

DEPARTEMENT DE SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

FILIERE : TRONC COMMUN (GP, GC, GI, MSD)- S1

Cours de Thermodynamique

Module : Thermodynamique

Gmail: sara.teidj@gmail.com

Pr. Sara TEIDJ

Déroulement du cours

- Cours magistral (5 chapitres)
- TD (4 séries)
- TP (3 manipes)

Chapitre 1 :Généralités sur les systèmes thermodynamiques

Chapitre 2:Notions de travail et de chaleur

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

Chapitre 4:Deuxième principe de la thermodynamique: Entropie

Chapitre 5: Machines thermiques

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, 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 (1^{ère} brevet déposé dès 1769) **transformait l'énergie thermique produite par la combustion du charbon en travail mécanique.**

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 :

Le niveau macroscopique : 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.**

Le niveau microscopique 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.**

Chapitre 1 :Généralités sur les systèmes thermodynamiques

I. Outils mathématiques

1. Fonctions à plusieurs variable:

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 :

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

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 .

Les dérivées partielles secondes peuvent être également calculées:

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

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

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

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

Exemple 1 :

Calculer les dérivées premières et secondes et on vérifie les égalités entre les dérivées secondes croisées :

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

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:

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

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

Exemple 2 :

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

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

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 .

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 certaine 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 : $P = \frac{\partial f}{\partial x}$; $Q = \frac{\partial f}{\partial y}$; $R = \frac{\partial f}{\partial z}$

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

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

D'où:

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

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

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

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

Exemple 3 :

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 $f(x, y)$

Exemple 4 :

La forme différentielle $df = y \sin x dx - \cos x dy$ est-elle une différentielle totale ?

si oui calculer $f(x, y)$.

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 seule 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 :

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

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

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

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

Ces trois égalités permettent de déduire :

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

Et

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

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

Exemple 5 :

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

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

Exercice 1

Soit les fonctions de plusieurs variables :

$$f(x, y) = x \ln(x) - x^2 y \quad ; \quad g(x, y) = \frac{x^2 y^2}{\sqrt{y}}$$

1. Calculer les dérivées partielles des fonctions.
2. En déduire leurs différentielles.
3. Ces différentielles sont-elles totales exactes ?

Fin de séance 1

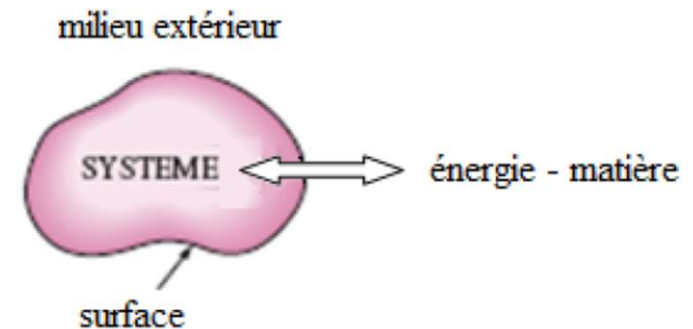
II. Concepts généraux de la thermodynamique

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,**

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 ».



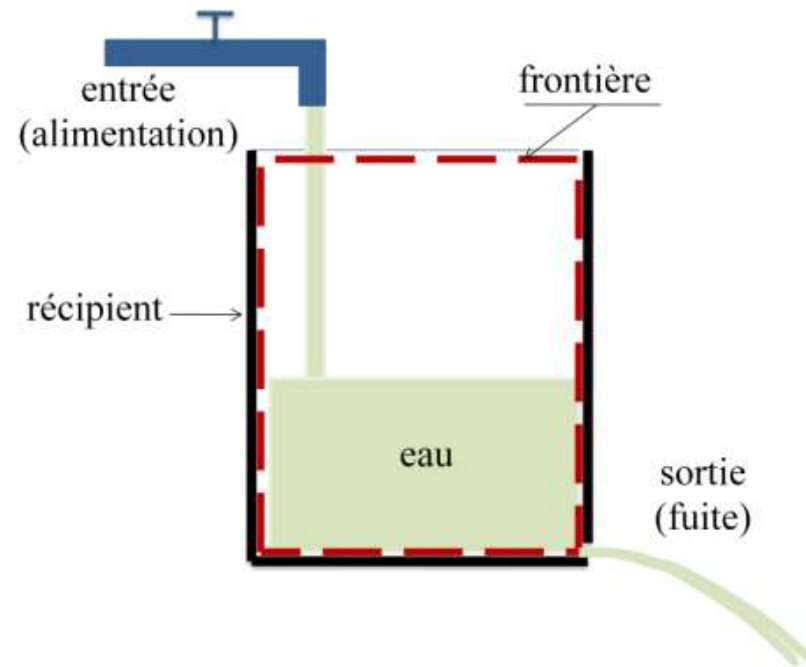
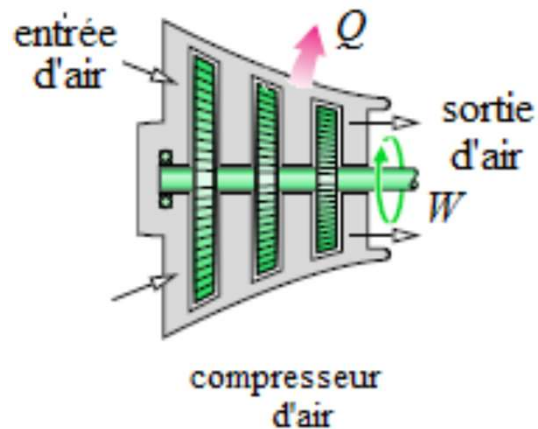
Exemples:

- Un gaz enfermé dans un cylindre
- Un gaz circulant dans une tuyère

Figure I.1 : Système thermodynamique

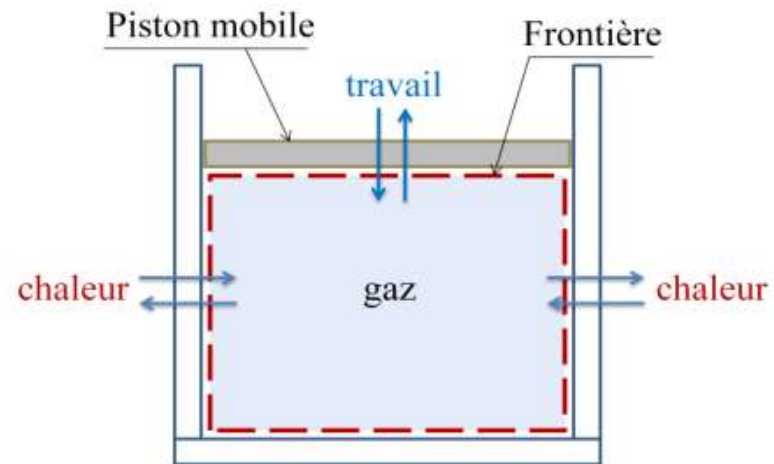
La nature de la surface (ou frontière) du système thermodynamique sert de base à la classification des différents systèmes :

- **Système ouvert** (: Le système peut échanger matière et énergie avec le milieu extérieur, Le système ouvert est très important pour l'étude des machines thermiques,

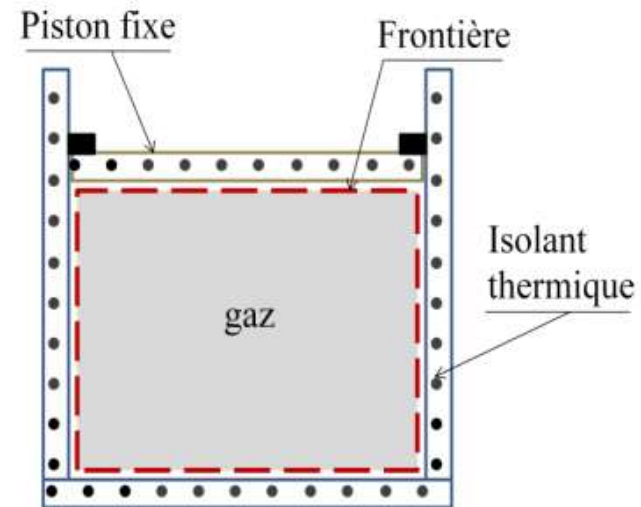
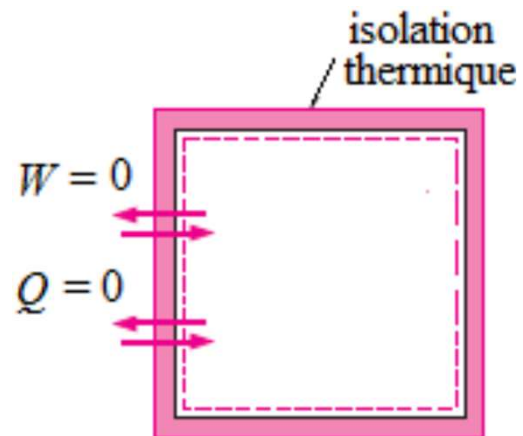


- **Système fermé** : C'est un système qui n'échange pas de matière avec le milieu extérieur (il y a la possibilité d'échange de l'énergie) ,

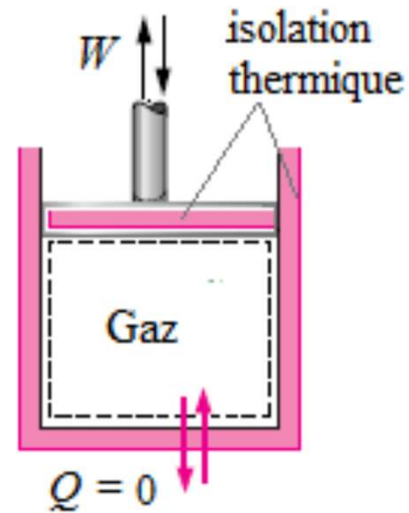
Exemple : un gaz enfermé dans un cylindre



- **Système isolé** : Le système n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur,



- **Système adiabatique** : aucun échange de chaleur avec l'extérieur (surface imperméable à la chaleur) ($Q = 0$)



- **Système rigide**: indéformable si $W = 0$

Résumé

Systeme	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 ...)

Exemple1 : 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 ...)

Exemple 2 : Soit une masse m_1 d'un système donné de température $T_1 = 20^\circ\text{C}$, soit une autre masse m_2 du même système à la température $T_2 = 35^\circ\text{C}$.

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 renversible, 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 frottement, 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 $\longrightarrow \longrightarrow$ (suite de transformation) $\longrightarrow \longrightarrow$ état final \equiv état initial

\Rightarrow 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 équilibre**.

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

$$P = P(V, T), \quad T = T(P, V) \text{ et } V = V(P, T)$$

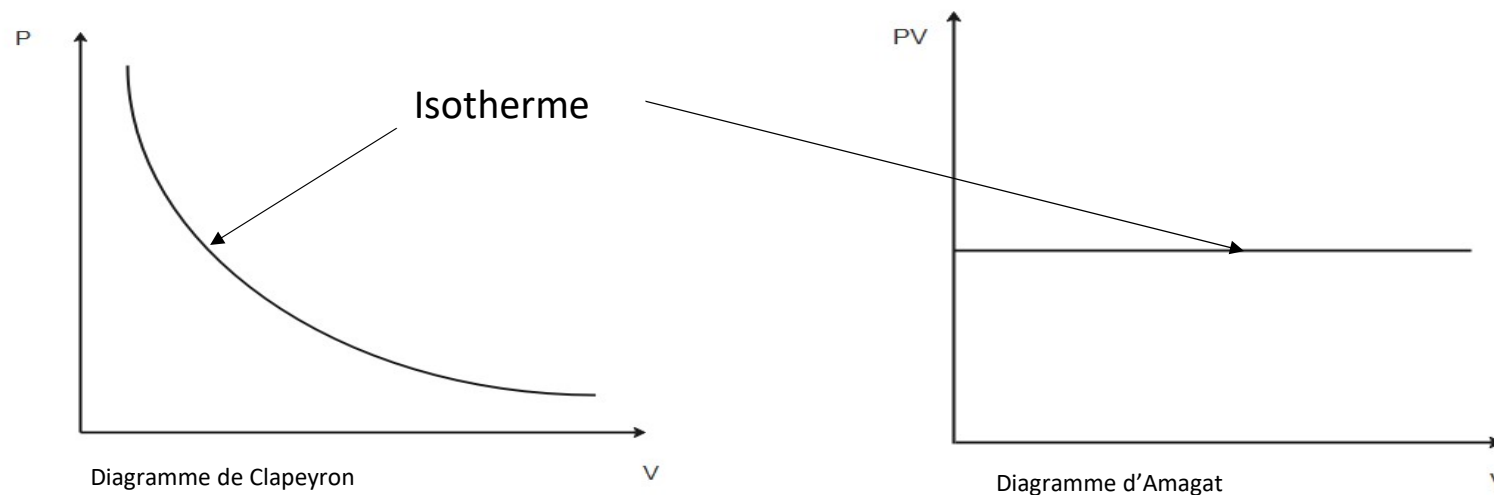
⇒ On représente les évolutions d'un système dans des diagrammes. Le plus souvent, on utilise le diagramme de Clapeyron $P = f(V)$ et le diagramme d'Amagat $PV = f(P)$

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

Amagat : $PV = nRT = Cte \Rightarrow$ fonction du type : $y = Cte = f(x)$



a . Fonction d'état:

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

$\Rightarrow F$ est dite fonction d'état $\Rightarrow dF$ 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.

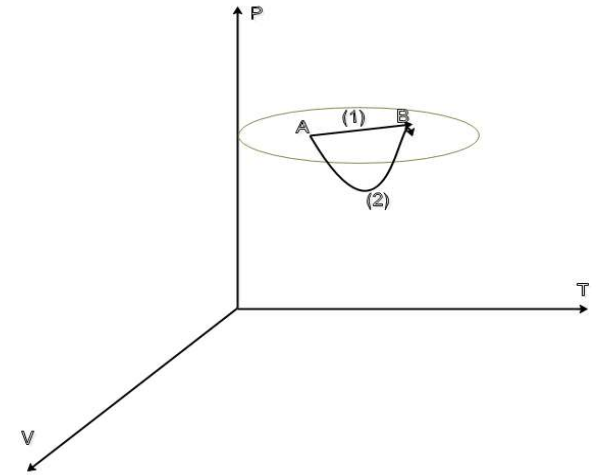
L'équation $f(P, V, T) = 0$ représente dans l'espace (P, V, T) l'équilibre d'une surface caractéristique.

