Année Universitaire : 2024-2025

Tables des matières :

Chapitre 1 : Généralités sur les systèmes thermodynamiques

I. Introduction

Comme son indique, la thermodynamique fut tout d'abord la partie de la physique traitant des relations entre la mécanique et la chaleur.

La thermodynamique est une science assez récente, elle est née vers les années 1820, au début de le l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines thermiques déjà construites, la relation entre les phénomènes *thermiques* et les phénomènes *dynamiques*. La machine à vapeur inventée par James Watt (^{1ére} brevet déposé dès 1769) transformait l'énergie thermique produite par la combustion du charbon en travail mécanique.

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

Actuellement, la thermodynamique peut se définir comme l'étude des relations entre les différents types d'énergie, et concerne toutes les modifications possibles qui peuvent se produire dans la matière.

On peut aborder la thermodynamique à deux niveaux différents :

<u>Le niveau macroscopique</u> : (seul domaine observable expérimentalement) qui est celui des propriétés mesurables de la matière (volume, pression, température, production d'énergie …). C'est une démarche phénoménologique basée sur deux principes généraux. C'est le domaine de *la thermodynamique classique*.

<u>Le niveau microscopique</u> qui est celui des molécules (atomes ou ions) avec mouvements divers et interactions. C'est une démarche causale basée sur la construction de modèles (à l'échelle atomique) traités par une théorie mathématique statistique. C'est le domaine de la théorie cinétique et de *la thermodynamique statistique*.

Dans ce cours, on s'intéresse à l'approche phénoménologique de la thermodynamique.

II. Outils mathématiques

1. Fonctions de plusieurs variables.

Nous nous attacherons à certaines propriétés des fonctions réelles (définie dans une partie de $\mathbb{R}^3$) de variables réelles (dans $\mathbb{R}$) , $\mathbb{R}$ étant l'ensemble des nombres réels, en particulier aux fonctions $f(x, y, z)$.

a. Dérivée partielle :

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

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

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

Si les dérivées partielles $\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}$ existent et sont finies, la fonction $f(x, y, z)$ est ***différentiable en M_0*.**

<u>Les dérivées partielles secondes</u> peuvent être également calculées:

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

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

Si les dérivées partielles premières existent est sont continués au voisinage de M_0 et si les dérivées partielles secondes existent, les égalités suivantes existent au voisinage de M_0.

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

<u>Exemple 1 :</u>

Calculer les dérivées premières et secondes et on vérifie les égalités entres les dérivées secondes croisées : $f(x, y) = x^2 \sin(y) - y$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2\,x\,\sin(y) \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \cos(y) - 1 \quad ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 2\sin(y) \quad ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -x^2 \sin(y)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 2x\cos(y) \quad ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 2x\cos(y) \quad \Longrightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}.$$

b. Fonctions composées :

Considérons une fonction $f(u,v,w)$ telle que u,v,w soient elles-mêmes des fonctions des variables x,y .

Ainsi, les dérivées de f par rapport à x et y s'écrivent respectivement:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial x}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial y}$$

<u>Exemple 2</u>

Soit: $f(u,v,w) = uv - w$ où $u = x$, $v = x\sin \mathrm{y}$ et $w = y$

Calculer la dérivée de $f(x,y)$ par rapport à x et y .

la dérivée de $f(x,y)$ par rapport à x ,ainsi :

$\frac{\partial f}{\partial u} = v = \mathrm{x}\sin y$; $\frac{\partial f}{\partial v} = u = x$; $\frac{\partial f}{\partial w} = -1$ avec $\frac{\partial u}{\partial x} = 1$; $\frac{\partial v}{\partial x} = \sin y$; $\frac{\partial w}{\partial x} = 0$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial x} = 2x\ sin\ y$$

De la même manière, on déduit :

$\frac{\partial f}{\partial u} = v = x\sin y$; $\frac{\partial f}{\partial v} = u = x$; $\frac{\partial f}{\partial w} = -1$ avec $\frac{\partial u}{\partial y} = 0$; $\frac{\partial v}{\partial y} = x\cos y$; $\frac{\partial w}{\partial y} = 1$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial y} = x^2\cos y - 1$$

Autre exemple : Soit $x = r\cos\theta$ avec $r \neq cte$ et $\theta = \omega t$,$\omega = cte$

Calculons la dérivée de x par rapport à t :

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

2. Différentielle et forme différentielle :

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

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

df : est appelée ***différentielle totale exacte*** de la fonction f

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

Par analogie, on appelle ***forme différentielle*** δw une fonction du type:

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

Tout le problème consiste à savoir dans quelles conditions δw serait la différentielle d'une certain fonction $f(x,y,z)$, c'est-à-dire $\delta w \equiv df$

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

Dans ce cas, on peut écrire : $\mathrm{P} = \frac{\partial f}{\partial x}$; $\mathrm{Q} = \frac{\partial f}{\partial y}$; $\mathrm{R} = \frac{\partial f}{\partial Z}$

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

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

D'où:

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

La condition nécessaire et suffisante pour que δw soit la différentielle d'une fonction s'écrit:

$\delta w = P(x,y,z)dx + Q(x,y,z)dy + R(x,y,z)dz \equiv \delta w \Leftrightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$; $\frac{\partial P}{\partial Z} = \frac{\partial R}{\partial x}$; $\frac{\partial Q}{\partial Z} = \frac{\partial R}{\partial y}$

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

<u>Exemple 3</u>

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

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

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

$P = 2x\sin y$; $Q = x^2\cos y - 1$

$\frac{\partial P}{\partial y} = 2\,x\cos y$; $\frac{\partial Q}{\partial x} = 2\,x\cos y \Longrightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$

$\Longrightarrow$ donc $\delta w \equiv df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)dy$

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

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

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

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

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

Ainsi on peut déterminer $g(y)$

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

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

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

Exemple 4 :

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

$P = y \, sinx$; $Q = -\cos x$

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

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

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

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

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

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

3. Fonctions implicites et relations entre dérivées partielles

Les fonctions d'état des systèmes thermodynamiques sont de la forme $f(x, y, z) = 0$.

La connaissance de cette fonction n'est généralement pas nécessaire pour étudier le système, mais il est absolument nécessaire de savoir dans quelles conditions cette équation permet au voisinage du point $M_0(x_0, y_0, z_0)$ de définir les fonctions explicites $x, y, et\; z$, c'est-à-dire que chacune de ces variables peut être considérée comme une fonction des deux autres :

$x = x(y, z), y = y(x, z), z = z(x, y)$

Si au voisinage d'un point $M_0(x_0, y_0, z_0)$ vérifiant $f(x_0, y_0, z_0) = 0$, les dérivées partielles de $f(x, y, z)$ sont continues et si $\frac{\partial f}{\partial z}(M_0) \neq 0$, alors l'équation $f(x, y, z) = 0$ définit implicitement une fonction continue $z(x, y)$ et une seul au voisinage de M_0.

Si les conditions sont vérifiées pour les variables $x \; et \; y$, la fonction $f(x, y, z) = 0$ définit implicitement les fonctions $x(y, z), y(x, z), z(x, y)$.

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

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

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

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

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

Ces trois égalités permettent de déduire :

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

Et

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z . \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x . \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad \text{relation de Reech}$$

Exemple 5 :

$$df = (2xy - y)dx + (x^2 - x + 4y^3)dy$$

Montrer que df est une différentielle totale et calculer $f(x, y)$.

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

$\frac{\partial P}{\partial y} = 2x - 1$; $\frac{\partial Q}{\partial x} = 2x - 1 \Longrightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \Longrightarrow$ donc df est une différentielle totale .

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

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

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

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

d'où $g'(y) = 4y^3 \Longrightarrow g(y) = \int 4y^3\, dy = \; y^4 + cte$

et finalement $\;f(x,y) = x^2\mathrm{y} - xy + y^4 + cte$

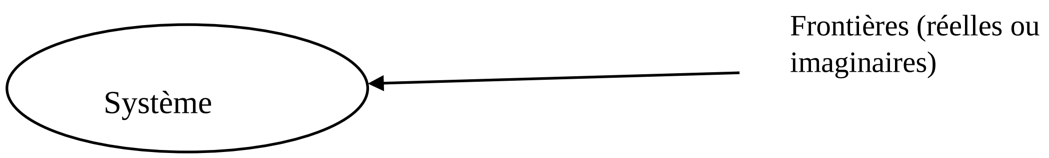
III. Concepts généraux de la thermodynamique

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

1. Notion et propriétés d'un système

On appelle système thermodynamique un corps ou un ensemble de corps, contenus à l'intérieur d'une partie de l'espace et limitée par une surface réelle (gaz dans une enceinte) ou imaginaire (liquide dans un tube à essai ouvert à l'air libre).

Tout le reste de l'univers est appelé « milieu extérieur ».



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

Lorsque le système :

- Echange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur, le système est dit *ouvert.*
- N'échange pas de la matière avec le milieu extérieur, le système est dit *fermé.*
- N'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur, le système est dit *isolé.*

Système	Echange de matière	Echange d'énergie
Isolé	non	non
fermé	non	oui
ouvert	oui	oui

La description physique d'un système nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres. L'état d'un système est défini par l'ensemble de ses caractéristique (propriétés).

A l'échelle macroscopique, l'expérience montre que l'état d'un système peut être décrit par la connaissance d'un petit nombre de paramètres mesurables tels que le volume, la pression, la température, la composition… Ce sont *les grandeurs ou les variables d'état* du système.

Les variables qui définissent l'état d'un système peuvent être classées en deux catégories :

- Les grandeurs extensives : elles sont relatives au système entier et additives lors de réunion de deux systèmes (masse, charge électrique, volume …)

<u>Exemple1</u> : 1 g d'un système donnée + 1 g du même système → $2\ g$ de ce système. La masse est une grandeur extensive.

- Les grandeurs intensives : elles sont définies en un point, et sont indépendantes de la quantité de matière (la pression, la masse volumique, la concentration, la température …)

<u>Exemple 2</u> : Soit une masse m_1 d'un système donné de température $T_1 = 20°C$, soit une autre masse m_2 du même système à la température $T_2 = 35°C$. Le mélange de ces deux quantités ne donne pas une température finale égale à $T_1 + T_2$. La température est une grandeur intensive.

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

2. Transformations d'un système :

Lorsque de l'extérieur, on modifie certains paramètres à un système initialement en équilibre, ce dernier subit une *transformation* c'est-à-dire une évolution qui le conduit généralement vers *un autre état d'équilibre.*

Parmi les transformations possibles du système, on distingue :

- Transformation quasistatique : il s'agit d'une transformation suffisamment lente pour que le système passe par une suite continue d'états d'équilibre infiniment voisins (dans ce cas les variables d'états peuvent être définies à chaque instant).

- Transformation réversible : il s'agit d'une transformation quasistatique et en plus renversable, c'est-à-dire repassant par les mêmes états d'équilibre en sens opposé. La condition d'équilibre concerne à la fois le système étudié et le milieu extérieur. Cela suppose qu'il n'y a pas de phénomènes dissipatifs tels que les frottements, transferts de matière…

Notons qu'une transformation quasistatique ne suffit pas à assurer la réversibilité.

- Transformation infinitésimale : il s'agit d'une transformation qui fait passer le système d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre infiniment voisin.

- Transformation réelle : Toutes les transformations réelles sont irréversibles l'existence de frottements mécaniques, visqueux, de flux de matière, de chaleur…implique l'irréversibilité. Les transformations naturelles et spontanées sont irréversibles et ne peuvent se dérouler que dans un seul sens ; le sens de l'évolution du temps.

Quelques transformations particulières :

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

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

Etat initial ⟹ ⟹ (suite de transformation) ⟹ ⟹ état final ≡ état initial

⟹ La transformation est cyclique.

3. Equation d'état :

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

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

$$P = P(V,T), \qquad T = T(P,V) \; et \quad V = V(P,T)$$

⟹ On représente les évolutions d'un système dans des diagrammes. Le plus souvent, on utilise le diagramme de Clapeyron $P = f(V)$ et le diagramme d'Amagat $PV = f(P)$.

Exemple :

Représentation d'une transformation isotherme d'un gaz parfait (transformation à $T = Cte$)

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

Clapeyron : $PV = nRT \;\Longrightarrow P = \frac{nRT}{V} \Longrightarrow$ fonction du type : $y = A/x$

Amagat : $PV = nRT = Cte \;\Longrightarrow$ fonction du type : $y = Cte = f(x$

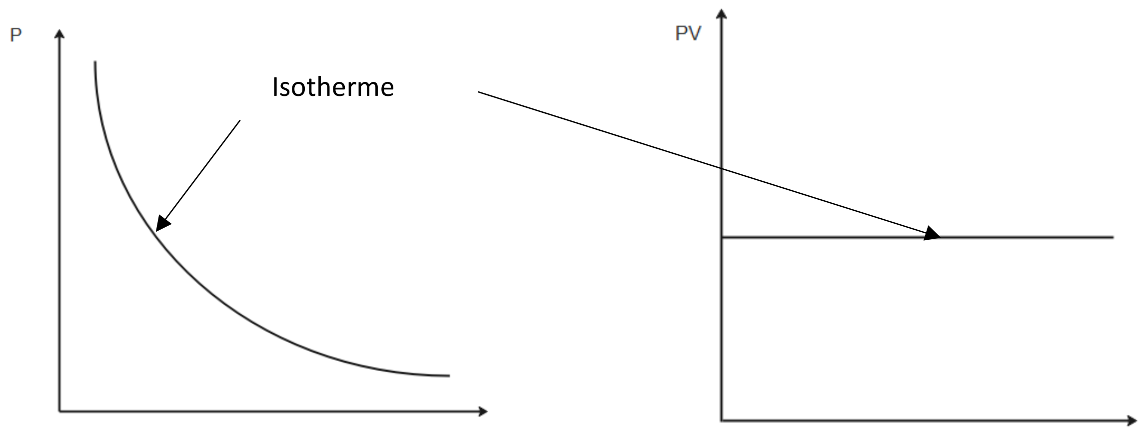


Diagramme de Clapeyron

Diagramme d'Amagat

Remarque :

a. Fonction d'état :

Il existe en thermodynamique des fonction F liées aux variables d'états telles qu'au cours d'une transformation $\Delta F = F(finale) - F(initiale)$est indépendante du chemin suivi.

$\Longrightarrow$ F est dite fonction d'état $\Longrightarrow$ dF est une différentielle totale.

Au cours d'un cycle de transformation $\Delta F = 0$.

Exemple de fonctions d'états : U (énergie interne), H (enthalpie), S (entropie).

b. Surface caractéristique :

On a vu que l'équation d'état représente les propriétés du système dans l'état d'équilibre.

L'équation $f(P, V, T) = 0$ représente dans l'espace (P, V, T) l'équilibre d'une surface caractéristique.

Elle constitue par conséquent le lieu des états d'équilibre du système. Une transformation réversible qui est constituée d'états d'équilibre appartient donc à cette surface.