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 $\Rightarrow A \text{ et } B \in \text{la surface } (s)$.

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



Transformation (1) = {états d'équilibre} transformation (1) \in à la surface (S).

Transformation (2) = irréversible \Rightarrow transformation (2) \notin à la surface (S).

Transformation Isobare

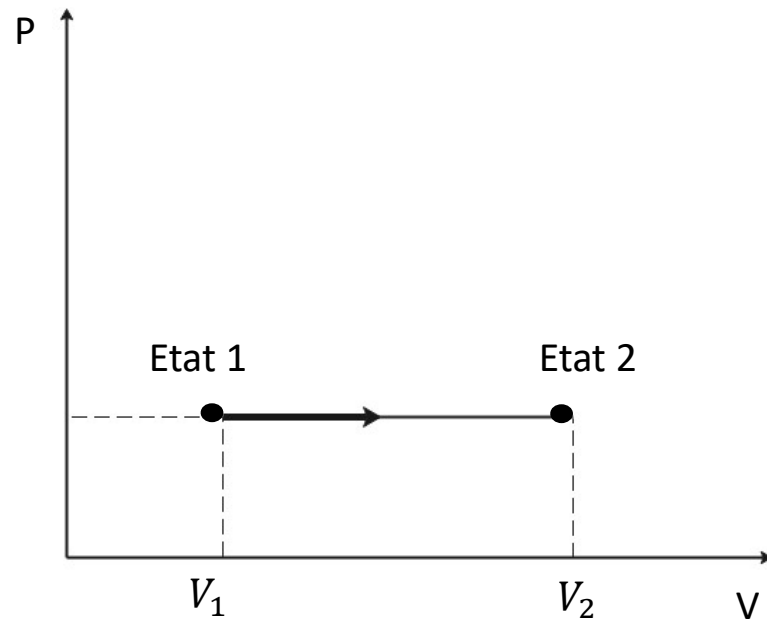


Figure 1 : C'est une transformation au cours de laquelle pression demeure constante ($P=Cte$)

Transformation Isochore

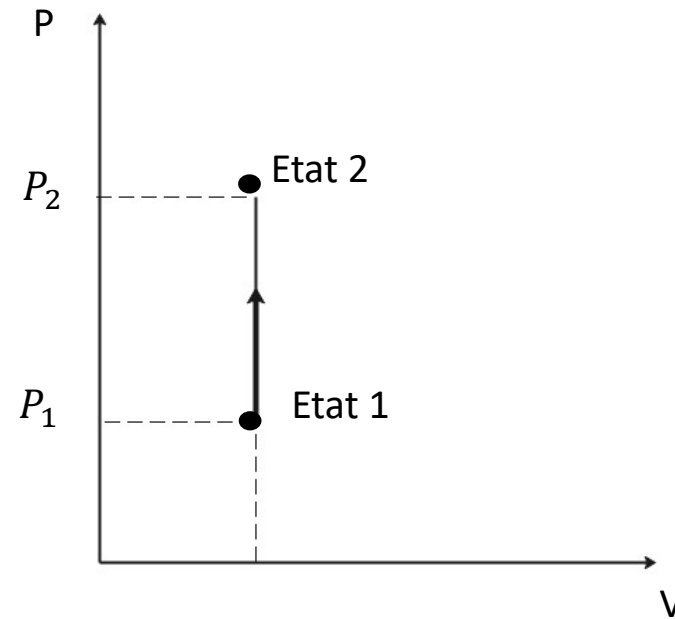


Figure 2 : C'est une transformation au cours de laquelle volume demeure constant ($V = Cte$).

Transformation Isotherme (Cas du gaz Parfait)

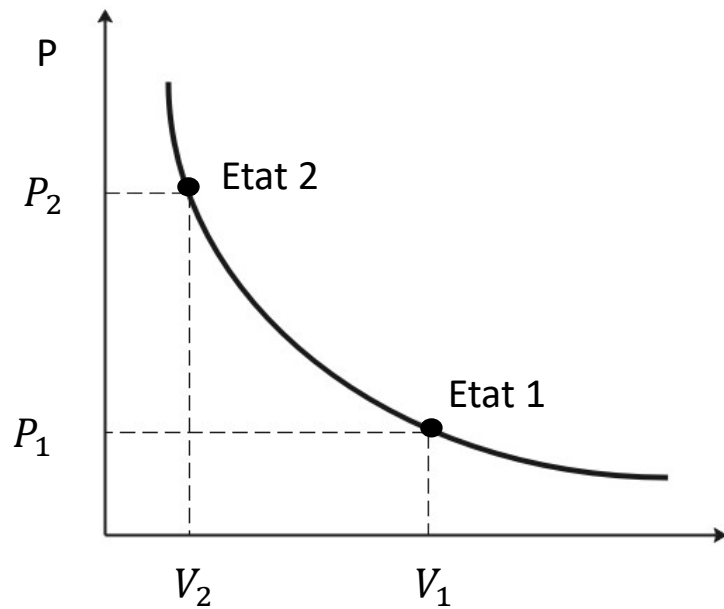


Figure 3 : C'est une transformation au cours de laquelle la température demeure constante ($T = Cte$).

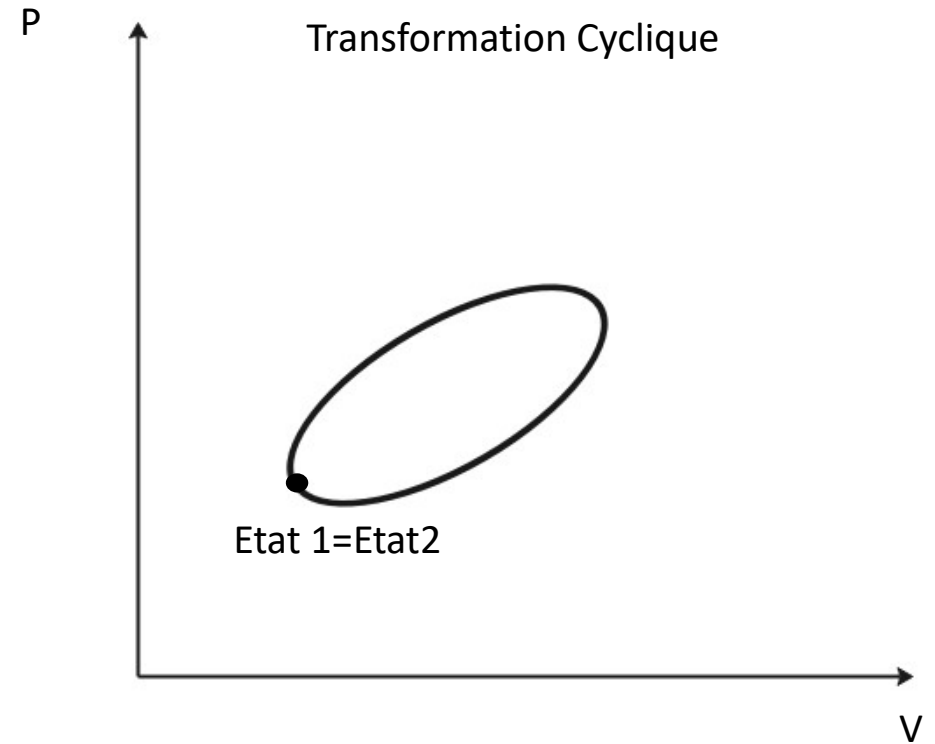
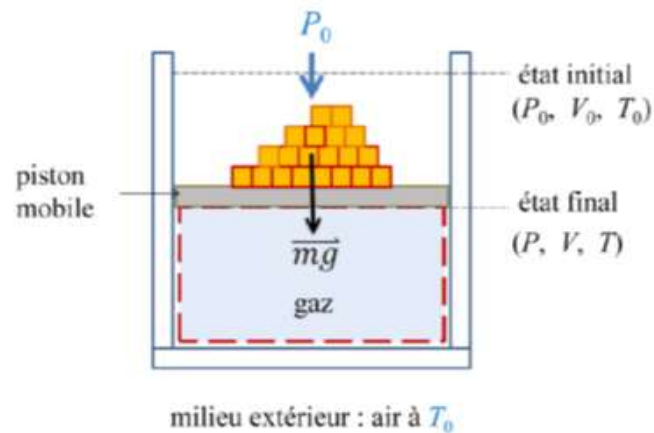


Figure 4 : pour ce type de transformation final est identique à l'état initial.

Exercice 2

Un cylindre vertical, dont les parois sont perméables à la chaleur, muni d'un piston mobile, renferme n moles d'un gaz parfait dont le volume est V_0 . Ce cylindre se trouve dans l'air dont la pression est P_0 et dont la température est T_0 .



On place sur le piston successivement de très petites masses dont la somme est m .

- Préciser le système et son milieu extérieur.
- Donner la nature de la transformation.

III 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.**

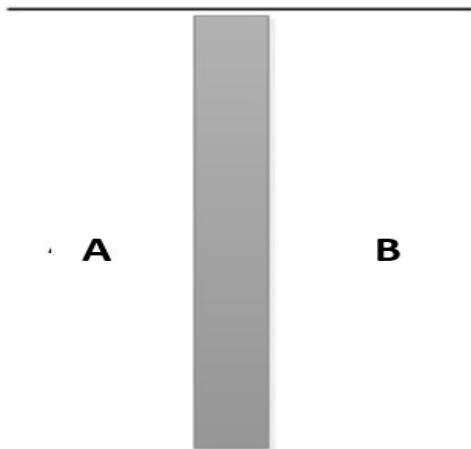
La température est d'origine physiologique (sensation du « chaud » et du « froid »). Cette sensation tactile (toucher) est fortement subjective (non fidèle). Il est donc nécessaire de la repérer à l'aide d'une grandeur mesurable, c'est le but de la **thermométrie.**

1. Equilibre thermique et principe zéro de la thermodynamique

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

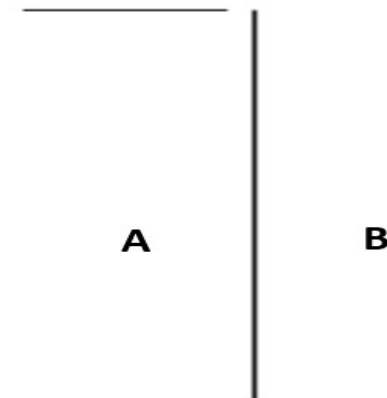
Considérons deux systèmes A et B dans leurs états d'équilibre. Quand ils sont séparés par une cloison adiabatique C_1 , les deux systèmes A et B demeurent dans leurs états d'équilibres respectifs

Cloison adiabatique C_1



A et B séparés

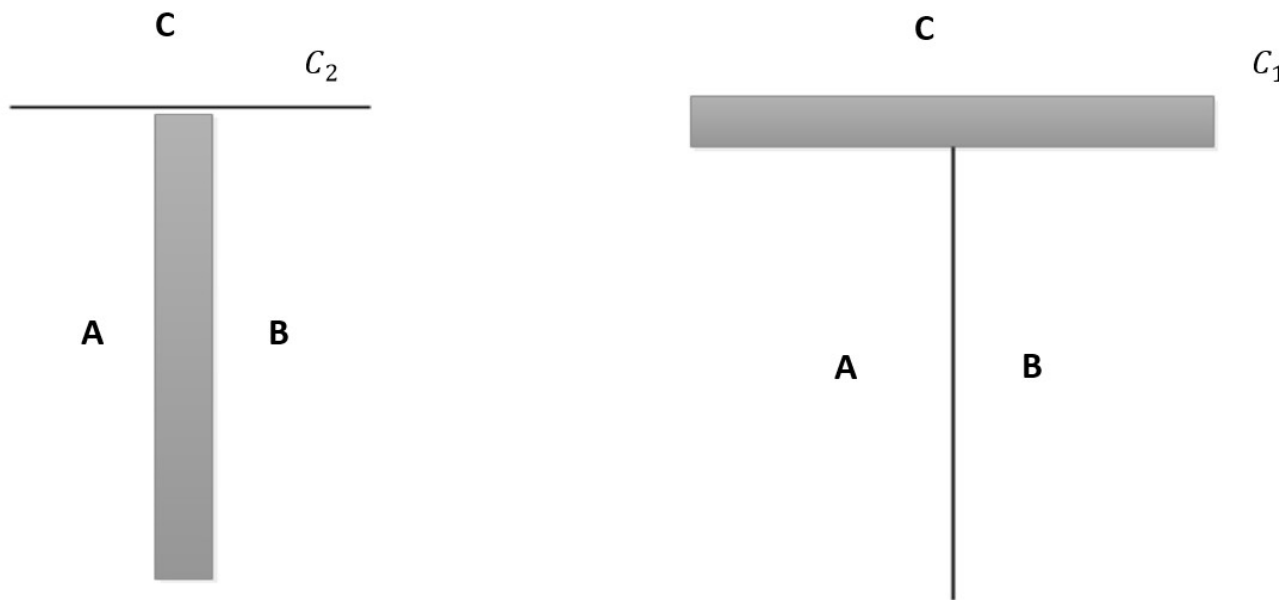
Cloison C_2



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**.

Principe de l'équilibre thermique ou principe « zéro » de la thermodynamique.

- *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 la grandeur thermométrique x . La valeur obtenue pour x , à l'équilibre thermique, dépend de la température notée : θ .

La fonction $\theta(x)$ désigne la fonction thermométrique.

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 simple et l'échelle thermométrique doit être commode et universellement reconnue.

a. Echelle affine centésimale à deux points fixes :

On choisit, pour sa simplicité, la fonction affine comme fonction thermométrique :

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

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 données 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 température lorsque la pression P tend vers 0 (\forall le gaz).

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

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

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 ($^{\circ}\text{C}$) antérieurement utilisée.

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

$T = 0\text{K}$ 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 $P = 10^5 \text{ Pa}$. Cette température correspond à $273,15\text{K}$.

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

$$T_T = 273.16 \text{ K}$$

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

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

d. Echelle Fahrenheit :

L'échelle a été choisie pour éviter des valeurs négatives de températures hivernales, le zéro de ce thermomètre correspond à $-17.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (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°F .

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.

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 paraît 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.

Exercice 3

Un thermomètre à mercure gradué de manière uniforme donne les indications suivantes sous la pression atmosphérique le nombre de divisions qu'il affiche lorsqu'il est plongé dans la vapeur d'eau bouillante est $n_{100} = 102$ le nombre de divisions qu'il affiche lorsqu'il est plongé dans un bain de glace fondante est $n_0 = -2$

1. Quelle est la température Celsius θ lorsqu'on lit une indication n ?
2. Faire une application numérique pour $n = 29$

Fin de séance 2

III. Coefficients thermoélastiques :

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 $T = Cte$

1. Coefficient de dilatation isobare α

La mesure expérimental \Rightarrow une valeur moyenne de α .

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

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

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

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

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

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

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 $\rightarrow (P, T, V_0)$.

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

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

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

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

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

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 $(P, V, T) \rightarrow (P + dP, T, V + dV)$

Par définition :

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

et s'exprime en Pa^{-1}

4. 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 :

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

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

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

$$\alpha = P\beta\chi$$

3. 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] ($273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$)

Le volume V : [$1\text{m}^3=1000 \text{ dm}^3$] =1000 litres).

La pression P : [Pa] (Pascal)

Notons que :

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

On rencontre des fois : $1 \text{ torr (1mm de mercure)} =133.4 \text{ Pa}$.

On parle de conditions *normales* de pression et de température lorsque :
 $T=273.15 \text{ K}$, $P=1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ \Rightarrow un volume molaire $V_m=22.4 \text{ L}$

On utilise aussi les conditions *usuelles* de pression et de température :
 $T=298.15 \text{ K}$, pression standard $P=10^5 \text{ Pa}$ $\Rightarrow V_m=24 \text{ L}$

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

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

V. Gaz parfait

L'état gazeux est plus compressible que les autres états. Dès le 17^{ème} 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 déduit que :

$$PV = f(T, \text{quantité de la matière})$$

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 :

$$PV = KT$$

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 »,

$$PV = NKT$$

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

$$PV = n R T$$

$R = K N_A$ 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 :

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

Ces mesures précises permettent de trouver :

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

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 :

$$\text{gaz parfait} = \lim_{p \rightarrow 0} (\text{gaz réel})$$

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

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

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

iii. Nombre N d molécules $\Rightarrow PV = N K_B T$; $K_B = R/N_A$ 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 :

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

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

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

VI: Gaz réels

Les particules ne sont plus ponctuels, elles ont une dimension (occupent un volume de l'espace).

• Équations d'état des gaz réels :

* Van der Waals : $(P + n^2 \frac{a}{V^2})(V - nb) = nRT$.

* Clausius : $(P + \frac{n^2 a}{T(V+nc)^2})(V - nb) = nRT$.

* Berthelot (cas particulier de Clausius $c = 0$) : $(P + \frac{n^2 a}{TV^2})(V - nb) = nRT$.

Exercice 3

Un flacon contenant un liquide est à une température telle qu'il soit complètement rempli de ce liquide,
les coefficients thermoélastiques supposées constantes sont :

$$\alpha = 11.10^{-3} K^{-1}$$

$$\chi = 3.10^{-5} atm^{-1}$$

Monter qu'une simple élévation de température de 0,5°C suffit à créer une surpression considérable.

Exercice 1

Quel est le volume V occupé par une mole de gaz parfait à $T = 20^\circ\text{C}$ et sous une atmosphère ?

On donne : $R_u = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$.

Exercice 2

Quel est le volume occupé par une mole de gaz parfait à $T = 100^\circ\text{C}$, à une altitude de 2500 m où la pression vaut alors 550 mmHg ?

On donne : $R_u = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$.

Exercice 5

Dans les conditions normales ($P=1 \text{ atm}$, $T=273\text{K}$), une mole de gaz parfait occupe un volume vaut 22,414 litres

Calculer R en utilisant les unités du système international

Exercice 4 :

Déterminer les équations d'état à partir des coefficients thermoélastiques :

D'un fluide pour lequel : $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$

Fin de séance 3

Chapitre 2: Notions de travail et de chaleur

I. Notion de travail

1. Travail des forces de pression:
 - a. Exemple de pression extérieure:

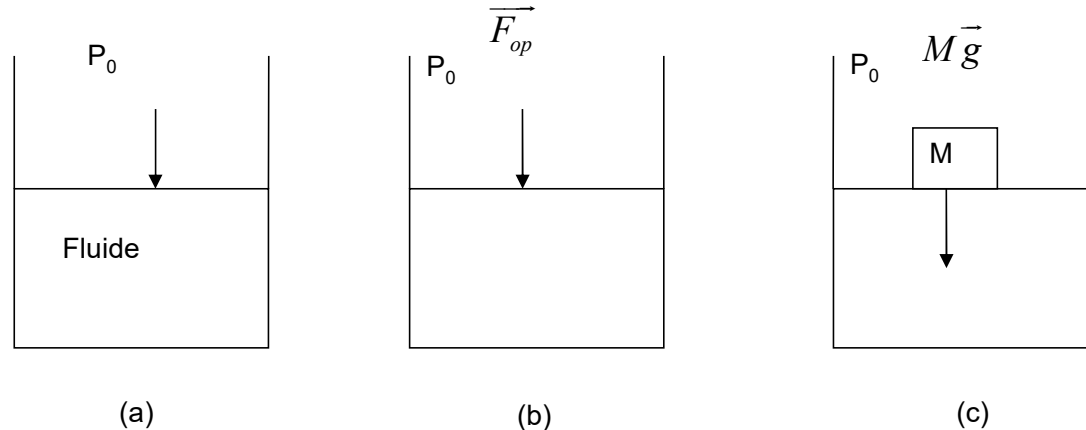
Considérons un fluide contenu dans un cylindre et séparé de l'extérieur par un piston mobile de section S . A l'extérieur règne la pression atmosphérique P_0 .

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

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

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

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

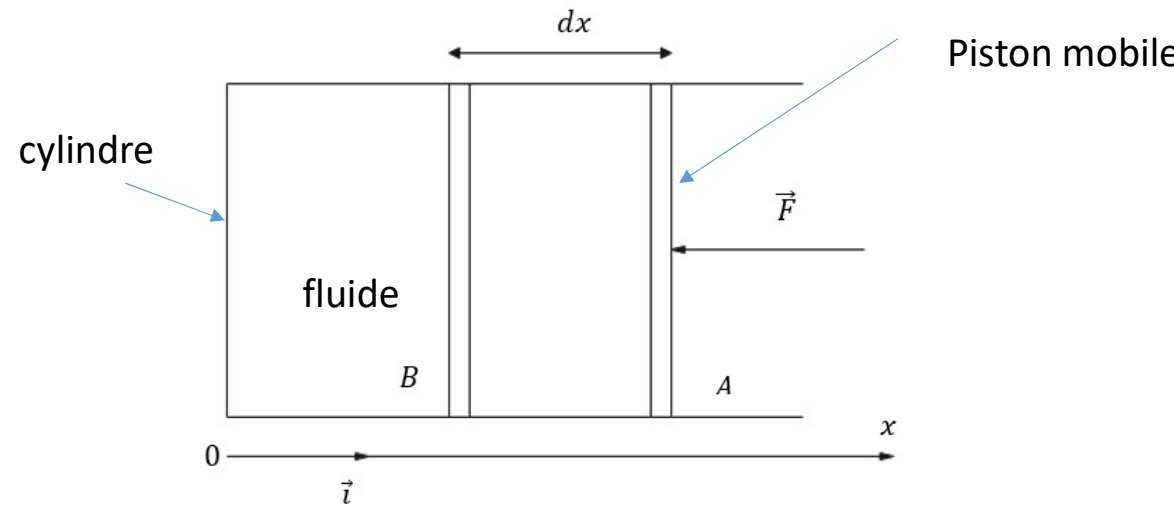
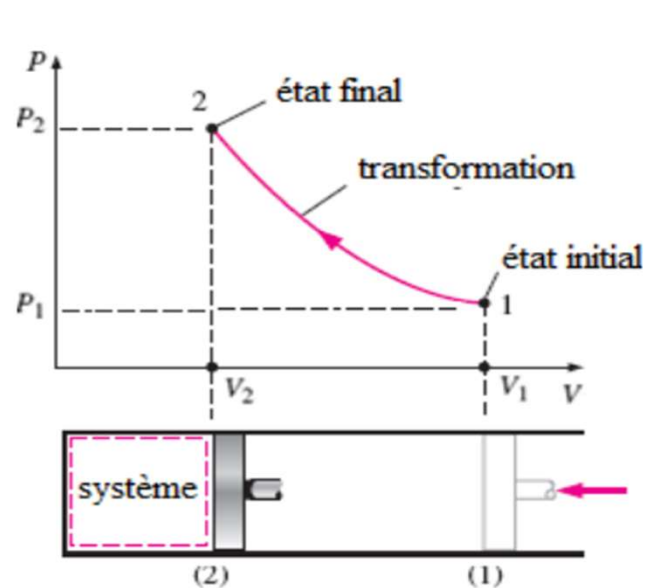


Remarquons qu'au cours d'une transformation quelconque, il est souvent très difficile de connaître la pression du fluide à tout instant de la transformation,

b. Travail élémentaire d'une force de pression:

Considérons un cylindre contenant un fluide soumis à l'action d'une pression extérieure 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 :

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

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

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = -F \cdot dx = -P_{ext} \cdot S \cdot dx \quad \text{avec} \quad P_{ext} = \frac{F}{S}$$

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

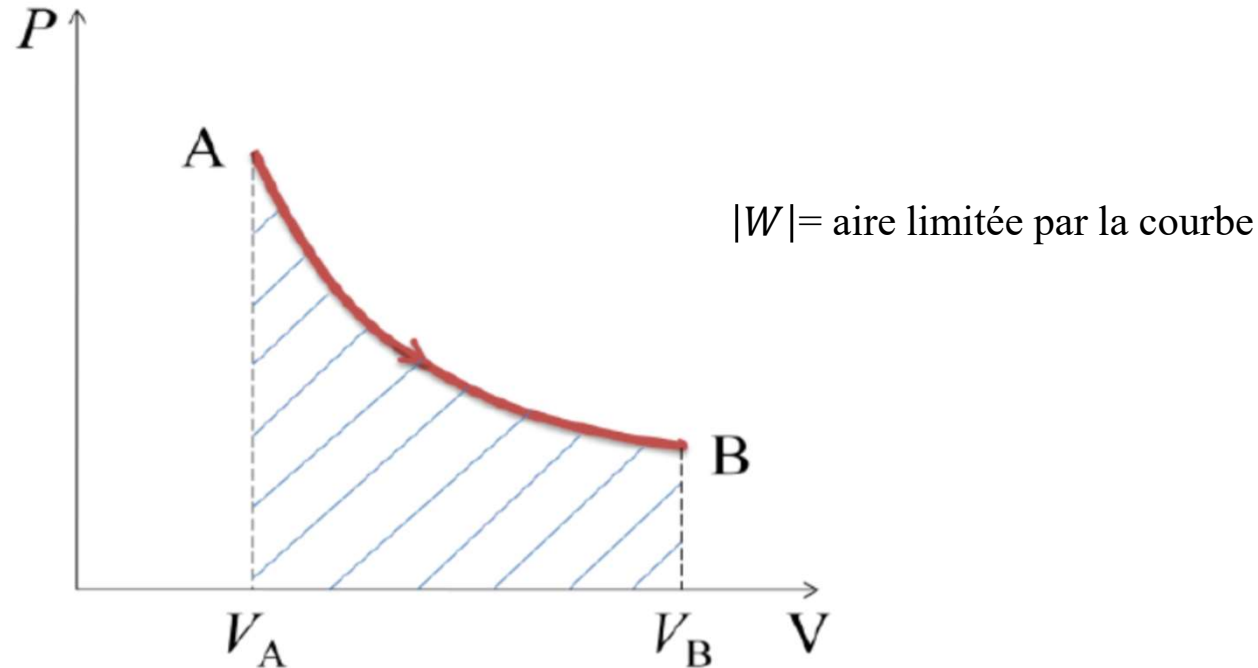
Il vient alors :

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

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 $\Rightarrow P_{ext} \neq P(gaz)$ sauf dans certains cas qu'on verra ultérieurement.

b. 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 :

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

en [N.m] ou [J]

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 $\Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} \cdot dV = -P_{ext}(V_2 - V_1)$.
- Le volume reste constante $\Rightarrow \delta W = -P_{ext} \cdot dV$ et $dV = 0 \Rightarrow W = 0$
- À P_{ext} variable et la transformation irréversible ($P_{ext} \neq P_{gaz}$) $\Rightarrow W_{irr} = - \int_1^2 P_{ext} \cdot dV$.

- À P_{ext} variable et transformation réversible ($P_{ext} = P_{gaz}$) $\Rightarrow W_{rév} = - \int_1^2 P_{gaz} dV$
- Transformation isotherme, le calcul peut être effectué si on a gaz parfait $PV = nRT$

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

c. 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 : $P_0 \rightarrow P_1$; *la transformation quasistatique*.

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

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

⇒ On peut par conséquent confondre la pression extérieure exercée sur le gaz avec la pression du gaz :

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

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* ($P_0 + \Delta P$)

$$\delta W = -P \cdot dV$$

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* \Rightarrow

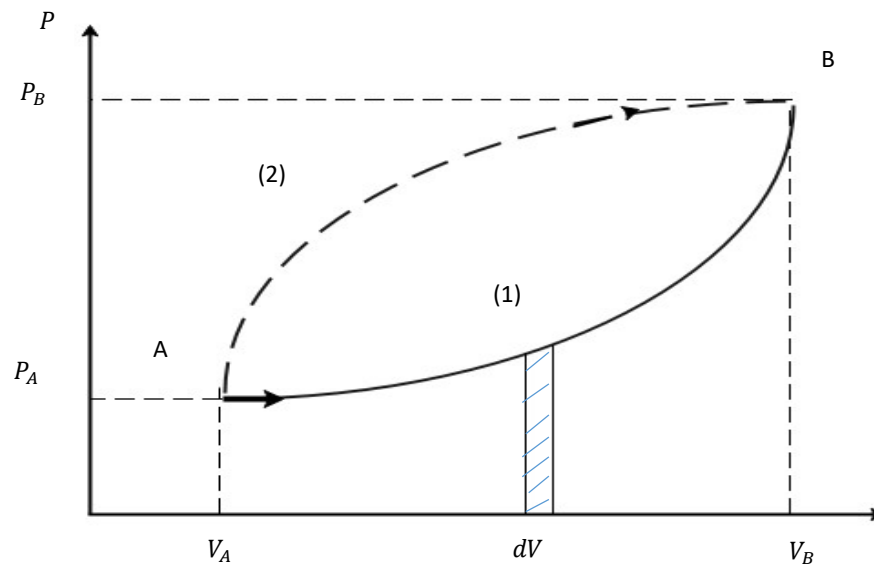
$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV$$

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.

d. 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 :

$$W = \int_A^B -P \cdot dV$$

On remarque que : $V \text{ augmente} \Rightarrow dV > 0 \Rightarrow W < 0$

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

$$\delta W = -P \cdot dV.$$

On peut en 1^{ère} approximation considérer que la pression P reste constante dans cet intervalle dV , par conséquent le produit $(P \cdot dV)$ n'est autre que l'aire du rectangle hachuré.