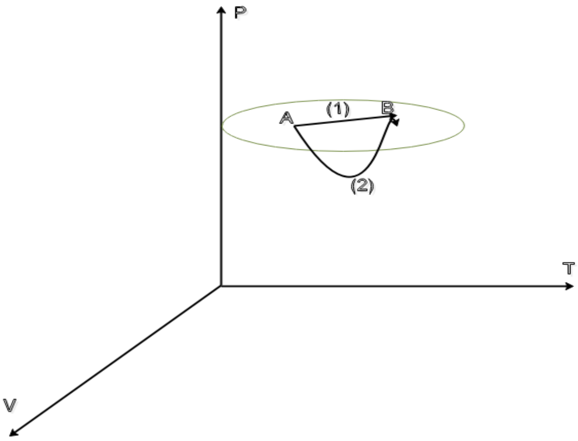
Exemple :

Considérons deux transformations (1) et (2) entre deux états d'équilibre A et B. La transformation (1) est réversible et (2) irréversible. A et B sont deux états d'équilibre $\Longrightarrow$ $A \; et \; B \;\in la \; surface \; (s)$.

Etat d'équilibre initial (A) →→ suivant chemin (1) ou (2) →→ Etat d'équilibre final B.

Transformation(1)={$\acute{e}tats\ d'\acute{e}quilibre$} ⟹ $transformation$ (1)ϵ à $la\ surface$ (S).

Transformation(2)=$irr\acute{e}versible$ ⟹ $transformation$ (2) $\notin$ à $la\ surface$ (S).



Transformation Isobare

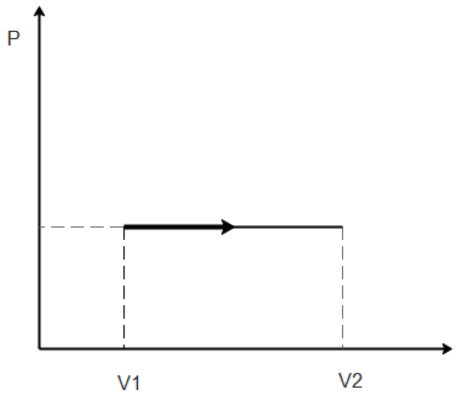


Figure 1 : C'est une transformation au cours de laquelle pression demeure constante (P= Cte)

Transformation Isochore

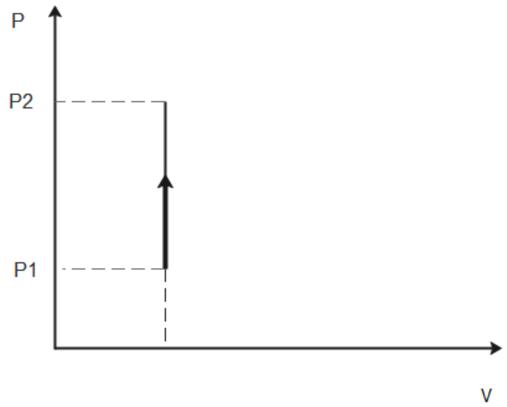


Figure 2 : C'est une transformation au cours de laquelle volume demeure constant (V = Cte).

Transformation Isotherme
(Cas du gaz Parfait)

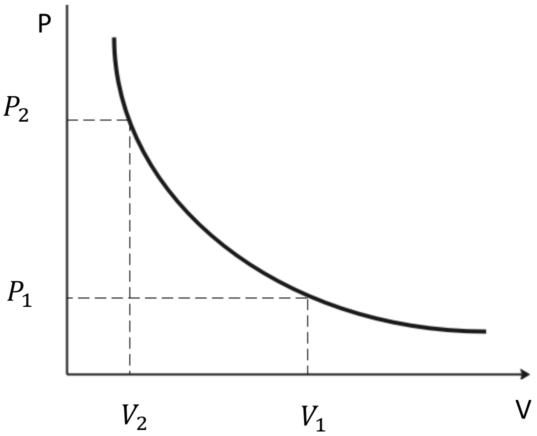


Figure 3 : C'est une transformation au cours de laquelle la température demeure constante (T = Cte).

Transformation Cyclique

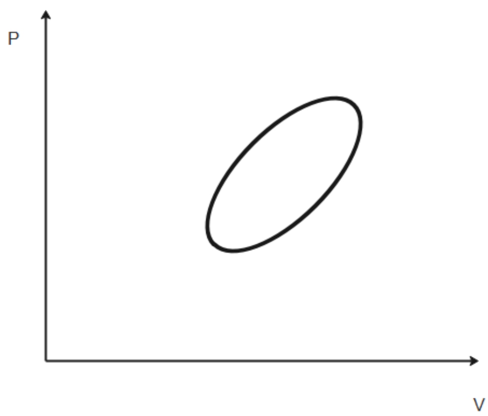


Figure 4 : pour ce type de transformation final est identique à l'état initial.

IV. Thermométrie :

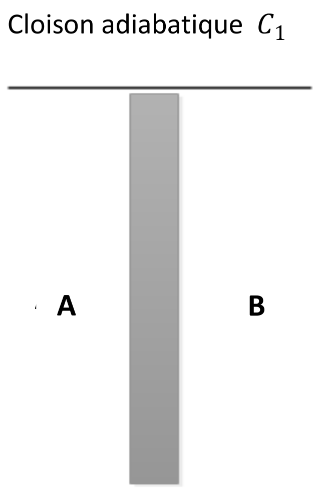
Alors que très tôt dans son histoire, l'homme s'est révélé capable de mesurer des distances ou des durées, il lui a longtemps été impossible d'évaluer quantitativement une température. Les expériences de mesure de la température ont progressé très lentement à cause, en grande partie, du fait que les esprits ne s'accordaient pas sur la nature de la grandeur à mesurer. Pendant très longtemps, on a confondu température et chaleur, il a fallu attendre la fin du 18 ème siècle pour que le physicien Joseph Black prouve la distinction entre ces deux notions.

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

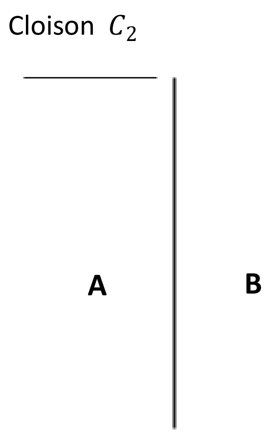
1. Equilibre thermique et principe zéro de la thermodynamique

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

Considérons deux systèmes A et B dans leurs états d'équilibre. Quand ils sont séparés par une cloison adiabatique C_1 , les deux systèmes A et B demeurent dans leurs états d'équilibres respectifs.



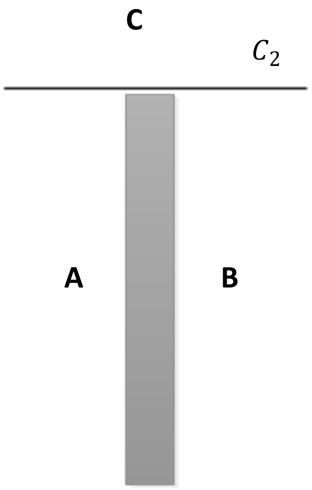
A et B séparés

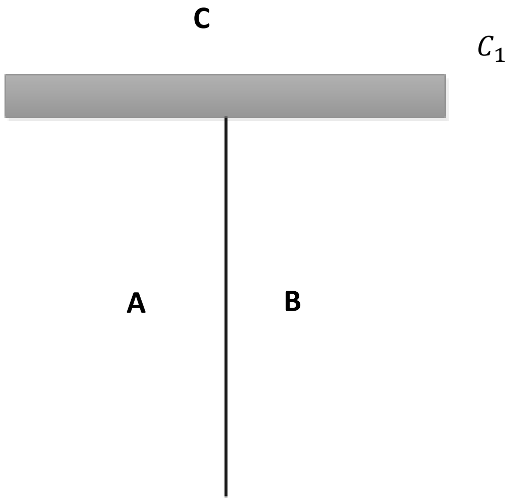


A et B en contact

Lorsqu'ils sont mis en contact par l'intermédiaire d'une cloison C_2 (sans qu'il y ait déplacement macroscopique de la matière), les équilibres précédents évoluent vers un état d'équilibre final différent des deux précédents. On dit que les systèmes A et B sont en *équilibre thermique* entre eux.

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





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

<u>Principe de l'équilibre thermique ou principe « zéro » de la thermodynamique.</u>

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

Les systèmes en équilibre thermique ont une même propriété : ils sont à la même *température.*

Ainsi, la température est définie comme une grandeur physique dont l'égalité caractérise l'équilibre thermique de plusieurs systèmes.

2. Repérage de la température ;

Pour repérer la température d'un système (S), nous amenons un système appelé thermomètre équilibre thermique avec (S). Un thermomètre est un appareil destiné à mesurer la température d'un corps.

La grandeur physique du thermomètre qui varie lors du contact thermique avec (S) représente <u>la grandeur thermométrique x</u> . La valeur obtenue pour x , à l'équilibre thermique, dépend de la température notée : θ.

La fonction $\theta(x)$ désigne <u>la fonction thermométrique.</u>

Citons quelques grandeurs thermométriques usuelles :

- Le volume d'un liquide donné (ou sa hauteur), dans un tube surmontant un réservoir.
- Le volume d'une certaine masse d'un gaz, maintenu à pression constante.
- La pression d'une certaine masse d'un gaz maintenu à volume constant.

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

3. Echelles thermométriques :

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

a. Echelle affine centésimale à deux points fixes :

On choisit<u>, pour sa simplicité</u>, la fonction affine comme fonction thermométrique :

$\theta(x) = c_1 x + c_2$; c_1 et c_2 étant deux constantes à déterminer :

Par convention, il est postulé que :

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

Soient :

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

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

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

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

La température ainsi définie est une grandeur repérable.

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

b. Echelle à un seul point fixe-échelle absolue :

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

On peut donc prendre comme grandeur thermométrique le produit (PV), lorsque $P \to 0$. L'échelle absolue est une échelle à un point fixe de la forme :

$$\lim_{p \to 0}(PV) = aT$$

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

A ce point triple, on attribue la température : T=273,16 K (depuis 1954). Cette valeur a été choisie pour faire coïncider les écarts de température de l'échelle légale avec ceux de l'échelle Celsius (°C) antérieurement utilisée.

Ainsi : on peut avoir : lorsque $P \to 0$, $\frac{(PV)_T}{(PV)_{point\ triple}} = \frac{T}{273{,}16}$

$T = 0K$ est le zéro absolu, c'est la température la plus basse dans l'échelle absolue. Il n'y a pas de températures négatives dans cette échelle !!!

c. Echelle Celsius :

La température 0°C correspond à la température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique $P = 10^5\ Pa$. Cette température correspond à 273,15K.

En outre, la mesure du point triple de l'eau dans l'échelle Celsius donne 0.01°C ce qui conduit à poser :

$$T_T = 273.16\ K$$

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

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

d. Echelle Fahrenheit :

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

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

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

Remarque : Le thermomètre autorisé est le thermomètre à gaz, mais il est d'un emploi très délicat ce qui limite son utilisation à un petit nombre de laboratoires spécialement équipés. Il est surtout utilisé pour mesurer la température de différents points fixes qui définissent l'échelle internationale de température et qui servent dans la réalisation de thermomètres.

Le tableau ci-dessous regroupe les pointes fixes fondamentaux actuellement utilisés.

Points fixes	Températures (K)
Point triple de l'hydrogène	13.81 K
Ebullition de l'hydrogène à 33330.6 Pa	17.04 K
Ebullition de l'hydrogène	20.28 K
Ebullition du Néon	27.10 K
Point triple de l'oxygène	54.36 K
Ebullition de l'oxygène	90.19 K
Point triple de l'eau	273.16 K
Fusion du zinc	692.73 K
Fusion de l'argent	1235.08 K
Fusion de l'or	1337.58 K

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

- Le thermomètre à résistance de platine, utilisé dans l'intervalle de température : 13.81 K (-259.34°C) (point triple de H_2) et 903.89 K (630.74°C) (point de fusion de l'antimoine Sb).

- Le thermomètre à thermocouple platine/platine rhodié (le rhodium est utilisé allié au platine qu'il permet de durcir) dans le domaine 903.98 K jusqu'à 1337.58 K (1064.43 °C) (point de fusion de l'or). On maintient une soudure (de platine) à la température de 273.15K et l'autre soudure est mise en contact avec la source chaude. La différence de température crée une force électromotrice (f.e.m).

- Au-delà de 1337.58 K, on utilise des pyromètres optiques qui sont des dispositifs sensibles au rayonnement émis par un corps chauffé. On utilise la relation entre la puissance électromagnétique rayonnée et la température.

- Il existe également des thermomètres utilisant les résistances de thermistances (alliages d'oxydes métalliques semi-conducteurs) et aussi les thermomètres à dilatation de liquide tels que le thermomètre à mercure (235K, gèle à 39°C et fond à 359.6°C, il parait même qu'il peut aller jusqu'à 500°C grâce à la surpression d'un gaz au-dessus de la colonne) qui est en train de disparaître à cause de la toxicité du mercure en cas de casse. En dessous de -39°C, on peut utiliser l'éthanol, comme liquide jusqu'à -80°C, le toluène jusqu'à -90 °C et le pentane jusqu'à -200°C.

V. Coefficients thermoélastique :

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

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

- La dilatation : étude de $V = f(T)$ à $P = Cte$
- La variation de pression $P = f(T)$ à $V = Cte$
- La compressibilité : étude de $P = f(V)$ à $T = Cte$

On définit ainsi les coefficients thermoélastiques :

1. Coefficient de dilatation isobare α

La mesure expérimental $\Longrightarrow$ une valeur moyenne de α.

$(P_0, T_0, V_0) \rightarrow$ transformation isobare $\longrightarrow (P_0, T, V)$.

Le coefficient de dilatation moyenne isobare entre T_0 et T est :

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0 . (T - T_0)}$$

La définition exacte de α est donnée pour une transformation infinitésimale.

$(P, V, T) \longrightarrow\longrightarrow (P, T + dT, V + dV)$ qui s'écrit :

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

et s'exprime en K^{-1}

2. Coefficient de compression (variation de pression) isochore β.

On définit de même : $(P_0, T_0, V_0) \rightarrow$ transformation isochore $\longrightarrow$ (P, T, V_0).

Le coefficient de compression moyenne isochore entre T_0 et T est :

$$\beta = \frac{P - P_0}{P_0.(T - T_0)}$$

Et le coefficient thermodynamique de compression isochore est défini pour une transformation infinitésimale

$(P, V, T) \longrightarrow\longrightarrow (P + dP, T + dT, V)$ qui s'écrit :

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

3. Coefficient de compressibilité isotherme χ

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

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

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

Par définition :

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

4. Ordre de grandeur des coefficients :

P= pression atmosphérique, $T = 0°C = 273{,}15\ K$

Pour les gaz : $\alpha = \beta \approx \frac{1}{T_0} = 3.6\ 10^{-3}K^{-1}$; $\chi \approx \frac{1}{P_0} = 10^{-5}\ Pa.$

Pour les liquide : $\alpha \approx\ 10^{-3}K^{-1}$; $\chi \approx 10^{-9}Pa.$

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

5. Relation entre ces coefficients thermoélastiques :

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

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

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

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

Soit en utilisant les définitions des coefficients thermoélastiques et d'après *l'identité de Reech,* on a :

$\alpha V \times \frac{1}{\beta P} \times \frac{1}{-\chi V} = -1 \Longrightarrow$ $\boxed{\alpha = P\beta\chi}$

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

Remarque :

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

6. Remarque sur les unités et les conventions :

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

La température T : le Kelvin [K] (273.15 K =0°C)

Le volume V : [1m^3=1000 dm^3) =1000 litres).

La pression P : [Pa] (Pascal)

Notons que :

1 atm=76 cm de mercure=1.013 bar = 1.013 10^5 Pa$\cong$ $10^5 Pa$.

On rencontre des fois : 1 torr (1mm de mercure) =133.4 Pa.

On parle de conditions *normales* de pression et de température lorsque :

T=273.15 K , P=1.013 10^5 Pa $\Longrightarrow$ un volume molaire V_m=22.4 L

On utilise aussi les conditions *usuelles* de pression et de température :

T=298.15 K , pression standard P=10^5 Pa $\Longrightarrow$ V_m=24 L

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

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

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

VI. Gaz parfait

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

1. Les lois expérimentales :

L'étude expérimentales est faite en utilisant une masse fixée d'un gaz et en restant dans le domaine des faibles pression (P=1 bar).

a. Loi de Boyle-Mariotte :

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

$PV = Cte$ à $T = Cte$ $et\ pour\ une\ masse\ donnée\ du\ gaz$ » .

On en déduit que :

$$\boxed{PV = f(T, quantité\ de\ la\ matiére)}$$

b. Lois de Charles-Gay-Lussac.

Gay-Lussac a montré que :

« A pression constante, le volume occupé par une certaine quantité de gaz est proportionnel à la température absolue T ».

Charles a montré que :

« A volume constant, la pression d'une certaine quantité de gaz est proportionnelle à la température absolue T ».

On peut donc conclure que :

$$\boxed{PV = KT}$$

c. Loi d'Avogadro-Ampère

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

Ou encore :

« Le produit PV de pression par le volume à une température donnée est proportionnel au nombre de molécules, noté N ».

$$\boxed{PV = NKT}$$

On peut l'exprimer en fonction du nombre de moles : $n = N/N_A$ où N_A désigne le nombre d'Avogadro, $N_A = 6.02\ 10^{23} mol^{-1}$; d'où $PV = n\ N_A\ KT$ que l'on peut écrire sous la forme :

$$\boxed{PV = n\,R\,T}$$

$R = K\ N_A$ est appelée constante des gaz parfaits.

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

c'est-à-dire :

T=273.15 K , P=1.013 10^5 Pa $\Longrightarrow$ mesure $\Longrightarrow$ $V_m = 22.414 l/mol \approx 22.4\ 10^{-3} m^3/mol$

Ces mesures précises permettent de trouver :

$$\boxed{R = 8.314\,J\,mol^{-1}K^{-1}}$$

2. Définition du gaz parfait

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

On peut également considérer que :

$$\boxed{gaz\ parfait = \lim_{p\to 0}(gaz\ réel)}$$

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

i. $n\ mole \Longrightarrow PV = nRT$ avec $R = 8.314\,J\,mol^{-1}K^{-1}$

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

iii. $Nombre\ N\ d\ molécules \implies PV = N\ K_BT$; $K_B = R\ /N_A$ est appelée constante de Boltzmann.

3. Coefficients des gaz parfaits :

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

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

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

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \implies \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2} \implies \chi = \frac{nRT}{P^2V} = \frac{nRT}{PnRT} = \frac{1}{P}$$

Chapitre 2 : Notion de travail et de chaleur

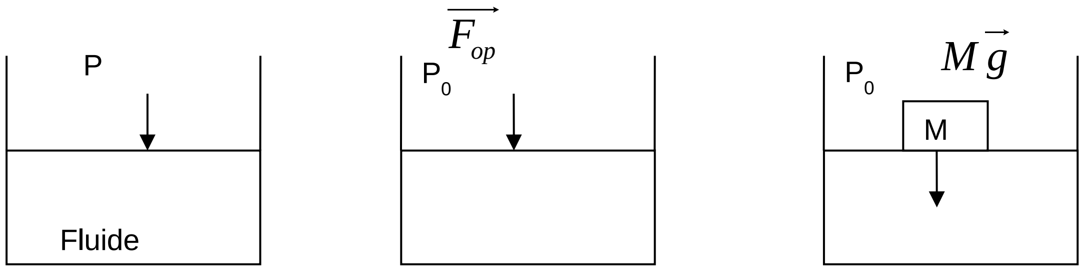
I. Notion de travail

1. Travail des forces de pression

a. Exemple de pression extérieure :

Considérons un fluide contenu dans un cylindre et séparé de l'extérieur par un piston mobile de section S. A l'extérieur règne la pression atmosphérique P_0.

On donne les trois expressions de la pression extérieure (P_{ext}) exercée sur le fluide dans les trois cas suivants :



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

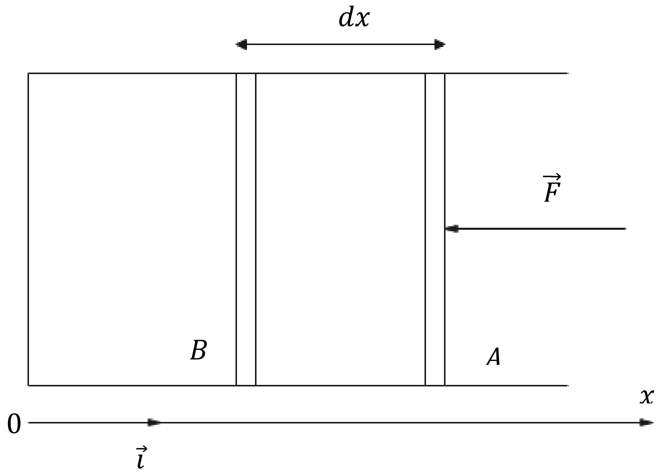
cas (b) : $F = F_{op} + P_0 S \Rightarrow P_{ext} = P_0 + \frac{F_{op}}{S}$

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

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

b. Travail élémentaire d'une force de pression

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



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

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

Dans ce cas : $\vec{F} = -F.\vec{i}$ et $\overrightarrow{dl} = dx.\vec{i}$ (dans ce cas $dx < 0$).

$\delta W = \vec{F}.\overrightarrow{dl} = -F.dx = -P_{ext}.S.dx$ avec $P_{ext} = \frac{F}{S}$

On remarque que le produit $S.dx$ n'est que la variation du volume du gaz dV : $dV = S.dx$.

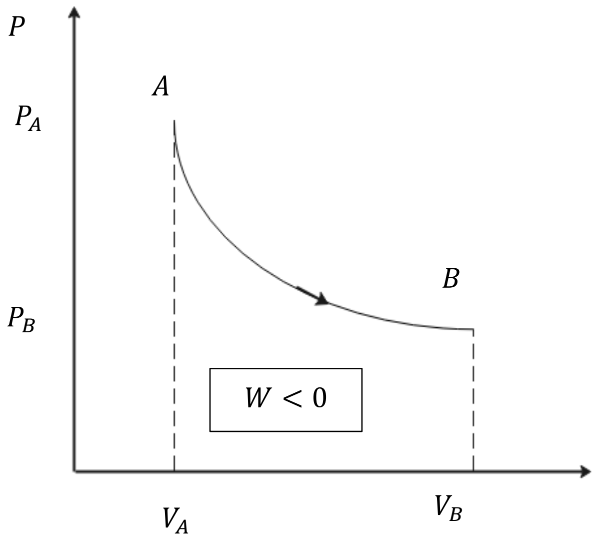
Il vient alors :

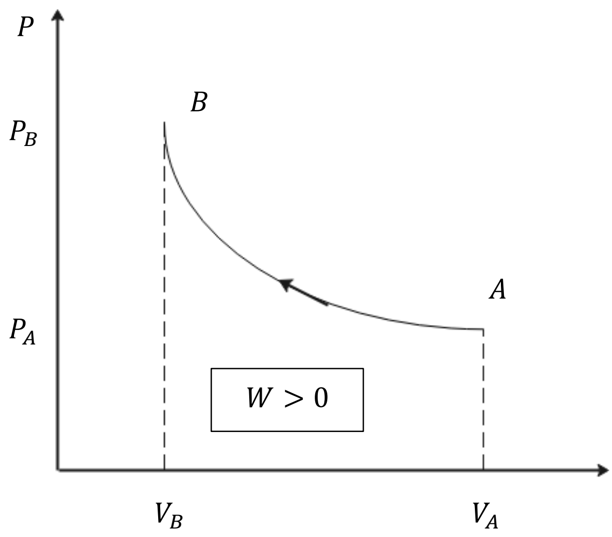
$$\boxed{\delta W = -P_{ext}.dV}$$

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

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

La valeur absolue du travail est donnée par l'aire S sous la courbe $P(V)$ (*diagramme de CLAPEYRON*) décrite par la transformation du système, le signe étant donné par le sens de l'évolution.





Remarque :

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

c. Evolution entre deux états :

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

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

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

Notons quelques cas particuliers :

- La pression P_{ext} reste constante $\Longrightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext}.dV = -P_{ext}(V_2 - V_1)$.
- Le volume reste constante $\Longrightarrow \delta W = -P_{ext}.dV$ et $dV = 0 \Longrightarrow W = 0$
- À P_{ext} variable et la transformation irréversible $\left(P_{ext} \neq P_{gaz}\right) \Longrightarrow W_{irr} = -\int_1^2 P_{ext}\, dV$.
- À P_{ext} variable et transformation réversible $\left(P_{ext} = P_{gaz}\right) \Longrightarrow W_{rév} = -\int_1^2 P_{gaz}\, dV$
- Transformation isotherme, le calcul peut être effectué si on a gaz parfait $PV = nRT$

$$W_{12} = -\int_1^2 P_{ext}\,.dV = -\int_1^2 nRT\frac{dV}{V} = -nRT\int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT\ log\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = nRT\ log\ \left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

d. Transformation quasistatique :

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

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

$\Longrightarrow$ C'est transformations quasistatique : on peut presque considérer que le gaz se trouve à chaque instant *en équilibre.*

$\Longrightarrow$ On peut par conséquent confondre la pression extérieure exercée sur le gaz avec la pression du gaz :

$$\boxed{P_{ext} = P(gaz)}$$

Dans ce cas, le travail élémentaire reçu par le gaz au cours d'une transformation infinitésimale et quasistatique s'écrit :

$$état\ initial\ (P_0) \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow état\ suivant\ (P_0 + \Delta P)$$

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

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

$$état\ initial\ \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\ état\ final\ \Longrightarrow$$

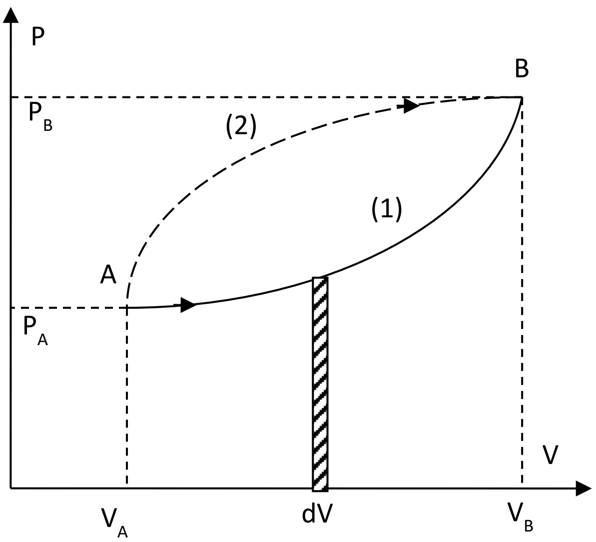
$$\boxed{W = \int_{V_1}^{V_2} -P.dV}$$

Remarque :

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

e. Représentation graphique :

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



i. Transformation quasistatique :

Considérons une transformation quasistatique entre les états A et B.

Calculons le travail échangé au cours de cette transformation.

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

$$W = \int_{A}^{B} -P.dV$$

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

Examinons le travail élémentaire relatif à une variation dV du volume (voire figure),

$\delta W = -P.dV$. On peut en 1ére approximation considérer que la pression P reste constante dans cet intervalle dV, par conséquent le produit (P.dV) n'est autre que l'aire du rectangle hachurée.

En effectuant, la somme de tous les travaux élémentaires entre A et B, le travail total est en fait égale à l'aire ($AV_A\ V_BBA) \Longrightarrow W_A^B = -A$ où $A \equiv$ aire délimitée par la courbe (1) et $[AV_A\ V_BB]$.

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

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

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

- Le travail dépend donc du chemin suivi.
- W n'est pas une fonction d'état.
- δW n'est pas une différentielle totale.

Remarque :

Cas où la transformation n'est pas quasistatique.

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

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

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

$P_B(V_B - V_A) \equiv$ Aire du rectangle de largeur P_B et de longueur $(V_B - V_A)$.

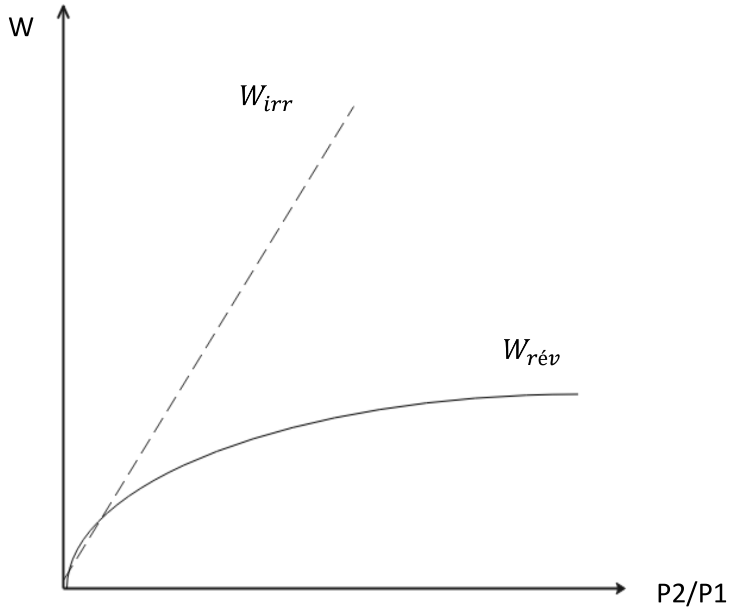
On remarque aussi que cette aire est supérieure à celle calculée pour la transformation quasistatique.