En effectuant, la somme de tous les travaux élémentaires entre A et B, le travail total est en fait égale à l'aire:

$$(AV_A V_B BA) \Rightarrow W_A^B = -A \text{ où } A \equiv \text{aire délimitée par la courbe (1) et } [AV_A V_B B].$$

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

$$W_A^B = -A' \text{ avec } A' \equiv \text{aire délimitée cette fois-ci par la courbe (2).}$$

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 :

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

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

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

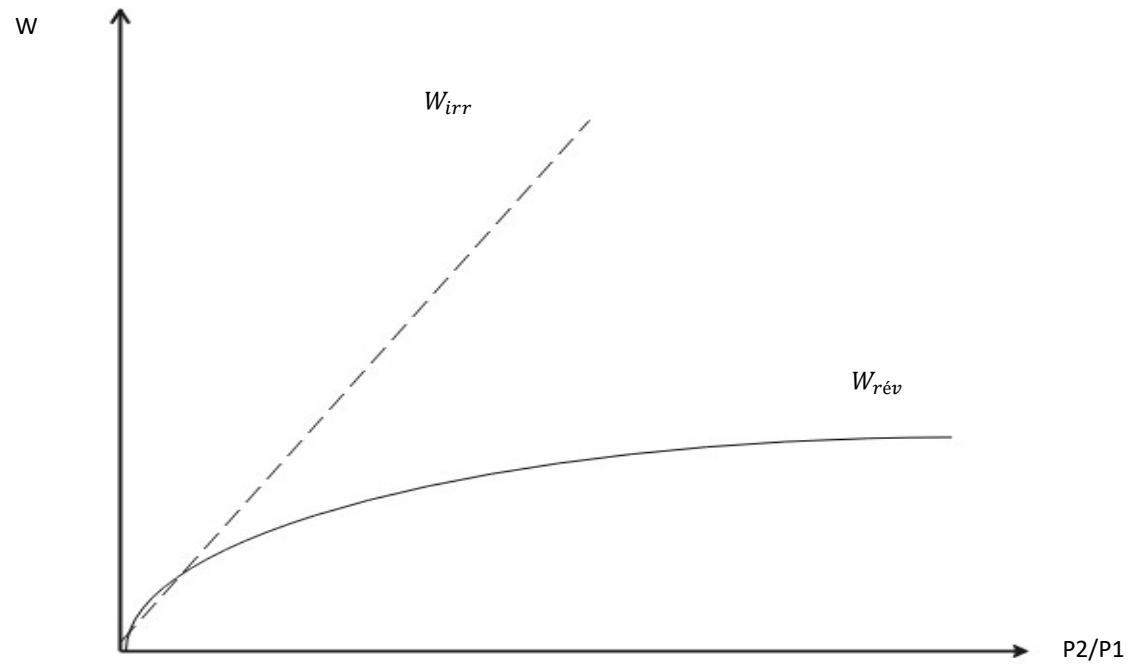
On remarque aussi que cette aire est supérieure à celle calculée pour la transformation quasistatique.

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

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

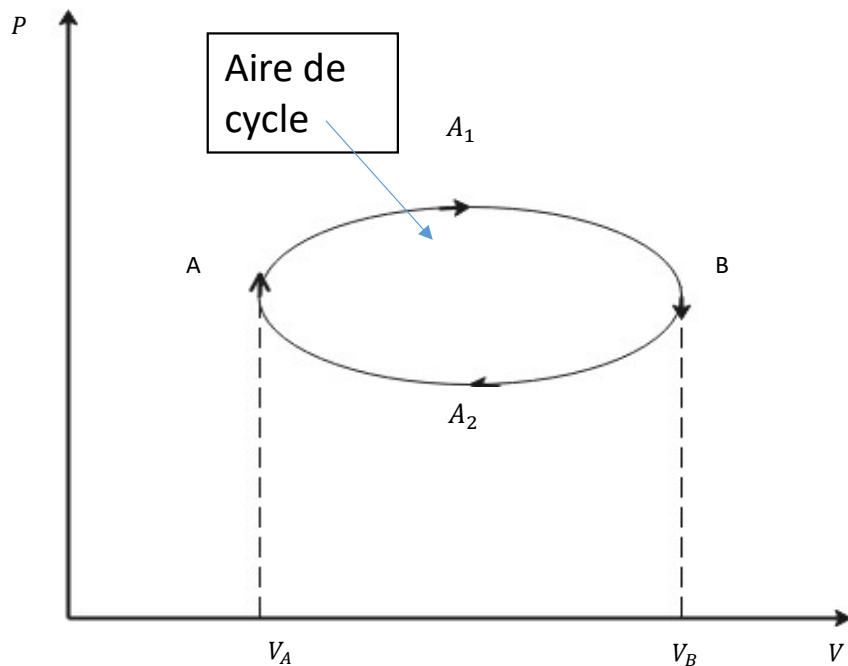
Et de façon générale

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



ii. Transformation quasistatique cyclique

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



$$W_{cycle} = - \int_A^B P \cdot dV - \int_B^A P \cdot dV$$
$$W_{cycle} = W_1 + W_2$$

Où :

$$W_1 = - \int_A^B P \cdot dV \text{ est suivant le chemin } (AA_1B)$$

$$W_2 = - \int_B^A P \cdot dV \text{ est suivant le chemin } (BA_2A)$$

On peut facilement remarquer que :

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

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

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 intérieure du cycle (délimitée par AA_1BA_2A)

D'où :

$$W_{cycle} < 0$$

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

$$W_{cycle} > 0$$

Il en résulte que :

Si $W_{cycle} < 0$ Le cycle est décrit dans le sens des *aiguilles d'une montre* \Rightarrow Le cycle *moteur* : Le système *fournit* du travail au milieu extérieur.

Si $W_{cycle} > 0$ Le sens de parcours du cycle est *le sens trigonométrique* \Rightarrow Le cycle est *récepteur* : Le système *reçoit* du travail du milieu extérieur.

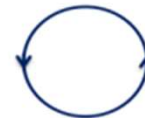
Signe du travail d'un cycle exosup.com

Le *signe* du travail d'un cycle est lié au *sens* dans lequel est *décrit* le cycle.

sens *horaire*
(aiguilles d'une montre)
 $W < 0$
(négatif)

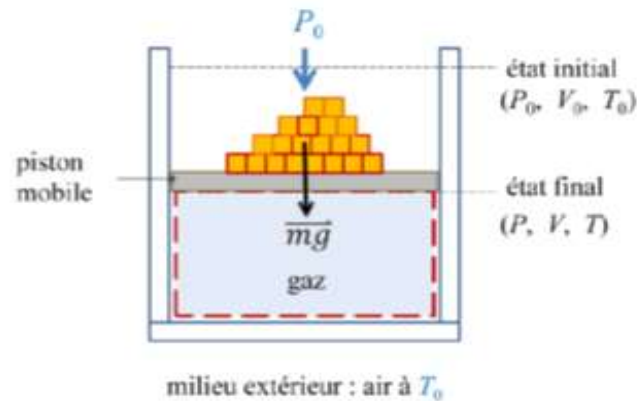


sens *antihoraire*
(trigonométrique)
 $W > 0$
(positif)



Exercice 5

Un cylindre vertical, dont les parois sont perméables à la chaleur, muni d'un piston mobile, renferme n moles d'un gaz parfait dont le volume est V_0 . Ce cylindre se trouve dans l'air dont la pression est P_0 et dont la température est T_0 .



1. On place sur le piston successivement de très petites masses dont la somme est m .
 - a. Préciser le système et son milieu extérieur.
 - b. Donner la nature de la transformation.
 - c. Exprimer le volume V_0 , la Température T , la pression P et le volume V à la fin de la transformation en fonction de P_0 et de T_0 .
2. Déterminer le travail des forces de pression au cours de cette transformation. |

Fin de séance 4

III. La 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 constate 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 à $t=0^\circ\text{C}$. 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 :

$$dQ = m C dT$$

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 :

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

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.

Remarques:

- 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 entre les molécules.

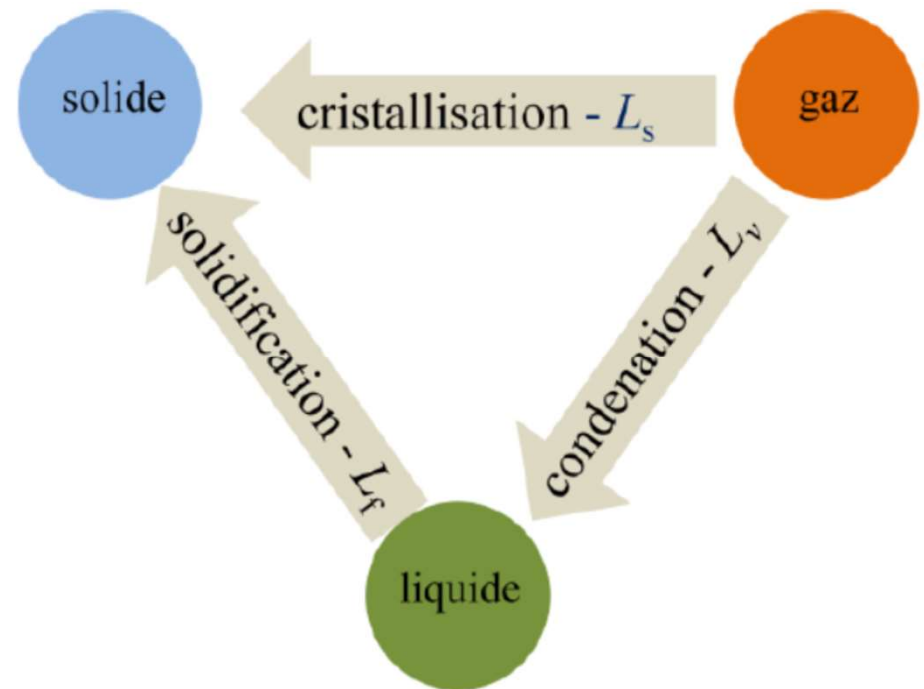
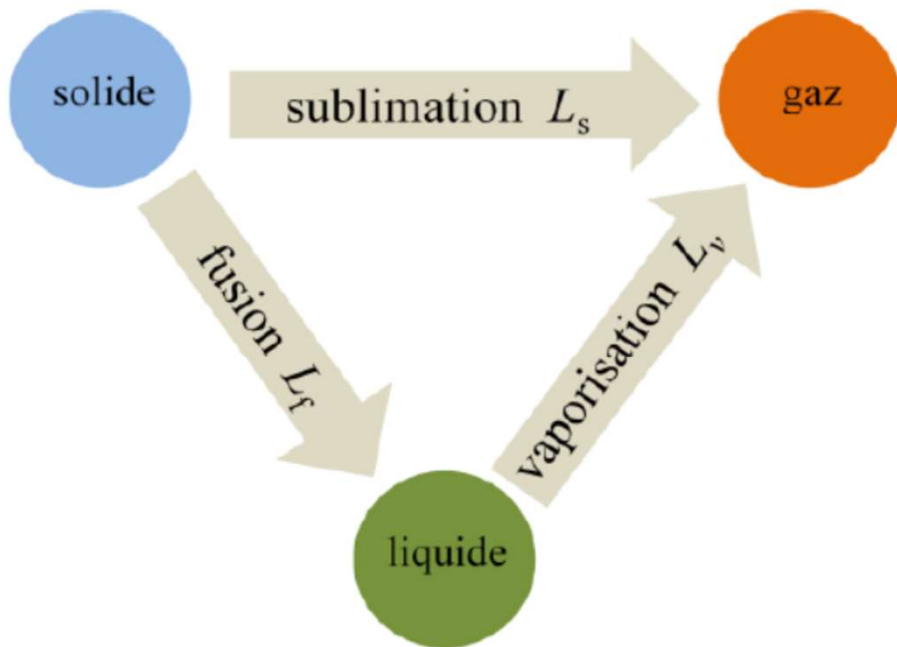
On appelle chaleur latente massique L de changement d'état la chaleur (énergie thermique) qu'il faut fournir à 1 Kg d'un corps pur pour le faire passer d'un état (ou phase) à un autre.

Pour une masse M donnée :

$$Q = M.L$$

Avec :

L : en J/ Kg



- 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.