On en déduit que le travail d'une transformation non quasistatique est toujours supérieur à celui d'une transformation quasistatique :

$$\boxed{W_{quasistatique} < W_{non\ quasistatique}}$$

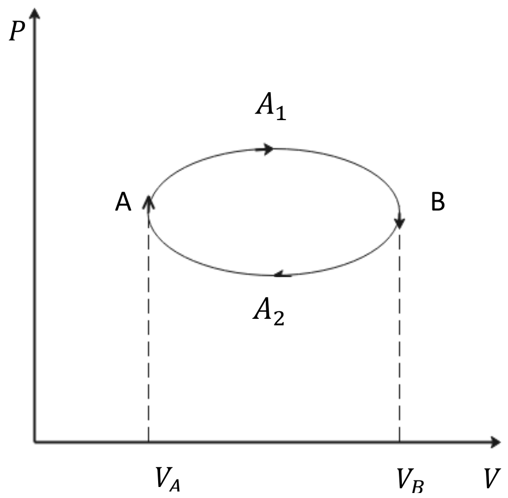
Et de façon générale

$$\boxed{W_{réversible} < W_{irréversible}}$$



ii. Transformation quasistatique cyclique

Soit un fluide qui subit un cycle ($A \to A_1 \to B \to A_2 \to A$) de transformation quasistatique qui le ramènent à son état initial. Le travail échange au cours du cycle peut s'exprimer par la relation :



$$W_{cycle} = -\int_A^B P.dV - \int_B^A P.dV$$

$$W_{cycle} = W_1 + W_2$$

Où :

$W_1 = -\int_A^B P.dV$ est suivant le chemin (AA_1B)

$W_2 = -\int_B^A P.dV$ est suivant le chemin (BA_2A)

On peut facilement remarquer que :

Suivant le chemin (AA_1B) ,$dV > 0 \Longrightarrow W_1 < 0$.

Suivant le chemin (BA_2A) ,$dV < 0 \Longrightarrow W_2 > 0$.

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

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

Où : W = l'aire intérieur du cycle (délimitée par AA_1BA_2A)

D'où :

$$\boxed{W_{cycle} < 0}$$

Notons que si on avait choisi de parcourir ce cycle dans le sens (AA_2BA_1A), on aurait trouvé que :

$$\boxed{W_{cycle} > 0}$$

Il en résulte que :

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

II. Chaleur

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie. C'est une énergie exprimée en [J] ou [Kcal],
A l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c.à.d par chocs entre les molécules en mouvement).
S'il existe un écart de température entre deux sources $T_2 > T_1$, la chaleur s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
Ainsi, on constante qu'un apport de chaleur peut :

- Elever la température du corps, dans ce cas la chaleur est dite *sensible*.
- Permettre le changement d'état (ou de phase) d'un corps pur à température constante.

Exemple : Fusion de glace a t=0°C. On parle de chaleur *latente* (dans ce cas la pression est constante).

1. Chaleur sensible

La chaleur sensible est liée à la variation de température du système par suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement. Elle est proportionnelle à la masse de matière et à la différence de température.

D'où pour une transformation infinitésimale, elle s'écrit :

$$\boxed{dQ = m\,C\,dT}$$

Où C désigne la capacité thermique (calorifique) massique du corps considéré. Son unité c'est le : [J/ Kg.K].

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

$$\boxed{Q = \int_{(1)}^{(2)} m\,C\,dT = m\,C \int_{(1)}^{(2)} dT = m\,C\,(T_2 - T_1) = m\,C\,\Delta T}$$

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

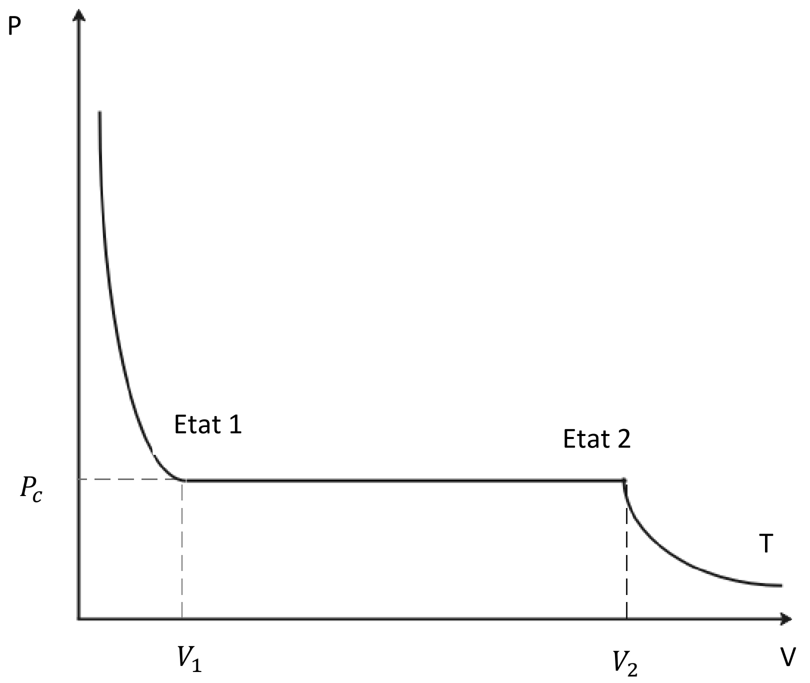
2. Chaleur latente :

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

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

Pour une masse M donnée : $\boxed{Q = M.L}$ avec L en J/ Kg

.



Remarques :

- La chaleur latente est une grandeur algébrique : elle peut être positive ou négative. Un apport d'énergie à un corps pur permet toujours de le faire passer à un état plus dispersé et désordonné, c'est pour cela que, par exemple, la chaleur latente de fusion (solide → liquide) et de vaporisation (liquide → vapeur) sont positives. D'un autre côté, la liquéfaction d'un corps (vapeur → liquide) s'accompagne par un dégagement de chaleur, dans ce cas la chaleur latente sera négative.

- Les changements d'états sont mis à profit dans les machines thermiques car elles libèrent d'importantes quantités de chaleur.

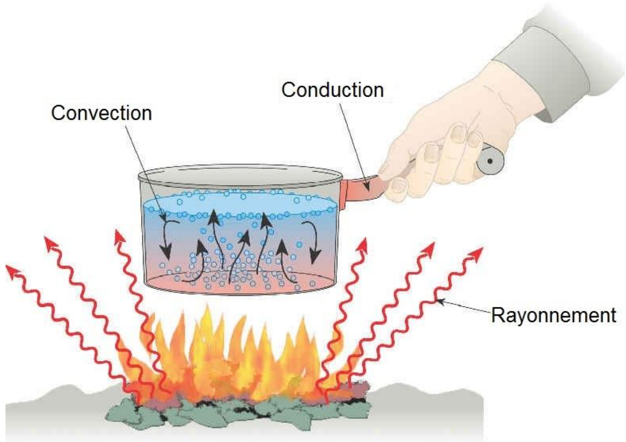
3. Les modes de transfert de chaleur

L'échange de chaleur peut avoir lieu selon 3 modes différents :

La conduction : La chaleur passe d'un corps à l'autre par un simple contact matériel,

La convection : La chaleur est entraînée *par un fluide* en mouvement,

Le rayonnement : La chaleur est portée, à travers le vide ou un milieu transparent, par une onde électromagnétique.



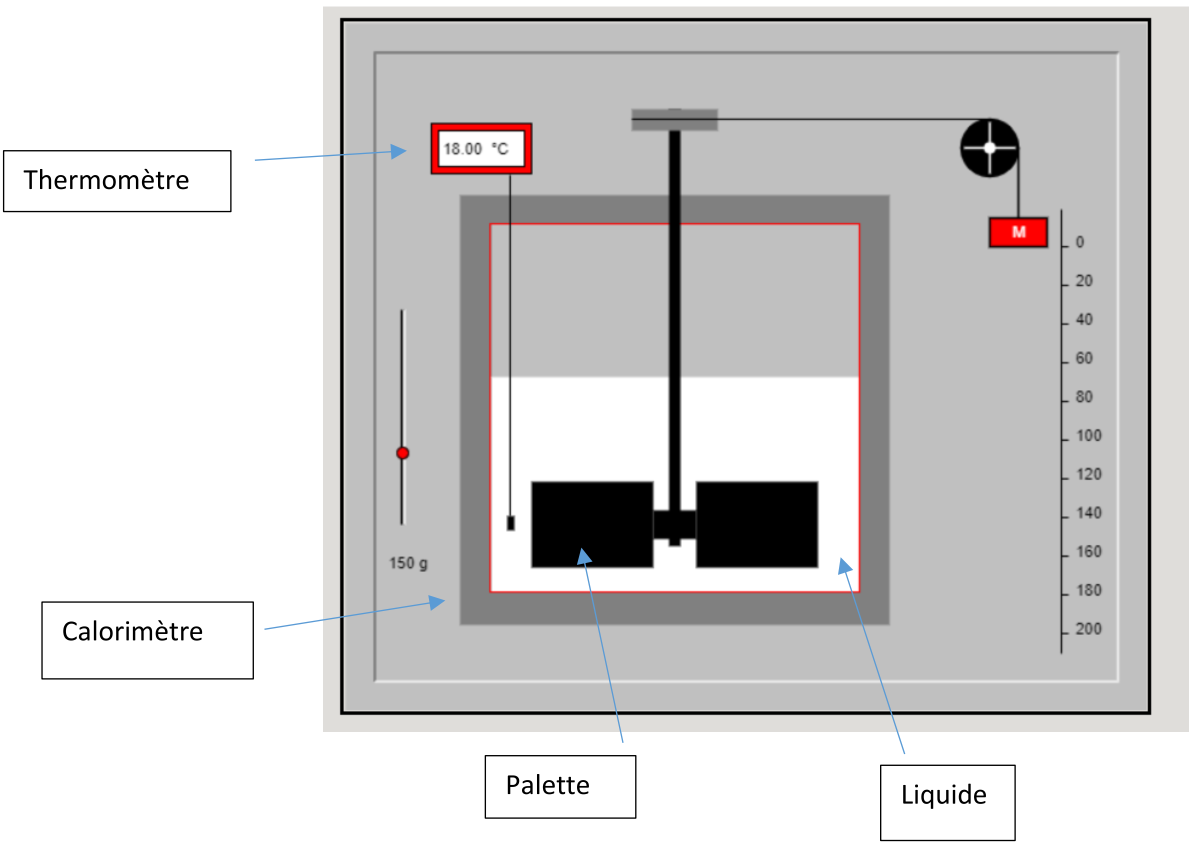
4. Equivalence : chaleur- travail- (Joule-Mayer)

Ce sont sans conteste les travaux de **Robert Mayer** et de **James Prescott Joule** qui ont montré par une série importante d'expériences que la chaleur et le travail étaient deux quantités équivalentes.

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

' Célèbre'.

Expérience de Joule :



On fournit un travail mécanique à une quantité d'eau par l'intermédiaire de la chute de poids. La chute des poids fait tourner des palettes plongées dans l'eau. On constate après plusieurs essais que la température de l'eau augmente de θ_i à θ_f. Dès l'arrêt de l'opération on remarque que l'eau retourne à son état initial en cédant une quantité de chaleur au milieu extérieur.

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

La mesure de W et Q montre que quel que soit le système étudié, le rapport entre W et Q reste constant et ne dépend que des unités utilisées $|W/Q| = 4.18$ quand W est en *Joules* et Q en calories. W et Q apparaissent comme deux formes différentes d'une même grandeur, l'énergie. Alors W: énergie mécanique et Q: énergie thermique.

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

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

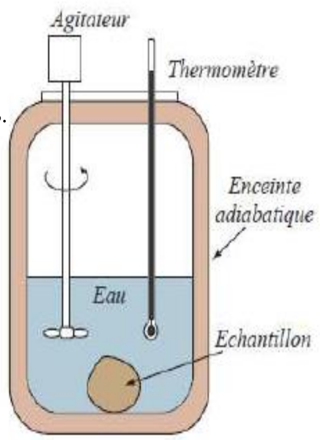
Principe de l'équivalence :

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

5. Application: Calorimétrie

Un calorimètre est une enceinte adiabatique (isolée thermiquement), donc aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Equilibre thermique :



Soit deux corps A et B dans une enceinte adiabatique à des températures T_A et T_B.

avec $T_A>T_B$.

Le corps A cède de la chaleur Q_A, avec $Q_A<0$, donc il perd de l'énergie.

Le corps B reçoit de la chaleur Q_B, avec $Q_B>0$, donc il gagne de l'énergie.

A l'équilibre on a : $Q_A + Q_B = 0$

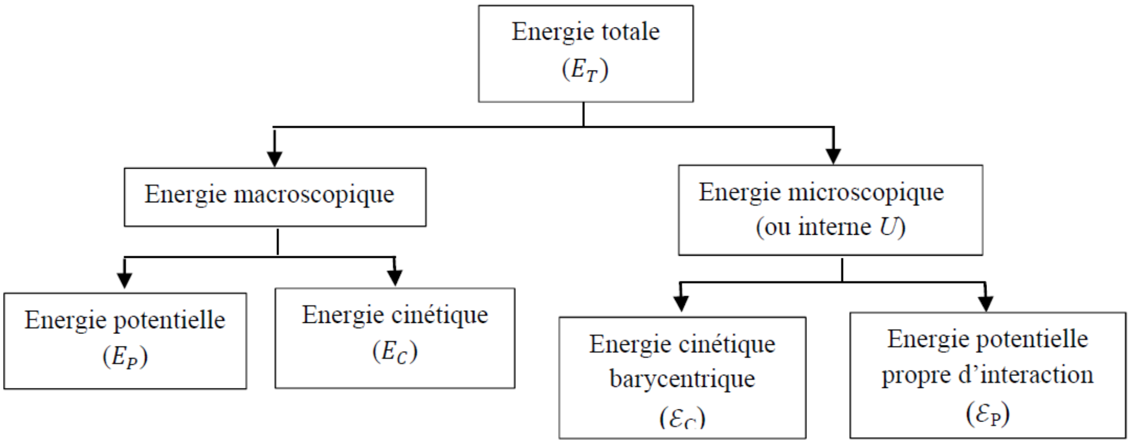
<u>Généralisation :</u>

Soit n corps dans une enceinte adiabatique. Ils échangent des quantités de chaleur Q_1, Q_2, Q_3,….Q_n.A l'équilibre, $Q_1 + Q_2 + Q_3 + \ldots\ldots + Q_n = \sum_{i=1}^{n} Q_i = 0$

Chapitre 3 : Premier principe de la thermodynamique et l'énergie interne

I. Définition de l'énergie totale d'un système.

Les différentes énergies d'un système:



1. Energie macroscopique (ou externe):

C'est l'énergie qui possède l'ensemble du système par rapport à un référentiel externe

<u>Exemple</u> : énergie potentielle et cinétique.

- l'énergie potentielle $\boldsymbol{E_P}$ est liée à l'élévation du système dans le champ gravitationnel

$$E_P = mgz \qquad [\text{kJ}]$$

Masse du système [kg]

Accélération terrestre [m/s²]

Élévation du centre de gravité [m]

- l'énergie cinétique E_c est liée au déplacement du système par rapport à un référentiel fixe.

$$E_c = m\, c^2/2$$

Vitesse de déplacement du système [m/s]

2. Energie microscopique (ou interne)

C’est l’énergie liée à la structure moléculaire du système et au degré d’activité des molécules (mouvements de translation, rotation, vibration et interaction entre les molécules).

Cette énergie est notée U (énergie interne qui est une fonction d’état extensive) et elle ne dépend d’aucun référentiel externe du système.

$$U = \varepsilon_P + \varepsilon_C$$

Energie potentielle d’interaction

Energie cinétique de barycentrique

3. Energie totale

L’énergie totale E_T d’un système est donc la somme de son énergie macroscopique (externe) et microscopique (interne) :

$$E_T = E_P + E_C + U$$

La variation de l’énergie totale d’un système est de ce fait égale à :

$$\Delta E_T = \Delta E_P + \Delta E_C + \Delta U$$

où sous forme différentielle :

$$dE_T = dE_P + dE_C + dU$$

II. Energie interne – Premier principe

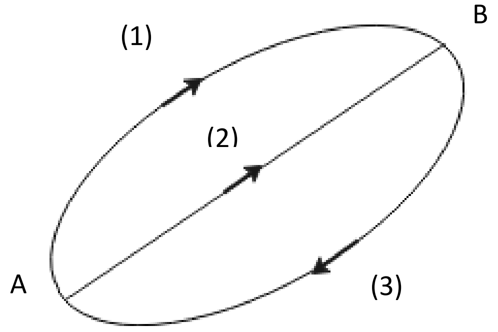
1. Premier principe

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

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

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

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



On obtient ainsi :

Cycle fermé 1-3 : $W_1 + Q_1 - W_3 - Q_3 = 0$

Cycle fermé 2-3 : $W_2 + Q_2 - W_3 - Q_3 = 0$

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

Conclusion :

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

Enoncé du premier principe de la thermodynamique :

> Il existe pour tout corps une fonction d'état U, appelée énergie interne telle que : dans toute transformation de ce système passant de l'état A à l'état B, la somme algébrique de la quantité de chaleur Q et du travail W échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation de cette énergie interne :
>
> $$\Delta U = U(B) - U(A) = W + Q$$

ΔU est indépendante du chemin suivi.

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

2. Expression différentielle du premier principe :

Considérons une transformation infinitésimale du système entre deux états voisins. La variation de l'énergie interne du système s'écrit :

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q}$$

Les notations δW et δQ rappellent que ces quantités ne sont pas des différentielles totales. Elles dépendent du chemin suivi.

Par contre l'énergie interne, étant une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final. dU est une différentielle totale.

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

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

3. Cas particuliers :

- Système isolé : il n'y a pas d'énergie de travail ni de chaleur avec le milieu extérieur

  $\Longrightarrow W = Q = 0 \Longrightarrow \Delta U = 0 \Longrightarrow U = constante$: l'énergie interne d'un système isolé est constante et indépendante de l'état du système.
- Transformation cyclique : les états initial et final sont identique $\Longrightarrow \Delta U = U_A - U_A = 0$

  $\Longrightarrow W + Q = 0 \Longrightarrow W = -Q.$
- Transformation isochore : le volume est constant $\Longrightarrow W = 0 \Longrightarrow \Delta U = Q_V$
- Transformation adiabatique : il n'y pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur $\Longrightarrow$ $Q = 0 \Longrightarrow \Delta U = W_{ad}$

III. Applications du premier principe

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

Il existe par conséquent seulement deux variables indépendantes.

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

Considérons une transformation quasistatique infinitésimale entre les états :

$$Etat\ initial\ (P, V, T) \to\to\to Etat\ finil\ (P + dP, V + dV, T + dT)$$

- Couple de variables : V et T

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

Pour une transformation quasistatique : $\delta W = -P\ dV$

On a : $dU = -PdV + \delta Q \Longrightarrow \ \ \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$

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

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

$$\boxed{\delta Q = C_V\, dT + l\, dV}$$

C_V et l sont les coefficients thermiques.

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

On définit aussi :

$$\boxed{C_{Vm} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{n}}$$

Et

$$\boxed{c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{m}}$$

Avec $C_V = n\, C_{Vm} = mc_V$

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

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

- Couple de variables : P et T

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

$\delta W = -P\, dV$, en exprimant dV en fonction des variables P et T,

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

Il vient :

$$dU = -PdV + \delta Q \Longrightarrow \delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP$$

On note:

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

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

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

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

On définit aussi :

$$\boxed{C_{Pm} = \frac{C_P}{n}}$$

Et

$$\boxed{c_P = \frac{C_P}{m}}$$

Avec $C_P = n\, C_{Pm} = mc_P$

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

c_P : capacité thermique massique à pression constante et s'exprime en J/ kg.K

- Couple de variables : V et P

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

On en déduit l'expression de

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

Que l'on peut écrire sous la forme suivante :

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

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

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

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

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

$$\delta Q = \mu\, dV + \lambda\, dP$$

C_P et C_V expriment des échanges de chaleur et ils peuvent être déterminées expérimentalement.

Les autres coefficients ne sont pas généralement accessibles aisément par l'expérience, mais ils peuvent s'exprimer en fonction de C_P et C_V .

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

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

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

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

On en déduit :

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

Mais , aussi :

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

IV. Transformations monobares-Enthalpie H

1. Définition :

La fonction enthalpie notée *H* est définie par :

$$\boxed{H = U + PV}$$

Une transformation est dite monobare lorsque la pression extérieure reste uniforme et constante au cours de la transformation. La transformation peut être quasistatique ou non $\Longrightarrow$La pression du système ne peut pas être définie:

$$Etat\ initial(P_A = P_{ext}, V_A, T_A) \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow Etat\ final\ (P_B = P_{ext}, V_B, T_B)$$

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

$$\delta W = -P_{ext}\, dV \Longrightarrow W = -P_{ext} \int_A^B dV \Longrightarrow W = -P_{ext}(V_B - V_A) = -P_B V_B + P_A V_A$$

1er principe : $U_B - U_A = W_{AB} + Q_P = -P_B V_B + P_A V_A + Q_P$

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

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

Ainsi, pour une transformation monobare : la quantité de chaleur échangée est égale à la variation de l'enthalpie du système étudié

$$\boxed{Q_P = \Delta H}$$

2. Propriétés de l'enthalpie :

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

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

$dH = \delta Q + VdP$ or $\delta Q = C_P\, dT + h\, dP$

$$\boxed{dH = C_P\, dT + (V + h)dP}$$

Ainsi,

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

Remarque:

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

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

$dH = \delta W + \delta Q + VdP + PdV$

$dH = -PdV + C_P\, dT + hdP + VdP + PdV$

$dH = C_P\, dT + (V + h)dP$

On constate que :

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} \qquad \boxed{C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}$$

Ainsi, on peut considérer que :

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

  Et donc pour

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

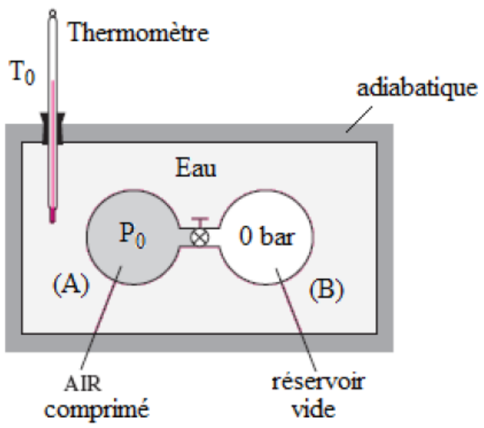
V. Applications aux gaz parfaits

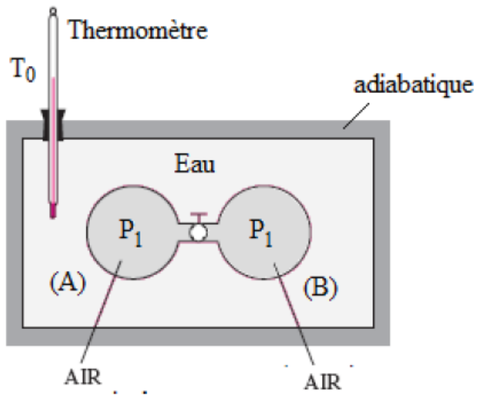
1. Lois de Joule

a. Détente de Joule-Gay-Lussac

Joule dans son expérience considère deux réservoirs (plongés dans un bain d'eau à T_0) reliés entre eux par un robinet fermé.

Dans le réservoir (A) il place une quantité d'air comprimé à P_0 (gaz parfait) et dans l'autre (B) il crée le vide (P = 0bar). Lorsqu'il ouvre le robinet, l'air passe dans (B) et se détend : la pression de l'air à diminuée (P1< P0) et le volume qu'il occupe a augmenté (V_1> V_0).





La détente est irréversible et on remarque que la température reste constante.

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

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

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

Etant donné que : Etat initial (T_0, V_0) et l'état final $(T_0 = T_1, V_0 \neq V_1)$

$$\boxed{U = U(T)}$$

1er Loi de Joule :

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

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

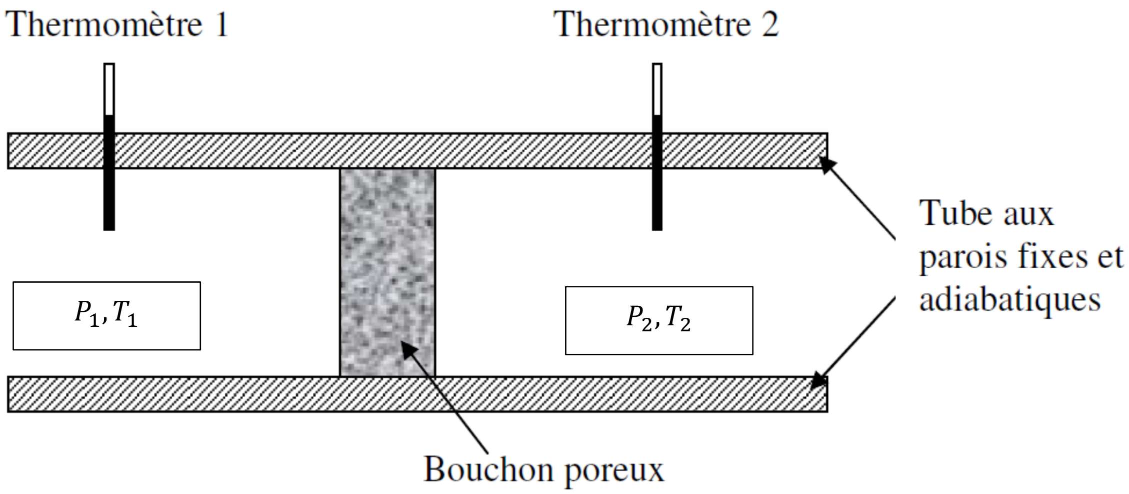
$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ or $U = U(T)$, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

$$\boxed{dU = C_V \, dT = n \, C_{Vm} \, dT = m \, c_V \, dT}$$

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

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

À l'opposé, dans l'expérience de Joule -Thomson, on force le gaz à s'écouler lentement le long d'un tuyau qui est obstrué en son milieu par un obstacle (bouchon poreux). Les parois du tuyau sont rigides et adiabatiques. La pression P_1 en amont du tampon est plus forte que la pression P_2 en aval, à cause des forces de frottement qui ralentissent l'écoulement. On fait l'hypothèse que l'écoulement est suffisamment lent pour que les pressions P_1 et P_2 ($P_2 < P_1$)et les températures T_1 et T_2 soient uniformes de part et d'autre du bouchon. On suppose également que l'écoulement est stationnaire (Le fluide n'échange aucun travail avec l'extérieur. Les énergies cinétique et potentielle sont négligées).



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

Il s'agit d'une détente irréversible et on remarque également que la température reste constante.

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

Le gaz reçoit un travail au cours de cette détente.

On montre que le travail reçu par le gaz est égal à : $W = P_1V_1 - P_2V_2$

Ainsi, $\Delta U = U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2 \Longrightarrow U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$

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

Or, au cours de cette détente T= Cte $\Longrightarrow H = H(T)$

2 éme Loi de Joule :   L'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température

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

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

Or $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + C_p dT + hdP$

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

Soit :

$$\boxed{dH = C_p dT}$$

c. Conséquences:

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

1 ér Loi de Joule : $U = U(T)$

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

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

$\Longrightarrow$ pour un gaz parfait :

$$\boxed{dU = C_V\, dT \text{ et } l = p}$$

2 éme Loi de Joule : $H = H(T)$

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

$\Longrightarrow$ pour un gaz parfait :

$$\boxed{dH = C_P\, dT \text{ et } h = -V}$$

Ainsi, pour un gaz parfait les capacités thermiques à volume et pression constantes s'écrivent respectivement :

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} \quad \text{Et} \quad \boxed{C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}$$

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

$$H = U + PV \Longrightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + n\,R \Longrightarrow C_P = C_V + nR$$

D'où : La relation de Mayer

$$\boxed{C_{Pm} - C_{Vm} = R}$$

Rappelons que : $C_P = n\,C_{Pm} = m\,c_p$ et $C_V = n\,C_{Vm} = m\,c_V$

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

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

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

$$C_P - C_V = nR \Rightarrow m\,c_p - m\,c_V = \frac{m}{M}R \Rightarrow c_p - c_V = \frac{R}{M} = r$$

M : étant la **masse molaire** du gaz et $r = \frac{R}{M}$ désigne **la constante massique** des gaz parfaits.

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

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

Ainsi :

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

On montre que pour un gaz parfait:

Monoatomique (exp. Ar,…): $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$; $C_{Pm} = \frac{5}{2}R \Rightarrow \gamma = \frac{5}{3} = 1.66$

Diatomique (exp. H2, …) (à basses températures):

$C_{Vm} = \frac{5}{2}R$; $C_{Pm} = \frac{7}{2}R \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1.4$

2. Transformation adiabatique d'un gaz parfait

a. Lois de Laplace

Une transformation adiabatique est une transformation qui a lieu sans échange de la chaleur. Au cours d'une telle transformation la température varie !!!

Considérons une transformation infinitésimale quasistatique et adiabatique :

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

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

On sait que pour un gaz parfait, $l = P$ et $h = -V$

$$\Rightarrow \delta Q = C_V\,dT + P\,dV = C_P\,dT - V\,dP$$

$$\Longrightarrow \delta Q = 0 \Longrightarrow C_P\, dT - V\, dP = 0 \Longrightarrow dT = \frac{V}{C_p} dP$$

$\Longrightarrow C_V\, dT + P\, dV = 0 \Longrightarrow \frac{C_V}{C_p}\, VdP + PdV = 0 \Longrightarrow \frac{1}{\gamma} V\, dP + PdV = 0$ où : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$

Il vient donc : $\frac{1}{\gamma} V\, dP + PdV = VdP + \gamma\, PdV = 0 \Longrightarrow \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$

IL s'agit donc d'une équation différentielle de 1er ordre dont l'intégralité donne :

$$\ln P + \gamma \ln V = Cte \;\Longrightarrow\; \ln(P\, V^{\gamma}) = Cte$$

Soit finalement :

$\boxed{P\, V^{\gamma} = Cte}$ Cette relation constitue la Loi de Laplace.