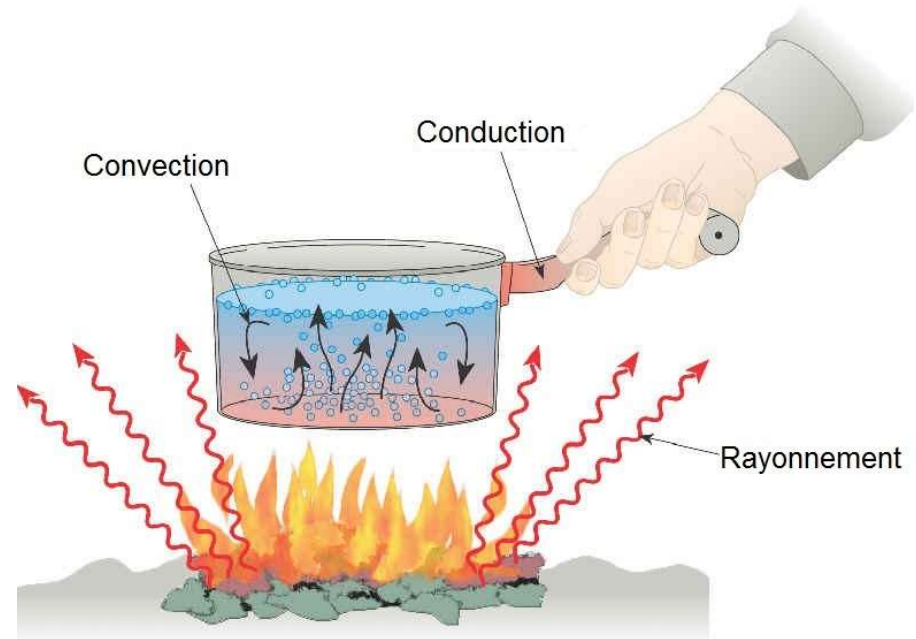
3. Les modes de transfert de chaleur

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



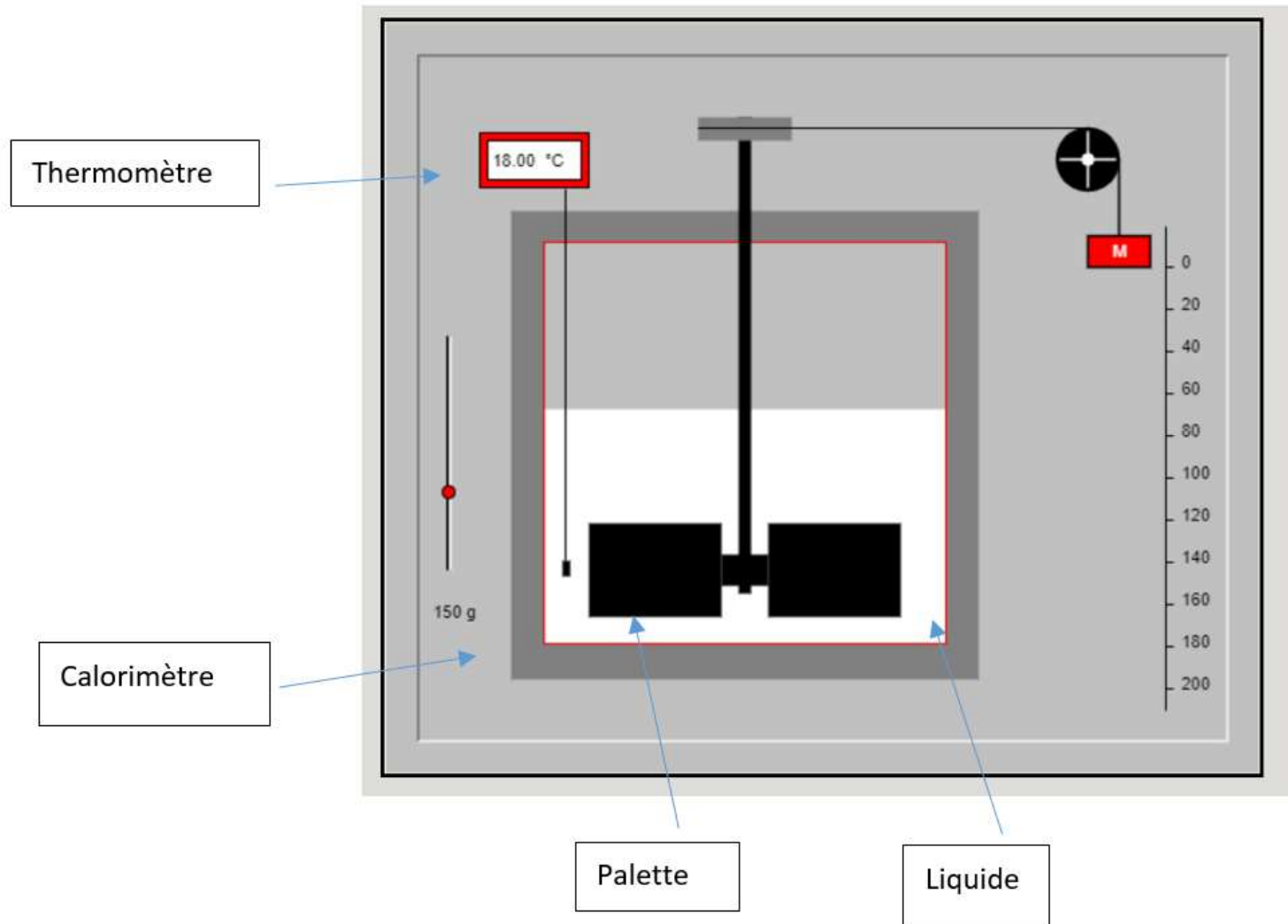
4. Equivalence : chaleur- travail- (Joule-Mayer)

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.*

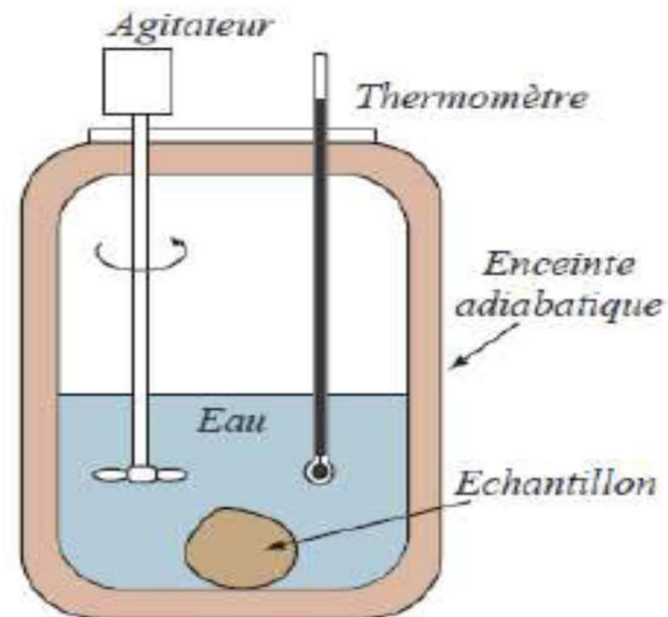
Il en résulte que la chaleur doit s'exprimer, comme le travail, **en Joules.**

Principe de l'équivalence :

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

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 : $Q_A + Q_B = 0$ l'équation calorimétrique

Généralisation :

Soit **n corps** dans une enceinte adiabatique.

Ils échangent des quantités de chaleur $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n$.

A **l'équilibre**,

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_n = \sum_{i=1}^n Q_i = 0$$

5. Mélange de gaz parfait:

5.1 Généralités sur les mélanges de gaz parfaits :

Soit un mélange de n_s constituants, chacun étant une substance pure. La masse et le nombre de moles totaux sont respectivement

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_q = \sum m_i$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_q = \sum n_i$$

On caractérise ce mélange par le titre ou fraction molaire

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

Ou par le titre ou fraction massique

$$z_i = \frac{m_i}{m}$$

Ces deux grandeurs sont évidemment liées. En effet, puisque $m_i = n_i M_i$ où M_i est la masse molaire du constituant i .

$$z_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_j M_j} = \frac{x_i M_i}{\sum x_j M_j}$$

et inversement

$$x_i = \frac{m_i / M_i}{\sum m_j / M_j} = \frac{z_i / M_i}{\sum z_j / M_j}$$

La masse molaire du mélange vaut, elle

$$M = \frac{m}{n} = \sum x_i M_i = \frac{1}{\sum z_i / M_i}$$

5.2 Mélange idéal de gaz parfait

Considérons un mélange dans l'état (P, V, T) de q gaz parfaits sans interaction. Chaque gaz i dans le mélange, est présent à raison n_i de moles. Le mélange est idéal s'il se comporte comme un gaz parfait. Son équation d'état s'écrit alors :

$$PV = \sum_{i=1}^n n_i RT = nRT$$

5.3 Notion de pression partielle

Soit un mélange de gaz parfaits, On définit la pression partielle P_i du gaz i dans le mélange comme la pression qu'il exercerait sur les parois s'il était seul dans le volume V à la température T . Le gaz i étant parfait, on a :

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

or le mélange est idéal : $PV=nRT$, on en déduit :

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

$$P = \sum_{i=1}^q P_i$$

C'est la loi de Dalton : *La pression d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles des différents constituants.*

Exercice 6 :

On sort un bloc de plomb de masse $m_1 = 280g$ d'étude à la température $\theta_1 = 98^\circ C$. On le plonge tout de suite après dans un calorimètre de capacité thermique $\mu = 209 J/K$ contenant une masse $m_2 = 350g$ d'eau. L'ensemble est à la température initiale $\theta_2 = 16^\circ C$. On mesure la température d'équilibre thermique $\theta_e = 17.7^\circ C$.

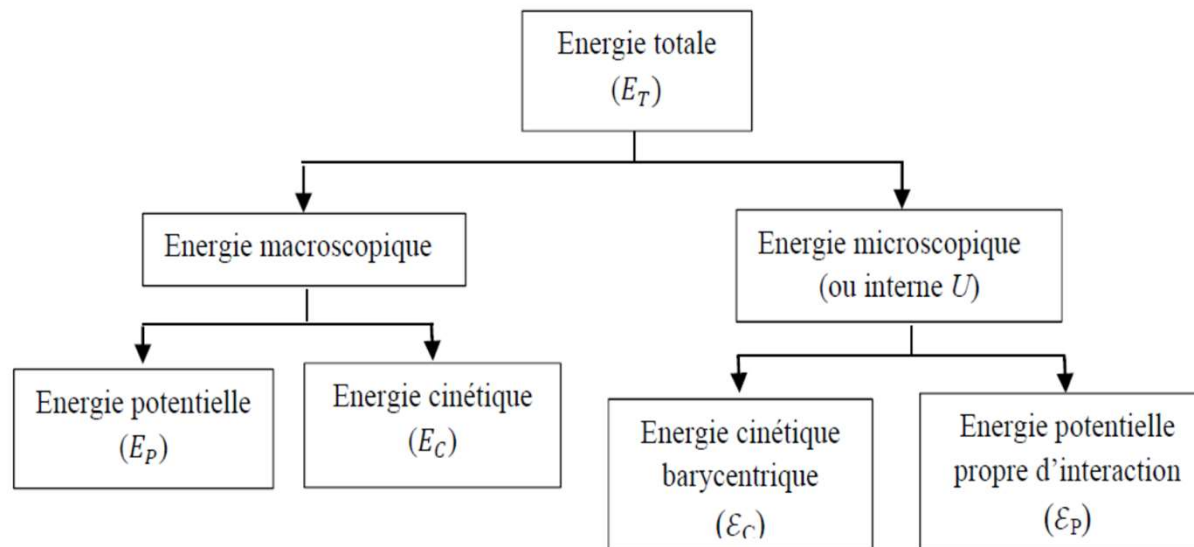
Déterminer la capacité thermique massique du plomb sachant que la chaleur massique de l'eau est $c_e = 4.185 kJ.kg^{-1}K^{-1}$.

Fin de séance 5

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:

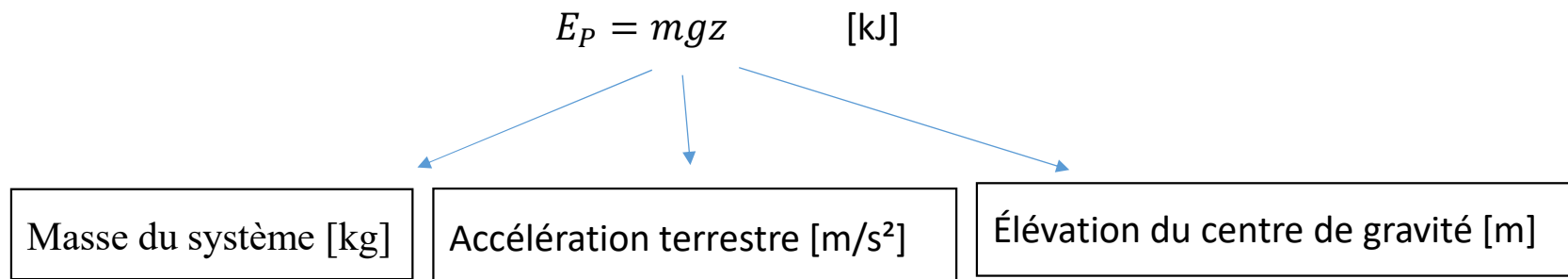


1. Energie macroscopique (ou externe):

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

Exemple : énergie potentielle et cinétique.

➤ l'énergie potentielle E_p est liée à l'élévation du système dans le champ gravitationnel



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

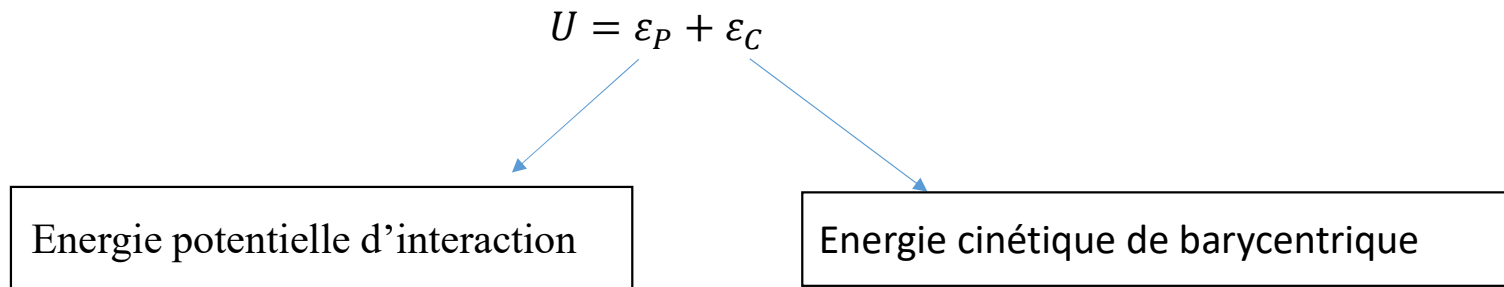
$$E_c = m c^2 / 2$$

The diagram illustrates the components of the kinetic energy formula $E_c = m c^2 / 2$. The formula is written at the top. A blue arrow points downwards from the variable c to the text '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.



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.