Remarque :

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

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

$PV = nRT \;\Longrightarrow$ $\boxed{P\, V^{\gamma} = Cte\; ;\;\; P^{1-\gamma}\, T^{\gamma} = Cte\; ; T\, V^{\gamma-1} = Cte}$

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

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

b. Propriétés

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

Soit la relation *:* $T\, V^{\gamma-1} = Cte$

Lors d'une détente : V augmente $\Longrightarrow V^{\gamma-1} \nearrow (\gamma > 0)\;\; or\; :\; T\, V^{\gamma-1} = Cte \;\Longrightarrow T \searrow$

Au cours d'une compression : V diminue $\Longrightarrow V^{\gamma-1} \searrow (\gamma > 0)\;\; or\; :\; T\, V^{\gamma-1} = Cte \;\Longrightarrow T \nearrow$

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

Bilans énergétique :

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

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

Par définition : Q=0

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

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

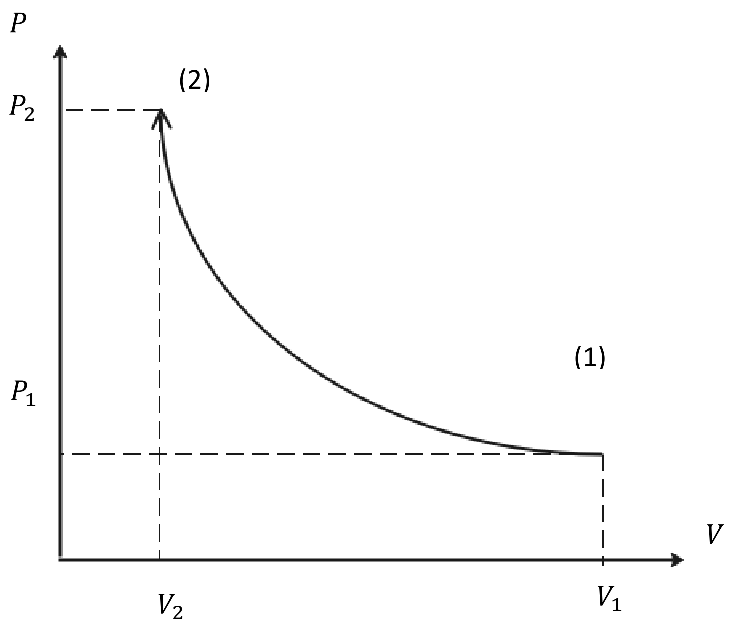
$W = \int_1^2 -A\,\frac{dV}{V^\gamma} = -A\,\int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} \Longrightarrow W = \frac{A}{\gamma-1}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right)$ où $A = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$

$$W = \frac{AV_2^{1-\gamma} - AV_1^{1-\gamma}}{\gamma - 1} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

Soit finalement :

$$\boxed{W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma-1} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1) = C_V(T_2 - T_1)}$$

Représentation graphique :



L'équation d'une adiabatique en coordonnées de Clapeyron s'écrit

$P\,V^\gamma = Cte \Longrightarrow P = \dfrac{Cte}{V^\gamma}$

Comme $\gamma > 1$, la pente de l'adiabatique sera supérieure à celle d'une isotherme d'équation

En effet,

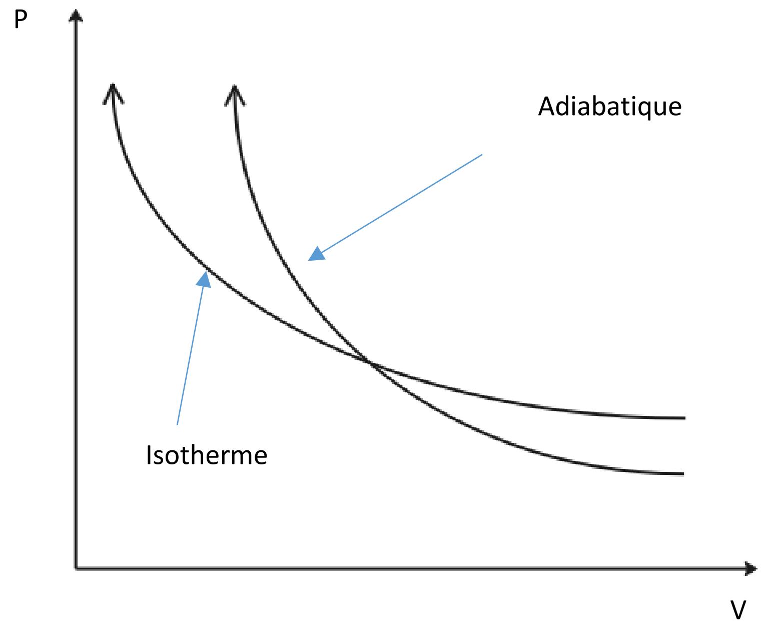
- **pour une isotherme** $PV = Cte \Longrightarrow PdV + VdP = 0 \Longrightarrow \left(\frac{dP}{dV}\right)_{isotherme} = -\frac{P}{V}$

- **pour une adiabatique** $P\,V^{\gamma} = Cte \Longrightarrow \gamma\,PdV + V\,dP = 0 \;\Longrightarrow \left(\frac{dP}{dV}\right)_{adiabatique} = -\gamma\frac{P}{V}$

On remarque que:

$$\left|\frac{dP}{dV}\right|_{adia} = \gamma\left|\frac{dP}{dV}\right|_{isoth} \Longrightarrow \gamma > 1 \Longrightarrow \boxed{\left|\frac{dP}{dV}\right|_{adia} > \left|\frac{dP}{dV}\right|_{isoth}}$$

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



Chapitre 4 : Deuxième principe de la thermodynamique : Entropie

I. Insuffisance du 1er principe.

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

Le premier principe considère que toutes les transformations comme étant possibles. Donc, il nous faut un second principe qui va nous renseigner sur le sens d'évolution des systèmes, et précise les conditions d'équilibre de l'état thermodynamique des systèmes.

Exemple 1 :

Si on met en communication un ballon contenant un gaz avec un autre vide, le gaz occupera la totalité de volume offert, on ne voit jamais le gaz retourné spontanément dans le ballon ou il se trouvait en laissant l'autre vide.

Exemple 2 :

Lors d'échange de chaleur entre un corps chaud et un corps froid, la chaleur passe de corps chaud au corps froid et ils finissent par être à la même température. Mais on ne voit jamais deux corps à la même température échange de la chaleur de telle sorte que l'un se chauffe et l'autre se refroidisse.

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.

Conclusion :

La transformation naturelle ou spontanée est donc irréversible. Le retour à l'état initial n'est jamais possible spontanément même par un chemin différent. Il faut donc introduire un deuxième principe, dit aussi principe d'évolution, déduit des faits expérimentaux, qui permettront de prévoir l'évolution des systèmes.

II. Enoncés du 2ème principe de la thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique trouve son origine dans les travaux du français Sadi Carnot sur les machines thermiques.

C'est en exploitant les résultats de Carnot que l'allemand Rudolf Clausius formule le second principe. Et c'est parce qu'il fût publié après les travaux de Robert Mayer qu'on le baptisa "2ème principe".

Clausius a montré que ce principe était un principe d'évolution, il permet de statuer sur le caractère possible ou impossible d'une transformation.

Enoncé de Clausius (1850):

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

Enoncé de William Thomson (Kelvin) (1852):

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

L'énoncé de Clausius : Il est impossible de construire une machine qui transférerait de la chaleur de la source froide vers la source chaude sans travail extérieur.

L'énoncé de Kelvin : Il est impossible de construire une machine, en contact avec une seule source de chaleur, qui produirait du travail (mais elle peut en recevoir).

III. Entropie

1. Définition

On a vu que le premier principe ne fait aucune distinction entre le travail et la chaleur. Or la chaleur est une forme très particulière de l'énergie, elle apparaît comme une forme "dégradée" de l'énergie, une forme irrécupérable.

On peut même considérer que l'énergie thermique (la chaleur) est responsable des phénomènes irréversibles. Et c'est à cause de cette forme dégradée de l'énergie qu'il y a un sens d'évolution des transformations réelles. Il est donc indispensable de définir les facteurs de l'énergie thermique.

L'énergie se met toujours sous la forme d'un produit de deux facteurs (exemples: $F .dl$,- $p\ dv$, $V\ dq$, $hg\ dm$, …):

•**l'extensité**: la quantité de quelque chose qui s'échange au cours des transformations.

•**La tension**: indique le sens d'échange de l'extensité et de l'énergie.

Pour l'énergie thermique, l'expérience montre que la variable qui fixe le sens des échanges de chaleurs c'est la température. La température constitue donc le facteur de la tension pour la chaleur.

Par ailleurs, on définit l'entropie notée S comme extensité de la chaleur. Ainsi, l'entropie est l'analogue de la masse, de la charge électrique ou de la quantité de mouvement pour les autres variétés d'énergie (potentielle, électrique ou cinétique).

S est une variable d'état qui décrit l'état d'un système au même titre que son volume, sa masse, sa charge électrique,…

dS est une différentielle totale qui ne dépend pas du chemin suivi que la transformation soit réversible ou irréversible.

Ainsi, on peut formuler le **deuxième principe** en utilisant le **concept de l'entropie:**

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état, extensive, non conservative, appelée entropie S telle que sa variation entre deux dates successives s'écrive: $$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i$$

$\Delta S_e = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$: désigne le terme d'échange avec l'extérieur, T est la température de la source.

$\Delta S_i \geq 0$: désigne le terme de production interne, ce terme détermine physiquement la flèche du temps.

$\Delta S_i = 0$: pour une transformation réversible.

$\Delta S_i > 0$: pour une transformation irréversible.

2. Exemples particuliers :

Pour un système isolé: pas d'échange avec le milieu extérieur :

$$\Delta S_e = 0 \Longrightarrow \Delta S = \Delta S_i \geq 0$$

$\Delta S = 0$ *:* pour une transformation réversible.

$\Delta S > 0$ *:* pour une transformation irréversible

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter; l'évolution du système cesse lorsque son entropie est maximale: il est alors en équilibre.

Etat stationnaire

L'état thermodynamique d'un système est stationnaire si les paramètres macroscopiques qui caractérisent son état (volume, entropie, pression, …) n'évoluent pas au cours du temps, malgré une production interne d'entropie:

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i = 0$$

La production d'entropie est nécessairement compensée par une entropie d'échange de sorte que la somme totale est nulle.

Exemple :

Un verre contenant 100g d'eau à 80°C est abandonné au contact de l'atmosphère à température constante 25°C.

On constate que l'eau se met en équilibre thermique avec l'atmosphère et prend la température de celui-ci.

Calculons la création d'entropie (ΔS_i) liée à cette transformation.

On donne C_p(eau) = 1cal/g.

Calcul de la variation d'entropie ΔS *:*

On choisit un chemin réversible imaginaire admettant les mêmes états initial et final que la transformation réelle (irréversible) et on calcule ΔS le long de ce chemin,

Puisqu'au cours d'un échange réversible de chaleur :

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

Alors :

$$\Delta S = \int_{353}^{298} \frac{mC_p dT}{T} = 100 \times 4.148 \times \ln\frac{298}{353} = -70.9\, J/K$$

Calcul de l'entropie reçue ΔS_e *:*

$$\Delta S_e = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{\Delta Q}{T_s} = \frac{mC_p(T_2 - T_1)}{T}$$

$$\Delta S_e = \frac{100 \times 4.148 \times (298 - 353)}{298} = -77.2\, J/K$$

L'entropie crée est donc égale à :

$$\Delta S_i = \Delta S - \Delta S_e$$

$$\Delta S_i = 6.3\, J/K$$

$\Delta S_i > 0 \Longrightarrow$ *donc la transformation est irréversible.*

3. Applications à un gaz parfait:

Soit une transformation réversible d'une mole d'un gaz parfait.

Dans ce cas, δQ s'écrit :

$$\delta Q = C_{Vm}\, dT + P\, dV$$

La transformation est réversible :

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

$$dS = C_{Vm}\frac{dT}{T} + P\frac{dV}{T} = C_{Vm}\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$$

Soit après intégration :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Si on exprime :

$$\delta Q = C_{Pm}\, dT - V\, dP = C_{Pm}\, dT - \frac{RT}{P} dP$$

$$dS = C_{Pm} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Soit :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_{Pm} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si l'on connaît à l'état (T_0, P_0) l'entropie du gaz S_0 et à l'état (T_0, V_0) l'entropie S'_0 on peut écrire :

$$\boxed{\begin{array}{c} S = C_{Pm} \ln T - R \ln P + S_0 \\ S = C_{Vm} \ln T + R \ln V + S'_0 \end{array}}$$

4. Caractéristiques d'une transformation réversible

Une transformation **réversible** est caractérisée par une production **interne d'entropie nulle.**

Ainsi pour une transformation infinitésimale, on peut écrire:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Longrightarrow \delta Q = T\, dS$$

Le premier principe s'écrit :

$$dU = -P\, dV + T\, dS \Longrightarrow dS = \frac{1}{T}\, dU + \frac{P}{T}\, dV$$

On peut donc considérer que **S est une fonction de U et V**, de même que l'énergie interne **U est une fonction de V et S**. On a donc les égalités suivantes:

$S(U,V) \Longrightarrow P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \quad ; \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$

$U(V,S) \Longrightarrow P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad ; \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$

5. Transformation irréversible :

Dans le cas d'une transformation irréversible, on utilise le fait que l'entropie S est une fonction d'état, c'est à dire que dS ne dépend pas du chemin suivi. Le calcul de ΔS se fait toujours le long d'un chemin réversible (le plus commode) entre les mêmes états initial et final. On évalue ensuite la variation de l'entropie d'échange et on en déduit l'entropie de production interne.

Soit par exemple la **détente de Joule –Gay-Lussac:**

Il s'agit d'une transformation irréversible: le gaz qui occupe un volume initial V_1 se détend dans une enceinte de volume final V_2. La détente a lieu sans échange ni de travail ni de chaleur avec l'extérieur.

$$W = Q = 0 \Longrightarrow \Delta U = 0 \Longrightarrow \Delta S_e = 0 \;\; ; \quad \Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i > 0$$

Pour calculer dS, choisissons une transformation réversible entre les mêmes états initial et final. Soit alors une transformation isotherme, dans ce cas la variation de l'entropie (déjà calculée) s'écrit:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + n\,R\ln\frac{V_2}{V_1} \;\text{ or , }\; T_2 = T_1 \Longrightarrow \Delta S = n\,R\ln\frac{V_2}{V_1} > 0$$

6. Signification de l'entropie

L'entropie est un concept qui concerne toute la physique puisqu'il indique la flèche du temps. Le mot entropie a été inventé par le Physicien Clausius à partir du mot grecque « trope » qui signifie « changer de direction ».