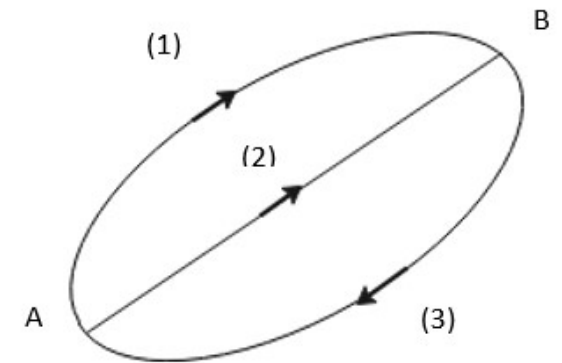
Soit maintenant un système qui évolue d'un état initial A vers un état final B.

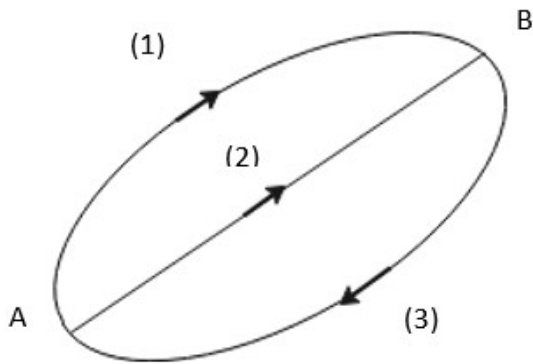
Considérons trois chemins possibles pour évoluer de A vers B.

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 $A \rightarrow B$.

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





On obtient ainsi :

$$\text{Cycle fermé 1-3 : } W_1 + Q_1 - W_3 - Q_3 = 0$$

$$\text{Cycle fermé 2-3 : } W_2 + Q_2 - W_3 - Q_3 = 0$$

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

Conclusion :

La somme $(W + Q)$ **ne dépend pas** du chemin suivi $\Rightarrow (W + Q)$ 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 :

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

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 :

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

3. Cas particuliers :

- Système isolé : il **n'y a pas d'énergie de travail ni de chaleur** avec le milieu extérieur
 $\Rightarrow W = Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{constante}$: 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** $\Rightarrow \Delta U = U_A - U_A = 0$
 $\Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$.
- Transformation isochore : **le volume est constant** $\Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_V$
- Transformation adiabatique : il **n'y pas d'échange de chaleur** avec le milieu extérieur \Rightarrow
 $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W_{ad}$

III. Applications du premier principe

Soit un système thermodynamique monophasé soumis aux seules 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 choisies.

Considérons une transformation quasistatique infinitésimale entre les états :

$$\text{Etat initial } (P, V, T) \rightarrow \rightarrow \rightarrow \text{Etat final } (P + dP, V + dV, T + dT)$$

- 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 : $\delta W = -P dV$

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

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 :

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

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 :

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

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

Avec $C_V = n C_{Vm} = m c_V$

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 :

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

On note:

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

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

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

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

On définit aussi :

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

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

Avec $C_P = n C_{Pm} = m c_P$

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

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

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 :

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

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 :

$$\begin{aligned}\delta Q &= C_V dT + l dV \\ \delta Q &= C_P dT + h dP \\ \delta Q &= \mu dV + \lambda dP\end{aligned}$$

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:

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

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

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

On en déduit :

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

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

Mais , aussi :

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

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

IV. Transformations monobares-Enthalpie H:

1. Définition :

La fonction enthalpie notée H est définie par :

$$H = U + PV$$

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 \Rightarrow La pression du système ne peut pas être définie:

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

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

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

$$\begin{aligned} 1^{\text{er}} \text{ principe : } U_B - U_A &= W_{AB} + Q_P = -P_B V_B + P_A V_A + Q_P \\ &\Rightarrow Q_P = (U_B + P_B V_B) - (U_A + P_A V_A) \end{aligned}$$

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:

$$Q_P = \Delta H$$

2. Propriétés de l'enthalpie :

Au cours d'un cycle de transformation quelconque : $\Delta H = 0$.

Lors d'une transformation élémentaire quasistatique :

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

$$dH = \delta Q + VdP \text{ or } \delta Q = C_p dT + h dP$$

$$dH = C_p dT + (V + h)dP$$

Ainsi,

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

Remarque:

$$\begin{aligned} \delta Q &= C_V dT + l dV \quad \text{et} \quad \delta Q = C_P dT + h dP \\ dU &= \delta W + \delta Q = C_V dT + (l - P)dV \\ dH &= \delta W + \delta Q + VdP + PdV = C_P dT + (V + h)dP \end{aligned}$$

On constate que :

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

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

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 : $\Delta H_{AB} = C_P dT$

Exercice 6

Une mole de gaz reçoit, au cours d'une transformation élémentaire réversible, une quantité de chaleur δQ qui peut s'exprimer de trois façons différentes, suivant le choix des variables (pression P, volume V, température T) : $\delta Q = c_v dT + l dV$; $\delta Q = c_p dT + h dP$ ou $\delta Q = \lambda dP + \mu dV$

Exprimer les coefficients calorimétriques l, h, μ, λ en fonction des capacités calorifiques molaires c_v et c_p et des dérivées partielles $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$.

Fin de séance 6

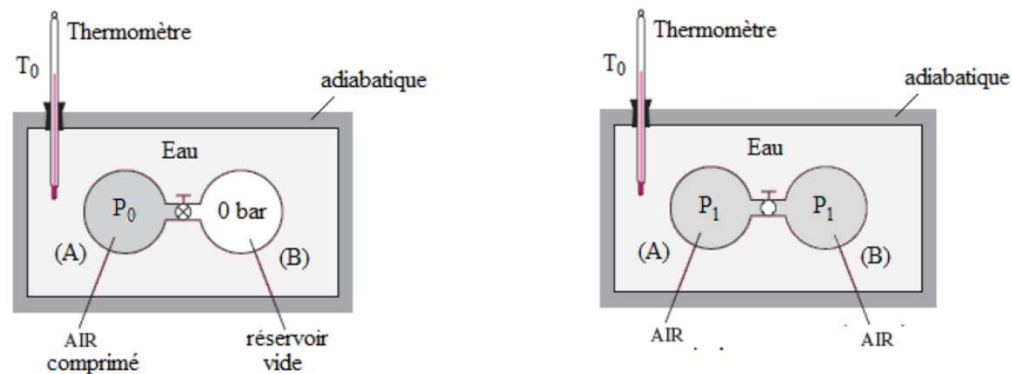
V. Applications aux gaz parfaits

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 ($P = 0$ bar). Lorsqu'il ouvre le robinet, l'air passe dans (B) et se détend : la pression de l'air a diminuée ($P_1 < P_0$) 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 $\Rightarrow W = 0$ et $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

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 $(T_0 = T_1, V_0 \neq V_1)$

$$U = U(T)$$

1^{er} 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 :

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

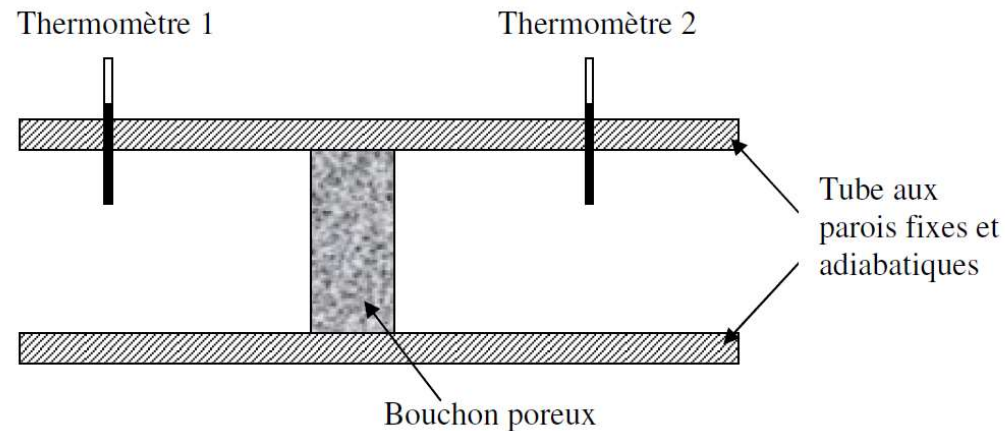
$$dU = C_V dT = n C_{Vm} dT = m c_V dT$$

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

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

Or, au cours de cette détente $T = \text{Cte} \Rightarrow H = H(T)$

2^{ème} 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 :

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

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

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

Soit :

$$dH = C_p dT$$

Exercice 7

Au cours d'une transformation élémentaire réversible, une mole de gaz parfait passe de l'état (P, V, T) à l'état $(P + dP, V + dV, T + dT)$.

1- Rappeler les deux lois de Joule.

2- Montrer que la quantité de chaleur élémentaire mise en jeu, peut s'écrire :

$$\delta Q = C_v dT + PdV .$$

c. Conséquences:

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

1^{er} Loi de Joule : $U = U(T)$

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

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

\Rightarrow pour un gaz parfait :

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

2^{ème} Loi de Joule : $H = H(T)$

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

⇒ pour un gaz parfait :

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

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

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

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

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

$$H = U + PV \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \Rightarrow C_P = C_V + nR$$

D'où : **La relation de Mayer**

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

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 :

$$C_P - C_V = nR \implies m c_p - m c_V = \frac{m}{M} R \implies c_p - c_V = \frac{R}{M} = r \quad \text{or } M = \frac{m}{n}$$

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 : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = \frac{c_p}{c_V}$ **rapport des capacités thermiques**

Ainsi :

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

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):

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

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 $h = -V$

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

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

$$\Rightarrow C_V dT + P dV = 0 \Rightarrow \frac{C_V}{C_p} V dP + P dV = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\gamma} V dP + P dV = 0 \quad \text{où : } \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$$

Il vient donc : $\frac{1}{\gamma} V dP + P dV = V dP + \gamma P dV = 0 \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$

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

$$\ln P + \gamma \ln V = Cte \Rightarrow \ln(P V^\gamma) = Cte$$

Soit finalement

$$P V^\gamma = Cte$$

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,

$$PV = nRT \Rightarrow$$

$$P V^\gamma = Cte ; P^{1-\gamma} T^\gamma = Cte ; T V^{\gamma-1} = Cte$$

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 $\Rightarrow V^{\gamma-1} \nearrow (\gamma > 0)$ or : $T V^{\gamma-1} = Cte \Rightarrow T \searrow$

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

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).

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

Par définition : $Q=0$

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

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

$$W = \int_1^2 -A \frac{dV}{V^\gamma} = -A \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} \Rightarrow W = \frac{A}{\gamma-1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \text{ où } A = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$W = \frac{AV_2^{\gamma-1} - AV_1^{\gamma-1}}{\gamma-1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1}$$

Soit finalement :

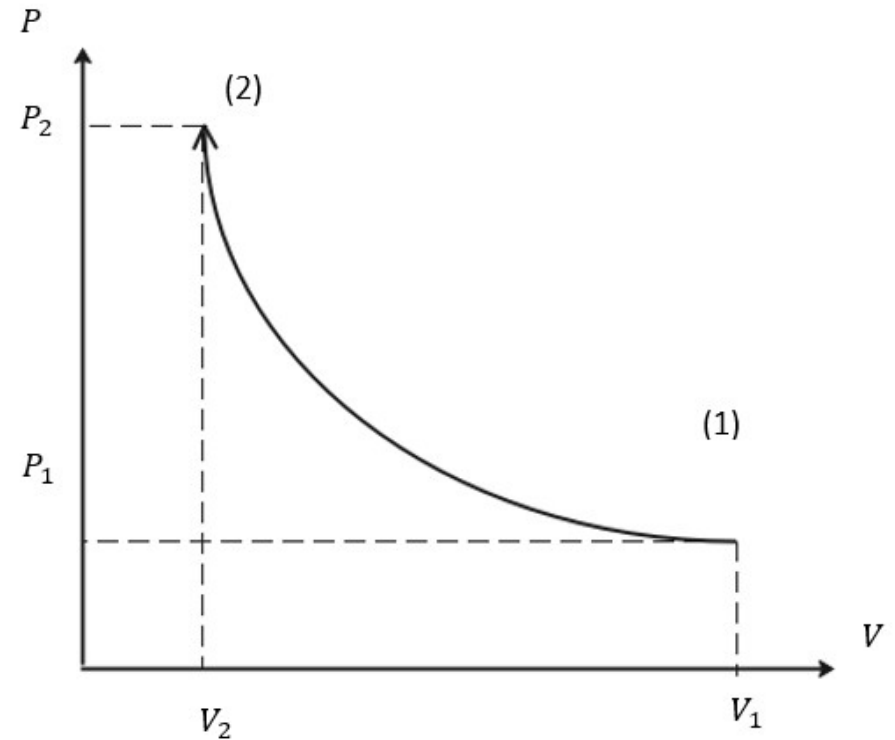
$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1)$$

Représentation graphique :

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

$$P V^\gamma = Cte \Rightarrow P = \frac{Cte}{V^\gamma}$$

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



En effet,

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

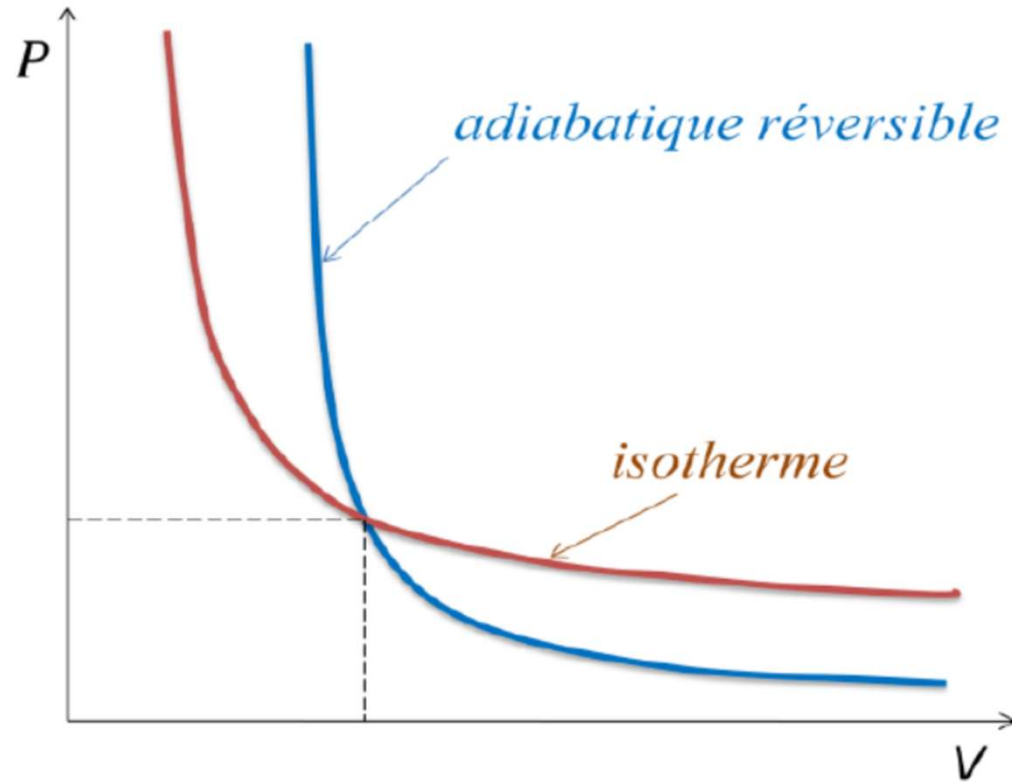
$$\text{pour une adiabatique } PV^\gamma = Cte \Rightarrow \gamma PdV + V dP = 0 \Rightarrow \left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{adiabatique}} = -\gamma \frac{P}{V}$$

On remarque que:

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

$$\left|\frac{dP}{dV}\right|_{\text{adia}} > \left|\frac{dP}{dV}\right|_{\text{isoth}}$$

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



Conclusion :

Au point d'intersection d'une isotherme et d'une adiabatique réversible, la pente de l'adiabatique réversible est, en valeur absolue, *supérieure* à celle de l'isotherme.