La création d'entropie est donc à la base de l'évolution irréversible des systèmes, donc de leur stabilité, et finalement du caractère irréversible du sens de l'écoulement du temps.

Selon Boltzmann, l'entropie représente le désordre d'un système isolé. Ce système évolue dans le sens du désordre maximal. L'entropie donne une mesure du désordre.

Selon le physicien français L. Brillouin, l'entropie d'un système est liée au *manque d'information* sur ce système. En effet, le désordre maximal du système correspond à une information minimale que l'on a du système et donc d'une *information manquante maximale*.

Chapitre 5 : Machines thermiques

I. Définitions :

Une machine est un système qui permet de réaliser une conversion d'énergie.

Une source de chaleur est un système susceptible d'échanger de la chaleur alors que sa température reste constante.

Une machine thermique est un dispositif dans lequel un système fluide « agent thermique » subit un cycle de transformations ce qui permet une conversion continue d'énergie. On distingue **les moteurs thermiques** et **les récepteurs thermiques.**

Un moteur thermique est une machine qui fournit globalement du travail au milieu extérieur au cours d'un cycle (W<0).

•*Exemples*: machines à vapeur, moteur à explosion, …

Un récepteur thermique est une machine qui reçoit globalement du travail du milieu extérieur au cours d'un cycle (W>0).

•*Exemples*: pompes à chaleur, réfrigérateur, …

II. Transformations monothermes

1. Définition :

Transformation monotherme: Une transformation est dite monotherme, lorsque le système n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur,

2. Cycle :

Le 2ème principe dit qu'un système subissant un cycle de transformations monothermes (c'est à dire en étant en contact avec une seule source de chaleur) ne peut pas fournir du travail au milieu extérieur; il ne peut qu'en recevoir.

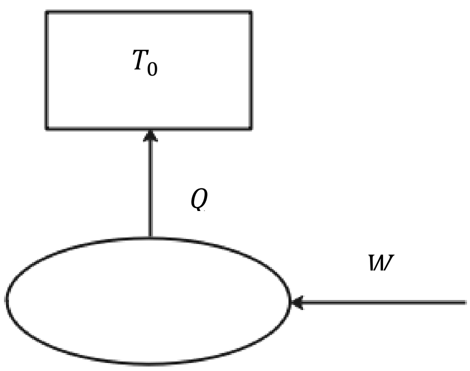
$$\Rightarrow W \geq 0 \; et \; Q \leq 0 \; avec \; W + Q = 0$$

Si le cycle de transformations est réversible, dans

la transformation inverse au aurait :

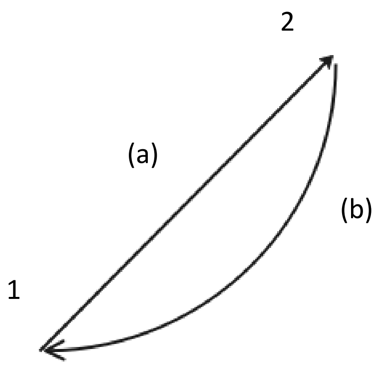
$W' \geq 0 \;\; et \;\; Q' \leq 0 \;\; avec \; W' + Q' = 0$

Mais $W = -W' et \; Q = -Q' \;\; \Rightarrow W = Q = 0$



3. Transformation réversible :

On considère un système passant de l'état (1) à l'état (2) de manière monotherme et réversible (chemin (a), on peut donc imaginer que la transformation inverse (2)$\longrightarrow$ (1) existe (chemin(b). Le système a donc subi un cycle monotherme.



$$\Longrightarrow W_1^2 + W_2^1 = 0\,; \quad Q_1^2 + Q_2^1 = 0\,;$$

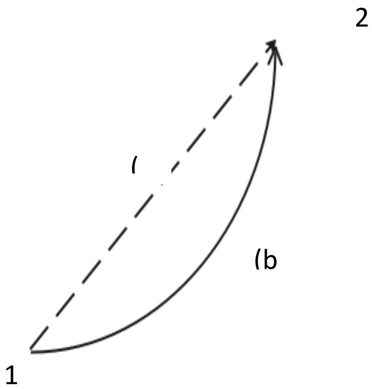
$$or \;\; Q_1^2 = -Q_2^1 \;\; et \;\; W_1^2 = -W_2^1$$

$$\Longrightarrow W_1^2(a) - W_1^2(b) = 0\,; \;\; Q_1^2(a) - Q_1^2(b) = 0$$

$$\Longrightarrow W_1^2(a) = W_1^2(b)\,; \;\; Q_1^2(a) = Q_1^2(b)$$

Le travail reçu dans une transformation monotherme réversible ne dépend que l'état initial et de l'état final. Il en est de même pour la chaleur.

4. Transformation irréversible :



La transformation (1)$\longrightarrow$ (2) par le chemin (a) est irréversible

Celle de (1)$\longrightarrow$ (2) par le chemin (b) est réversible.

On a : $W_2^1(b) = -W_1^2(b)$ et $Q_2^1(b) = -Q_1^2(b)$

$$W = W_1^2(a) + W_2^1(b) = W_1^2(a) - W_1^2(b) > 0$$

Donc : $W_1^2(a) > W_1^2(b)$

De même pour : $Q = Q_1^2(a) + Q_2^1(b) = Q_1^2(a) - Q_1^2(b) < 0$

Donc : $Q_1^2(a) < Q_1^2(b)$

III. Transformations dithermes :

Un système décrit un cycle de transformations ditherme lorsqu'au cours du cycle, il échange de l'énergie thermique avec:

- une source chaude de température T_1
- une source froide de température $T_2 < T_1$.

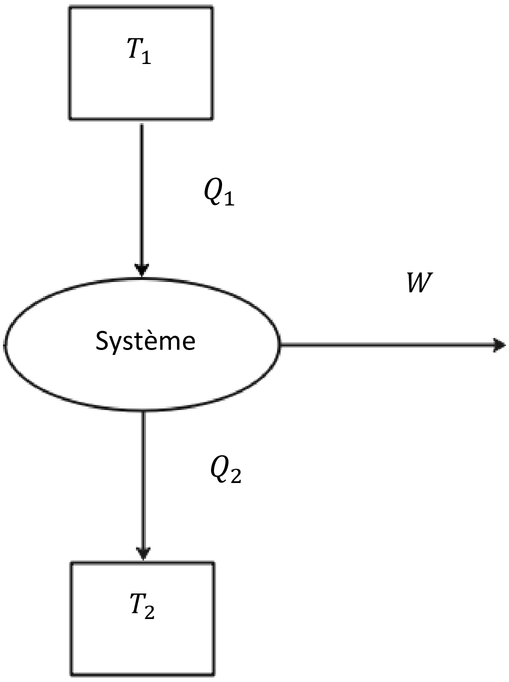
1. Différentes machines thermiques

Il existe différents modes de fonctionnement des machines thermiques utilisant des cycles de transformations dithermes. On distingue **les moteurs et les récepteurs.**

a. Moteurs thermiques:

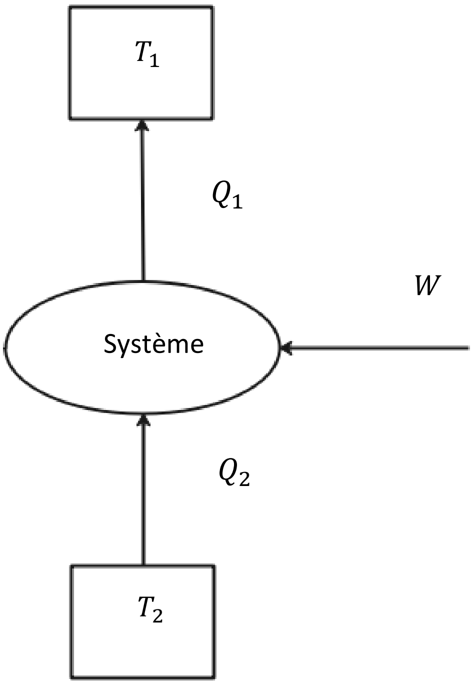
Un moteur thermique enlève une quantité de chaleur Q_1 à la source chaude,

- fournit du travail W au milieu extérieur et
- restitue une quantité Q_2 à la source froide.

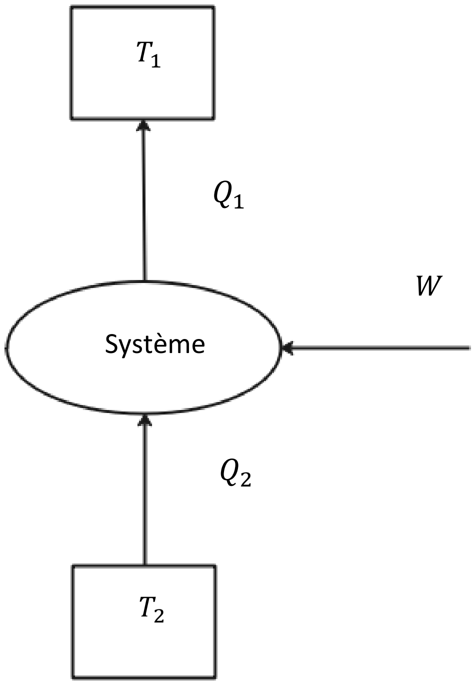


b. Machines frigorifiques :

Elle peut fonctionner de deux manières différentes et sur le même principe.



Réfrigérateur



Pompe à Chaleur

- Dans le cas d'un *réfrigérateur*, le système absorbe une quantité de chaleur Q_2 à la source froide.
- Dans le cas d'une *pompe à chaleur*, le système fournit une quantité de chaleur Q_1 à la source chaude.

2. Cycle ditherme réversible :

Dans le cas d'un cycle ditherme, le système échange un travail W avec le milieu extérieur, une quantité de chaleur Q_1 avec la source chaude et Q_2 avec la source froide.

L'application du premier principe pour un cycle de transformations permet d'écrire :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

On va considérer les deux cas $W < 0$ (moteur thermique) et $W > 0$ (Récepteur).

1 er cas : $W < 0$ (moteur thermique) :

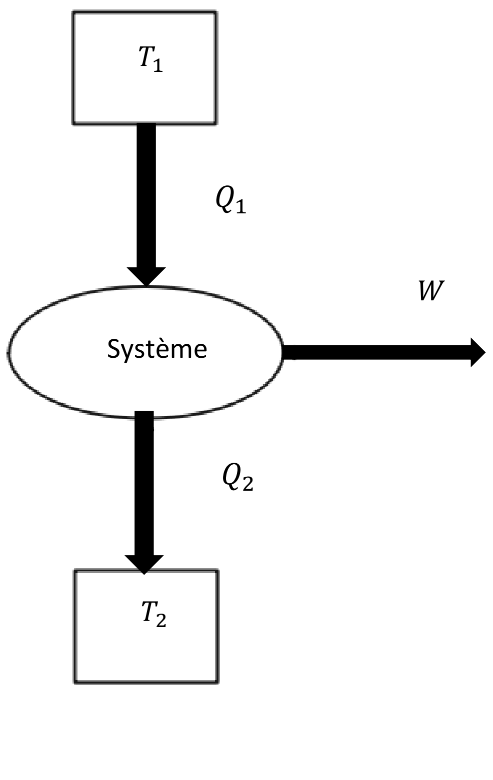
$W = -(Q_1 + Q_2) \Rightarrow W < 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 > 0$, Trois cas sont alors possibles.

- $Q_1 > 0 \quad et \quad Q_2 > 0$
- $Q_1 < 0 \quad et \quad Q_2 > 0$ avec $Q_2 > |Q_1|$
- $Q_1 > 0 \quad et \quad Q_2 < 0$ avec $Q_1 > |Q_2|$

Dans le premier cas, tout se passe comme si le système est en contact avec une seule source de chaleur qui lui fournit une quantité de chaleur $Q_1 + Q_2$. Dans ce cas et d'après le second principe, le système ne peut pas céder de travail W. possibilité à exclure.

Dans le 2 éme cas, la chaleur passe de la source froide vers la source chaude sans travail extérieur reçu. Cette possibilité est en contradiction avec le second principe.

La seule possibilité qui est valable et ne contredit pas le deuxième principe.



$W < 0 \Rightarrow Q_1 > 0 \quad et \quad Q_2 < 0$ avec $Q_1 > |Q_2|$

2éme cas : $W > 0$ (machine frigorifique)

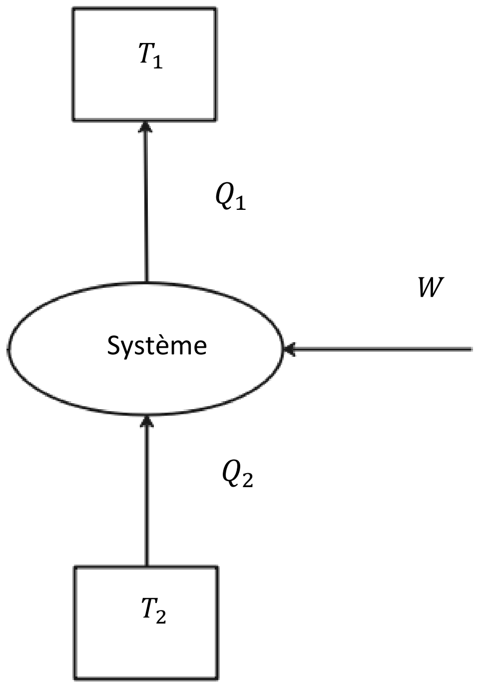
$W = -(Q_1 + Q_2) \Longrightarrow W > 0 \Longrightarrow Q_1 + Q_2 < 0$, Trois cas sont alors possibles.

- $Q_1 < 0 \quad et \quad Q_2 < 0$
- $Q_1 > 0 \quad et \quad Q_2 < 0$ avec $Q_1 < |Q_2|$
- $Q_1 < 0 \quad et \quad Q_2 > 0$ avec $Q_2 < |Q_1|$

Dans le premier cas, tout se passe comme si le travail est transformé en chaleur. On constate qu'on aurait pu utiliser un cycle monotherme et donc une telle machine ne constitue aucun intérêt pratique.

Dans le 2 éme cas, on constate que tout l'énergie reçue par le système $(W + Q_1)$ est cédée vers la source froide, dans ce cas on aurait pu relier directement la source chaude à la source froide. Dans ce cas aussi, cette machine ne constitue aucun intérêt pratique.

La seule possibilité qui reste valable et présente un grand intérêt pratique est :



$W > 0 \Longrightarrow Q_1 < 0 \quad et \quad Q_2 > 0$ avec $Q_2 < |Q_1|$

IV. Rendement et efficacité

Les notions de rendement et d'efficacité sont liées aux performances des machines.

Pour un moteur thermique :

Le moteur thermique reçoit une quantité de chaleur Q_1 de la source chaude et cède un travail W au milieu extérieur.