L'adiabatique réversible *passse en dessous* de l'isotherme après le point d'intersection.

EXERCICE 8

1°) - n moles d'un *gaz parfait*, contenues dans un récipient muni d'un piston mobile, occupent un volume V_1 à la température T_1 et sous la pression P_1 , subissent une transformation qui les fait passer de l'état initial à un état final. On demande :

- Equation de la transformation
- Travail échangé
- Chaleur échangée

dans chacun des cas suivants :

- Une *isochore*
- Une *isobare*
- Une *isotherme*
- Une *adiabatique réversible*

Fin de séance 7

Chapitre 4 : Deuxième principe de la thermodynamique : Entropie

I. Insuffisance du 1^{er} principe.

Le premier principe qui énonce la conservation de l'énergie permet de faire un bilan d'énergie des systèmes, sans imposer des 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 où 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 "2^{ème} 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,

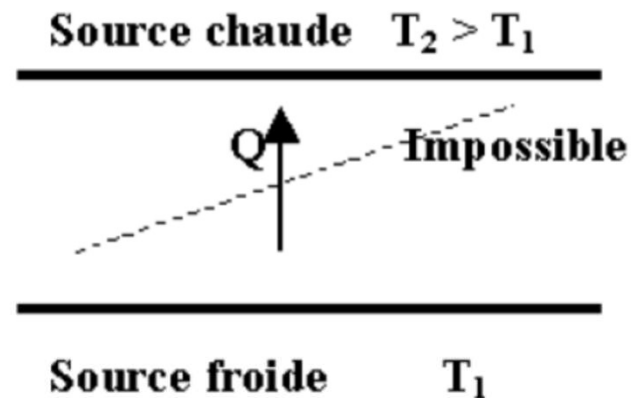
Enoncé de Clausius (1850):

“ La chaleur ne passe pas spontanément d’un corps froid à un corps chaud ”.

Enoncé de William Thomson (Kelvin) (1852):

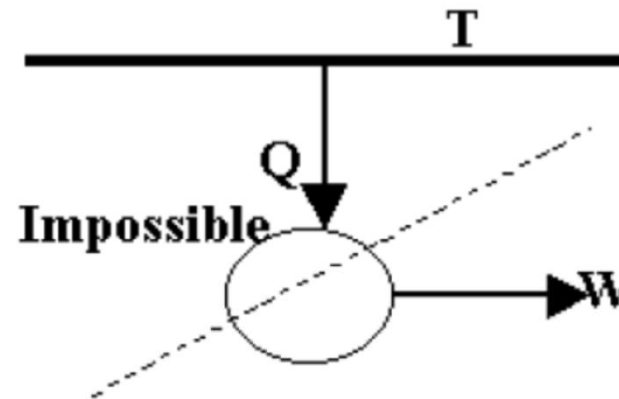
“Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d’un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur”.

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.



Processus de transfert de chaleur impossible

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).



Production de travail impossible

Il faut donc introduire un deuxième principe dit aussi **principe d'évolution**, déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes.

Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite **entropie S** qui décrit le comportement des systèmes par la maximalisation de leur entropie:

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

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: $F \cdot dl$, $- p \, dv$, $V \, dq$, $hg \, dm$, ...):

- 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.

- L'unité de l'entropie est : $[S] = J/K$

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'écrit:

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

$\Delta S_e = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$: 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 :

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

$\Delta S = 0$: 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 compensé par une entropie d'échange de sorte que la somme totale est nulle.

Énoncé de Kelvin :

" 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 ".

Démonstration :

Le bilan énergétique (1er principe) s'écrit :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \text{car la transformation est cyclique. Donc } W = -Q$$

Le bilan entropique (2ème principe) s'écrit :

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i = 0 \quad \text{car la transformation est cyclique}$$

Or $\Delta S_i \geq 0$ et $\Delta S_e = \frac{Q}{T} < 0$ puisque $T > 0$ alors $Q < 0$ et $W > 0$

Énoncé de Clausius :

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

Démonstration :

Soit un système S isolé constitué de 2 systèmes: un corps chaud, Cc (à la temp° Tc) et un corps froid Cf (à la temp° Tf) mis en contact.

Le bilan énergétique (1er principe) s'écrit :

$$dU = \delta Q = 0 \quad \text{car le système est isolé} \quad \text{donc} \quad \delta Q_c + \delta Q_f = 0 \quad \text{alors} \quad \delta Q_c = -\delta Q_f$$

Le bilan entropique (2ème principe) s'écrit :

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

$$\Delta S_e = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ car le système est isolé alors } \Delta S = \Delta S_i > 0$$

Alors
$$\Delta S = \Delta S_{ic} + \Delta S_{if} = \frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} > 0$$

alors
$$\frac{\delta Q_c}{T_c} - \frac{\delta Q_c}{T_f} > 0 \text{ donc } \delta Q_c \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right) > 0$$

Finalemment $\delta Q_c < 0$ et $\delta Q_f > 0$ car $T_c > T_f$

Conclusion: le corps le plus chaud cède de la chaleur au corps le plus froid.

4. 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 :

$$S = C_{Pm} \ln T - R \ln P + S_0$$

$$S = C_{Vm} \ln T + R \ln V + S'_0$$

Applications:

1. *Détente isotherme réversible d'un mole de gaz parfait :*

$\Delta U = 0$ car la transformation isotherme réversible alors $W = -Q$

Alors $Q = \int P dV$ alors $Q = R T \ln \frac{V_2}{V_1}$

Alors $\Delta S_e = R \ln \frac{V_2}{V_1}$

Conclusion : $\Delta S = \Delta S_e$ et $\Delta S_i = 0$ l'entropie créée est nulle

2. Détente de Joule - Gay Lussac :

Montrons que cette détente est une détente (transformation) irréversible :

- Bilan énergétique (1er principe)

$$\Delta U = 0 \quad \text{car la transformation isotherme alors } W = -Q$$

- Bilan entropique (2nd principe) :

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

La détente se fait à température constante, et : $\Delta S_e = 0$ (Puisque les parois des récipients sont adiabatiques).

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{or, } T_2 = T_1 \Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta S_i > 0 \quad \text{car } V_2 > V_1$$

Conclusion :

Le second principe nous montre que la détente de Joule - Gay Lussac est une transformation irréversible.

Conclusion : 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.

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

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:

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

6. 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:

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

Le premier principe s'écrit :

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

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:

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

7. 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.

8, 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.

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 (S_i) liée à cette transformation.

On donne $C_p(\text{eau}) = 1 \text{ cal/g}$.

Application :

1. a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.
b) Calculer l'entropie créée.
2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K. On donne $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Fin de séance 8

Chapitre 5 : Machines thermiques

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 :

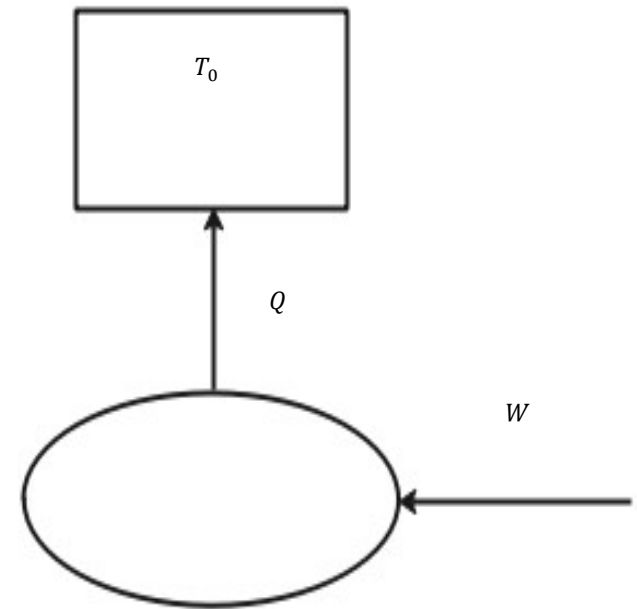
Le 2^{ème} principe dit qu'un système subissant un cycle de transformations monothermes (c'est à dire en étant en contact avec une seule source de chaleur) ne peut pas fournir du travail au milieu extérieur; il ne peut qu'en recevoir.

$$\Rightarrow W \geq 0 \text{ et } Q \leq 0 \text{ avec } W + Q = 0$$

Si le cycle de transformations est réversible, dans la transformation inverse on aurait :

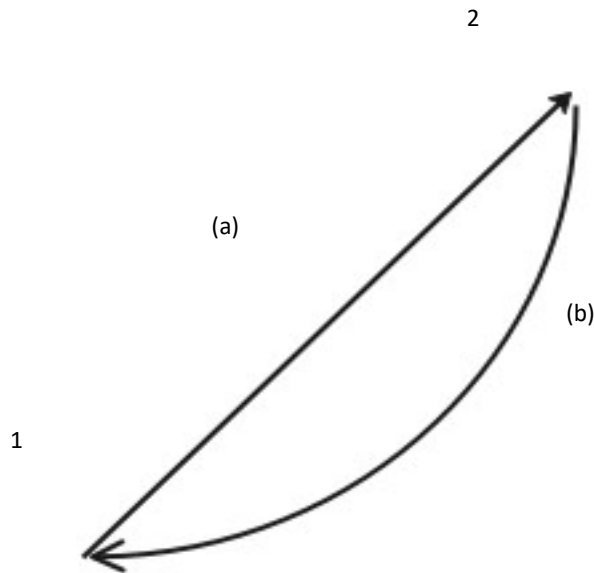
$$W' \geq 0 \text{ et } Q' \leq 0 \text{ avec } W' + Q' = 0$$

$$\text{Mais } W = -W' \text{ et } Q = -Q' \Rightarrow W = Q = 0$$



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)→(1) existe (chemin(b)). Le système a donc subi un cycle monotherme.



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

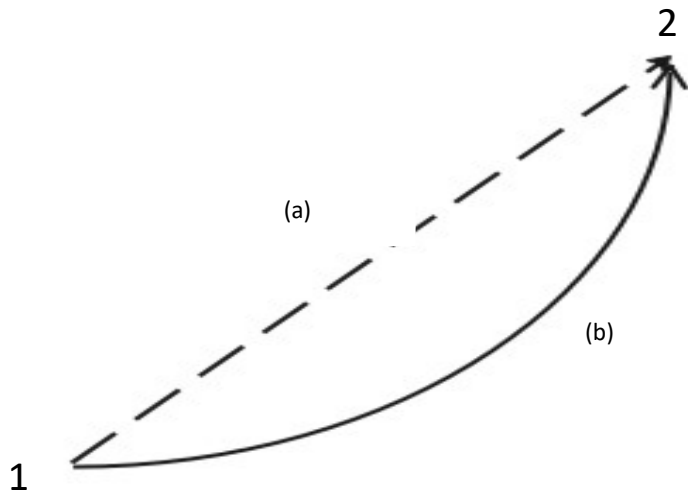
Or $Q_1^2 = -Q_2^1$ et $W_1^2 = -W_2^1$

$$\Rightarrow W_1^2(a) - W_1^2(b) = 0 ; \quad Q_1^2(a) - Q_1^2(b) = 0$$

$$\Rightarrow W_1^2(a) = W_1^2(b) ; \quad Q_1^2(a) = Q_1^2(b)$$

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) \rightarrow (2) par le chemin (a) est irréversible,

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

On a :

$$W_2^1(b) = -W_1^2(b) \quad \text{et} \quad Q_2^1(b) = -Q_1^2(b)$$

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

$$\text{Donc : } W_1^2(a) > W_1^2(b)$$

$$\text{pour : } Q = Q_1^2(a) + Q_2^1(b) = Q_1^2(a) - Q_1^2(b) < 0$$

$$\text{Donc : } Q_1^2(a) < Q_1^2(b)$$

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

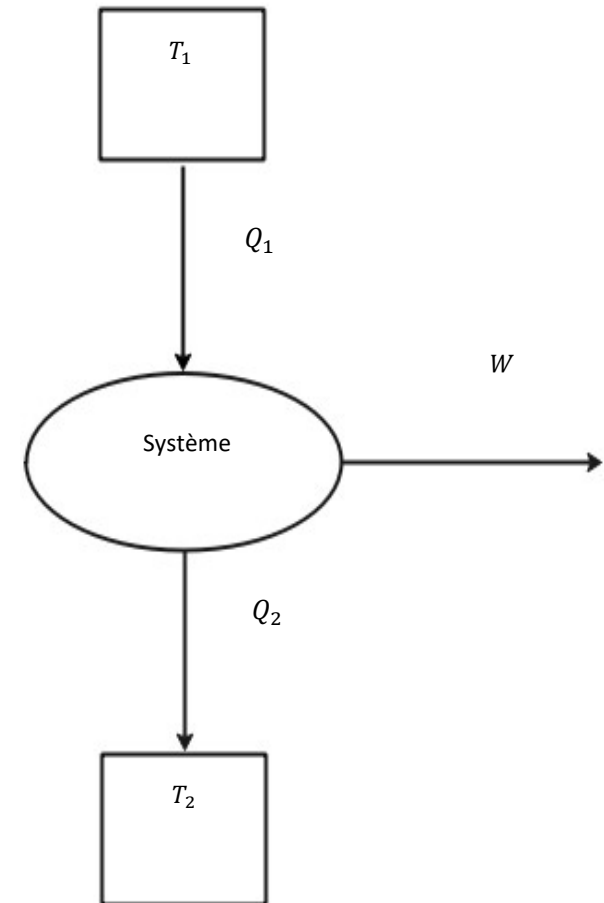
une source froide de température $T_2 < T_1$.