On définit le rendement η du moteur comme le rapport :

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = -\frac{W}{Q_1}$$

Le 2ème principe implique que $\eta < 1$ car $Q_2 \neq 0$.

En effet :

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1+Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad ; \quad Q_1 > 0 \text{ et } Q_2 < 0 \quad \text{avec} \quad Q_1 > |Q_2|$$

$$\Rightarrow Q_1 > |Q_2| \Rightarrow -1 < \frac{Q_2}{Q_1} < 0 \Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = \eta < 1$$

Pour une machine frigorifique :

Pour les machines réceptrice, on préfère chiffrer la performance de la machine par un ***coefficient d'efficacité*** $\boldsymbol{e}$ défini de manière différente selon l'utilisation de la machine en **réfrigérateur** ou en **pompe à chaleur**. Ainsi,

$$e = \frac{grandeur\ utile}{grandeur\ reçue}$$

Pour le réfrigérateur **la grandeur utile est la quantité** Q_2 prélevée à la source froide.

Pour la pompe à chaleur **la grandeur utile est la quantité** Q_1 cédée à la source chaude.

Réfrigérateur : $\boxed{e = \frac{Q_2}{W}}$

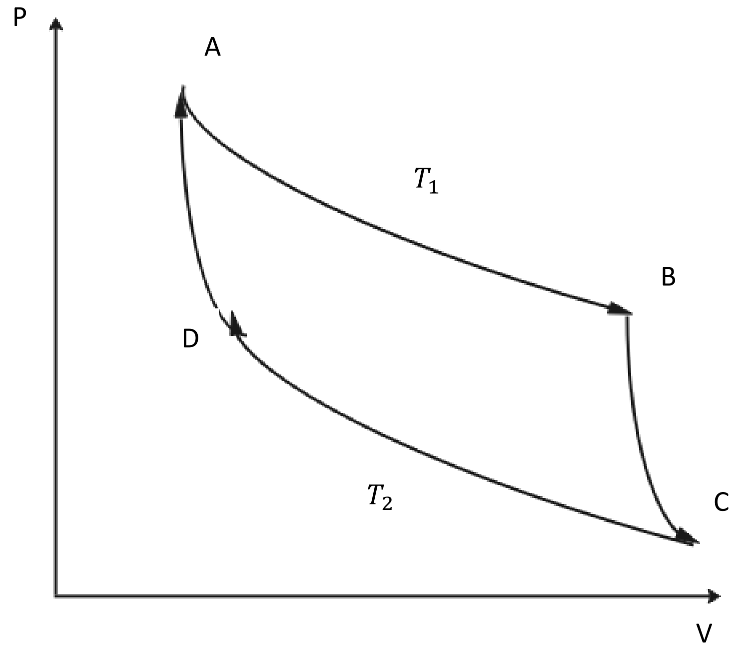
Pompe à chaleur : $\boxed{e = -\frac{Q_1}{W}}$

Il est évident que l'efficacité e peut être supérieure à 1.

V. Cycle de Carnot-théorème de Carnot

1. Cycle de Carnot :

Un cycle de Carnot est une suite de transformations quasistatiques au cours desquelles le système (gaz parfait) qui évolue, échange de la chaleur avec deux sources de chaleur de températures T_1 et T_2 , $T_1 > T_2$.



Le cycle est composé de **deux isothermes** (AB et CD) et **de deux adiabatiques** (BC et DA). On considère une mole d'un gaz parfait subissant ce cycle de transformations réversibles.

Sur le schéma il s'agit d'un cycle moteur.

Le gaz ne peut échanger de la chaleur avec le milieu extérieur que pendant les transformations isothermes.

Notons $Q_{AB} = Q_1$ et $Q_{CD} = Q_2$; $Q_{BC} = Q_{DA} = 0$

Soit W le travail total échangé au cours du cycle.

L'application du 1ier principe permet d'écrire pour ce cycle: $\Delta U = W + Q_1 + Q_2$

Cherchons à trouver la relation liant les températures T_1 , T_2 et les quantités Q_1 et Q_2.

L'expression de la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation élémentaire s'écrit :
$\delta Q = C_V\, dT + P\, dV$; rappelons que pour un gaz parfait $l = P$.

Sur l'isotherme AB :

$$Q_{AB} = Q_1 = \int P\, dV = \int R\, T_1 \frac{dV}{V} = RT_1 \ \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

Pour l'isotherme CD :

$$Q_{CD} = Q_2 = \int P\, dV = \int R\, T_2 \frac{dV}{V} = RT_2 \ \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$$

Pour les transformations adiabatiques BC et CD, utilisons la relation de Laplace avec les variables T et V.

$$\text{Soit : } \quad T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}$$

Et remarquons que: $\left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$ et $\left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1} \Longrightarrow \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D} \Longrightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

$$\frac{Q_1}{T_1} = R \ \ln\frac{V_B}{V_A} \ et \quad \frac{Q_2}{T_2} = R \ \ln\frac{V_D}{V_C} = -R \ \ln\frac{V_B}{V_A} \Longrightarrow \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

Soit finalement :

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

Appelé égalité de Clausius

Soit le rendement η d'une machine qui fonctionne avec le cycle de Carnot s'écrit :

$\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ or $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Longrightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$

$$\boxed{\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Si on inverse le sens du cycle, on obtient un **cycle récepteur**.

Pour un réfrigérateur :

$$e = \frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{e = \frac{T_2}{T_1 - T_2}}$$

Pour une pompe à chaleur*:*

$$e = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{e = \frac{T_1}{T_1 - T_2}}$$

Remarque*:*

Le **rendement** comme **l'efficacité** d'une machine fonctionnant avec le cycle de Carnot ne dépend pas de la nature du système. Il ne **dépend que des températures** des sources de chaleur froide et chaude T_1 et T_2.

2. Théorèmes de Carnot :

"Considérons deux sources de chaleur $C_1(T_1)$ et $C_2(T_2)$. On ne peut pas réaliser une machine thermique M ayant un rendement supérieur au rendement d'une machine de Carnot R (qui fonctionne avec un cycle de Carnot)".

Pour toute machine:

$$\boxed{\eta_M \leq \eta_R}$$

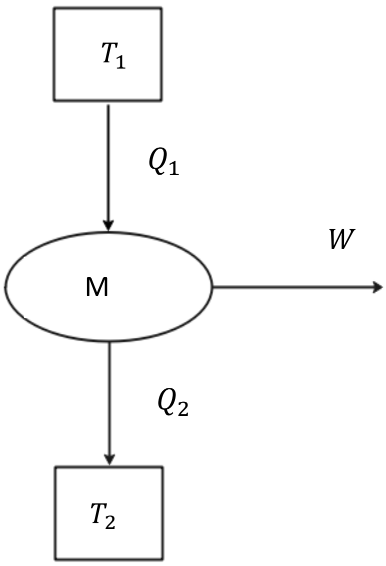
Si le cycle est récepteur

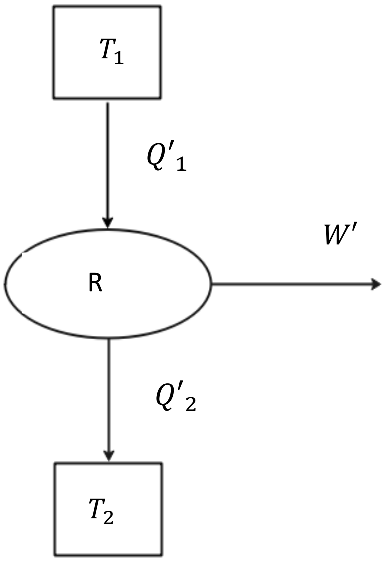
$$\boxed{e_M \leq e_R}$$

"Toutes les machines de Carnot opérant entre deux sources de chaleur identiques $C_1(T_1)$ et $C_2(T_2)$ ont le même rendement. Ce rendement n'est fonction que des températures des sources".

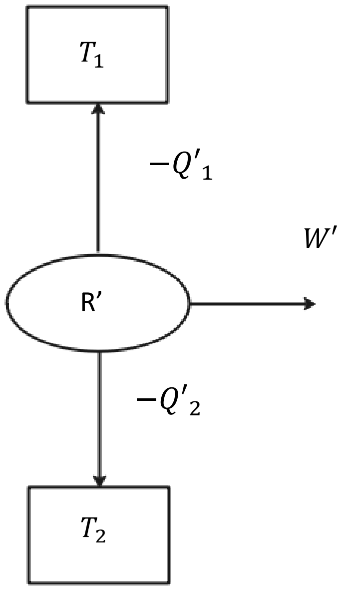
3. Rendement d'une machine irréversible :

Considérons une machine fonctionnant avec un cycle irréversible et une machine R de Carnot décrivant un cycle réversible. Les deux machines opèrent entre les deux mêmes sources de chaleur $C_1(T_1)$ et $C_2(T_2)$. Etudions le cas où les deux machines sont des moteurs.





$\Longrightarrow$ cycle inverse



Q_1 , $Q'_1 > 0$ car reçues respectivement par M et R et Q_2 , $Q'_2 < 0$ car cédées.

Choisissons le cas où $Q_2 = Q'_2$.

Le cycle de la machine R est réversible : Le cycle inverse existe R'. Il est alors possible de coupler les deux machines M et R'. Dans ce cas le système final (M+R') est une machine qui fonctionne avec des cycles monothermes irréversibles $C_1(T_1)$.

Le 2 éme Principe $\Longrightarrow Q_{totale} < 0 \Longrightarrow Q_1 - Q'_1 < 0 \Longrightarrow Q_1 < Q'_1$.

$$\frac{Q_1}{-Q_2} < \frac{Q'_1}{-Q'_2} \Longrightarrow -\frac{Q_2}{Q_1} > -\frac{Q'_2}{Q'_1} \Longrightarrow \frac{Q_2}{Q_1} < \frac{Q'_2}{Q'_1} \Longrightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 + \frac{Q'_2}{Q'_1}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\eta_M \leq \eta_R}$$

Le rendement d'une machine irréversible est toujours inférieur au rendement d'une machine réversible de Carnot fonctionnant entre les mêmes sources de chaleur.

La même remarque est valable pour l'efficacité d'une machine frigorifique irréversible :

$$\boxed{e_M \leq e_R}$$

Comme pour un cycle de **Carnot réversible**, la relation entre les quantités de chaleurs et des températures s'écrit:

$$\eta_R = 1 - \left|\frac{Q_2}{Q_1}\right| = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \Longrightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$ Egalité de Clausius

Pour une machine irréversible, on trouve la relation suivante:

$\eta_M \leq \eta_R$ or $\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ et $\eta_M = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ $\Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$\frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$, $(Q_1 > 0)$ $\Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} < -\frac{Q_1}{T_1}$ $\Rightarrow$ $\boxed{\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} < 0}$ Egalité de Clausius

4. Transformations multithermes :

Considérons un cycle de transformations d'un système quelconque S au cours duquel le système échange de la chaleur (ou peut échanger) avec **n sources $\boldsymbol{C_1, C_2, \dots, C_n}$ de températures respectives $\boldsymbol{T_1, T_2, \dots, T_n}$.** A la fin du cycle il a échangé $\boldsymbol{Q_1, Q_2, \dots, Q_n}$ **et un travail W.**

Si le cycle décrit par le système S est **réversible**, on aura:

$$\boxed{\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0} \quad ; \quad \boxed{W + \sum_{i=1}^{n} Q_i \frac{(T_i - T_0)}{T_i} = 0}$$

Si le cycle décrit par le système S est **irréversible**, on aura:

$$\boxed{\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} < 0} \quad ; \quad \boxed{W + \sum_{i=1}^{n} Q_i \frac{(T_i - T_0)}{T_i} > 0}$$

Cas d'un nombre infini de sources de chaleur

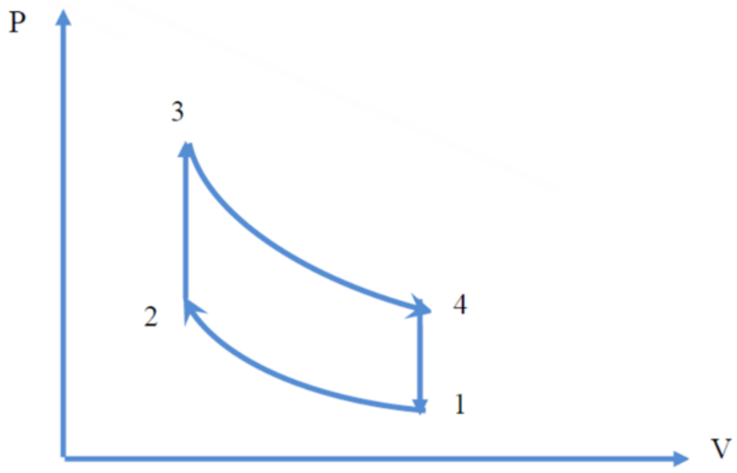
On peut étendre les formules précédentes au cas d'un nombre infini en utilisant des intégrales à la place des sommes discrètes :

Cycle réversible : $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$; $W + \oint \frac{T - T_0}{T}\, \delta Q = 0$

Cycle irréversible: $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$; $W + \oint \frac{T - T_0}{T}\, \delta Q > 0$

VI. Cycle de de Beau Rochas (OTTO)

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



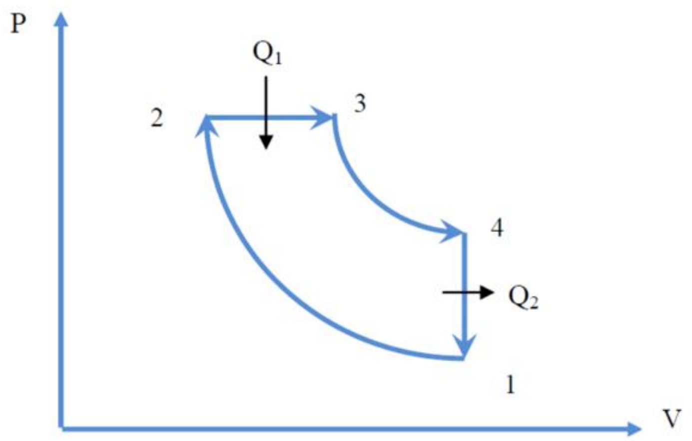
Le cycle théorique est composé des transformations suivantes :

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

VII. Cycle de Diesel

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

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



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

Références bibliographiques

Bertin M., Faroux J.P., Renault J. Cours de Physique : thermodynamique, Classes préparatoires et

1er cycle universitaire. 3ème édition, Dunod Université, Bordas, Paris, 1989.

Perrot O. Cours de thermodynamique 4ème semestre. IUT de Saint-Omer Dunkerque, Département

Génie Thermique et Energie. 2009-2010.

Poncet S. Cours de thermodynamique, semestre S1. IUT de Marseille, Département Génie

Thermique et Energie, 2011-2012.

Planck M. Treatise on thermodynamics. Dover Books on Physics, New York. 1945.