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**

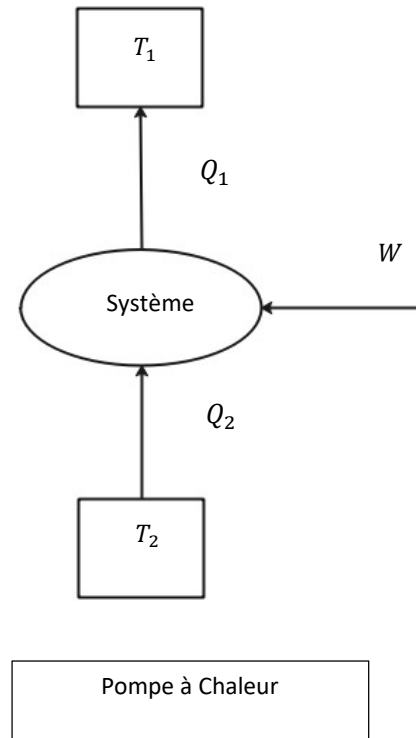
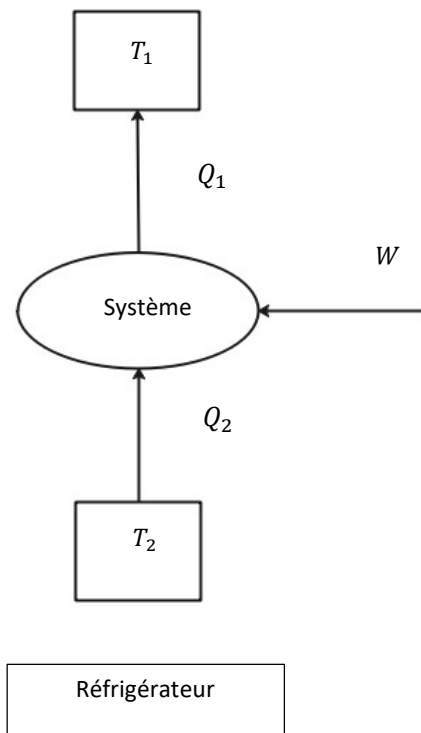
a. Moteurs thermiques:

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,



- 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

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

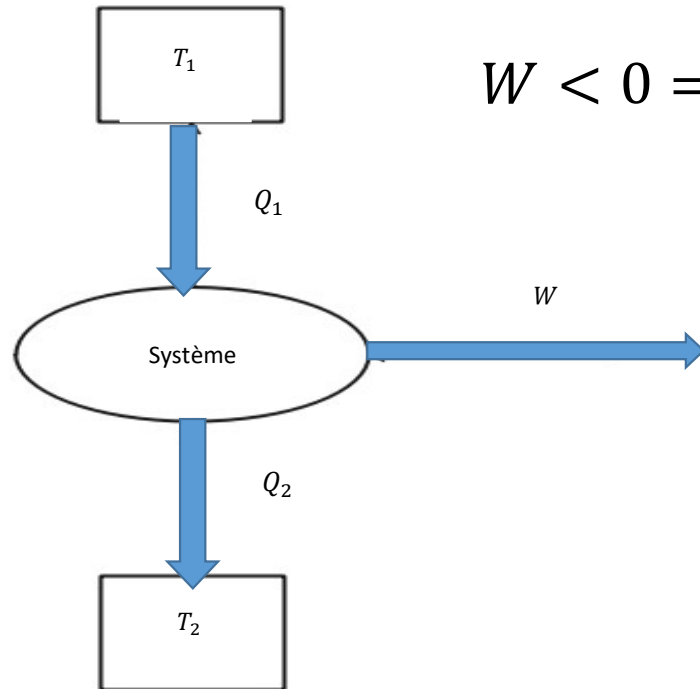
1. $Q_1 > 0$ et $Q_2 > 0$

- 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.

2. $Q_1 < 0$ et $Q_2 > 0$ avec $Q_2 > |Q_1|$

- Dans le 2^{ème} 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:



$$W < 0 \Rightarrow Q_1 > 0 \text{ et } Q_2 < 0 \text{ avec } Q_1 > |Q_2|$$

2^{ème} cas : $W > 0$ (machine frigorifique)

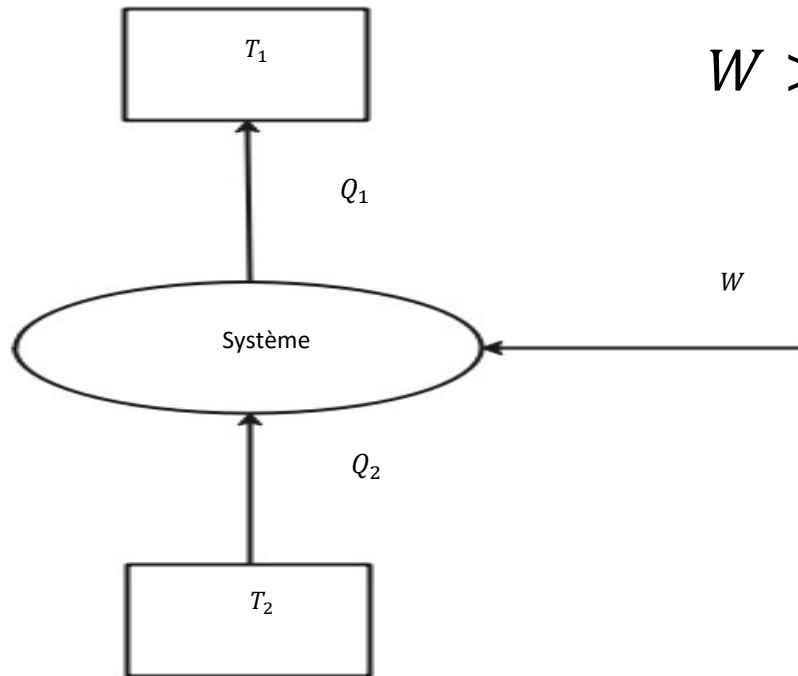
$W = -(Q_1 + Q_2) \Rightarrow W > 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 < 0$, Trois cas sont alors possibles.

- $Q_1 < 0$ et $Q_2 < 0$
- $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$ avec $Q_1 < |Q_2|$
- $Q_1 < 0$ et $Q_2 > 0$ 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^{ème} cas, on constate que toute 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 :



$$W > 0 \Rightarrow Q_1 < 0 \text{ et } Q_2 > 0 \text{ avec } Q_2 < |Q_1|$$

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 2^{ème} 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 e défini de manière différente selon l'utilisation de la machine en réfrigérateur ou en pompe à chaleur. Ainsi,

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

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 :

$$e = \frac{Q_2}{W}$$

Pompe à chaleur :

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

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

Exemple des Cycles thermodynamiques:

Les machines thermodynamiques fonctionnent avec plusieurs transformations successives formant ainsi un cycle.

Dans la pratique, ces transformations ne sont pas réversibles, alors on remplace ces processus irréversibles par des transformations réversibles plus facilement calculables, d'où on obtient des machines idéales.

Il existe plusieurs cycles thermodynamiques :

V. Cycle de Carnot-théorème de Carnot

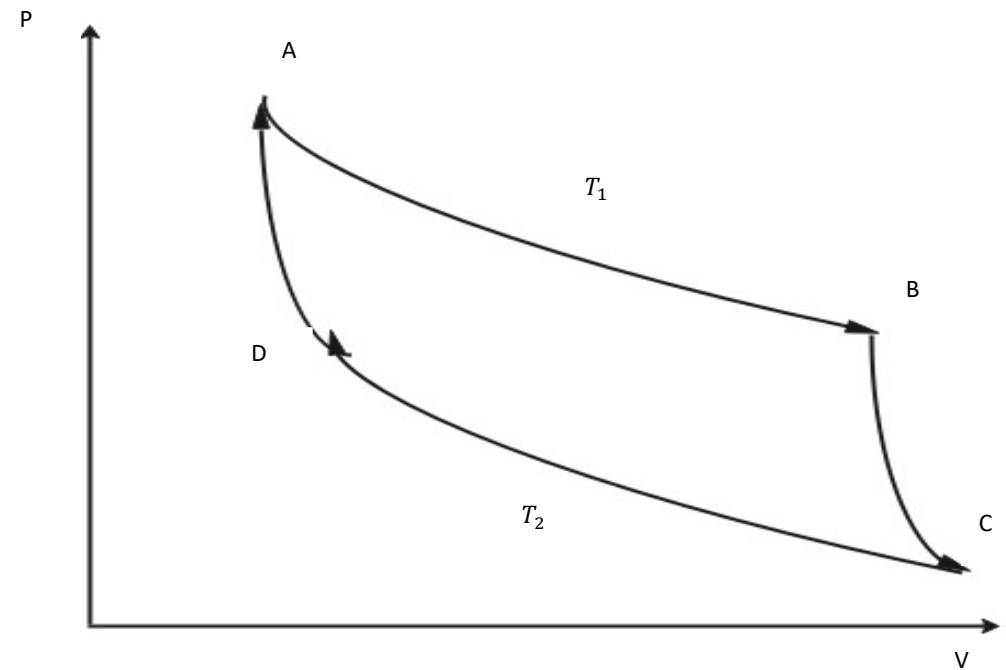
1. Cycle de Carnot:

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 1^{er} 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,

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

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

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

Soit finalement :

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

Appelé égalité de Clausius

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

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

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

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

Pour un réfrigérateur :

$$e = \frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}} \Rightarrow$$

$$e = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Pour une pompe à chaleur :

$$e = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}} \Rightarrow$$

$$e = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

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:

$$\eta_M \leq \eta_R$$

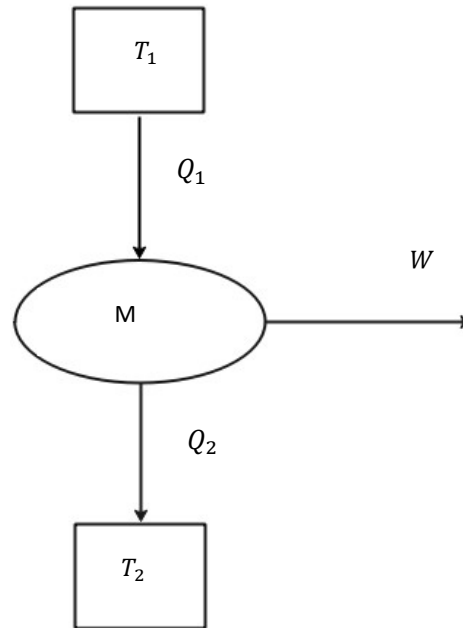
Si le cycle est récepteur

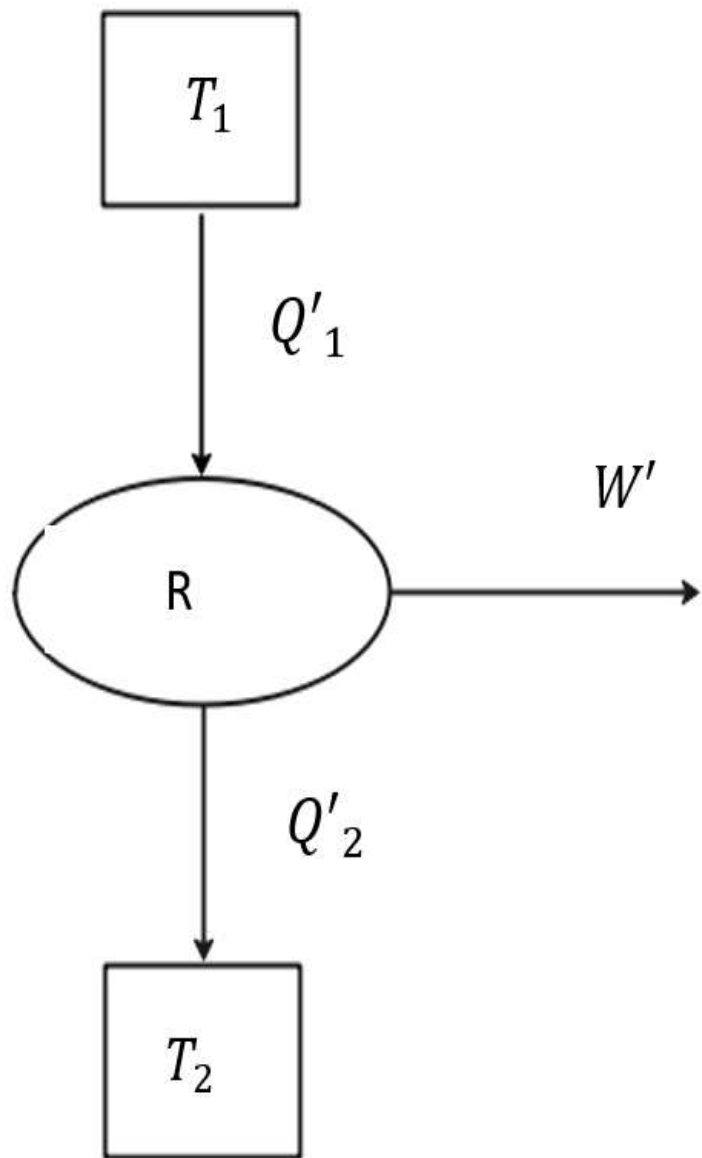
$$e_M \leq e_R$$

“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”.

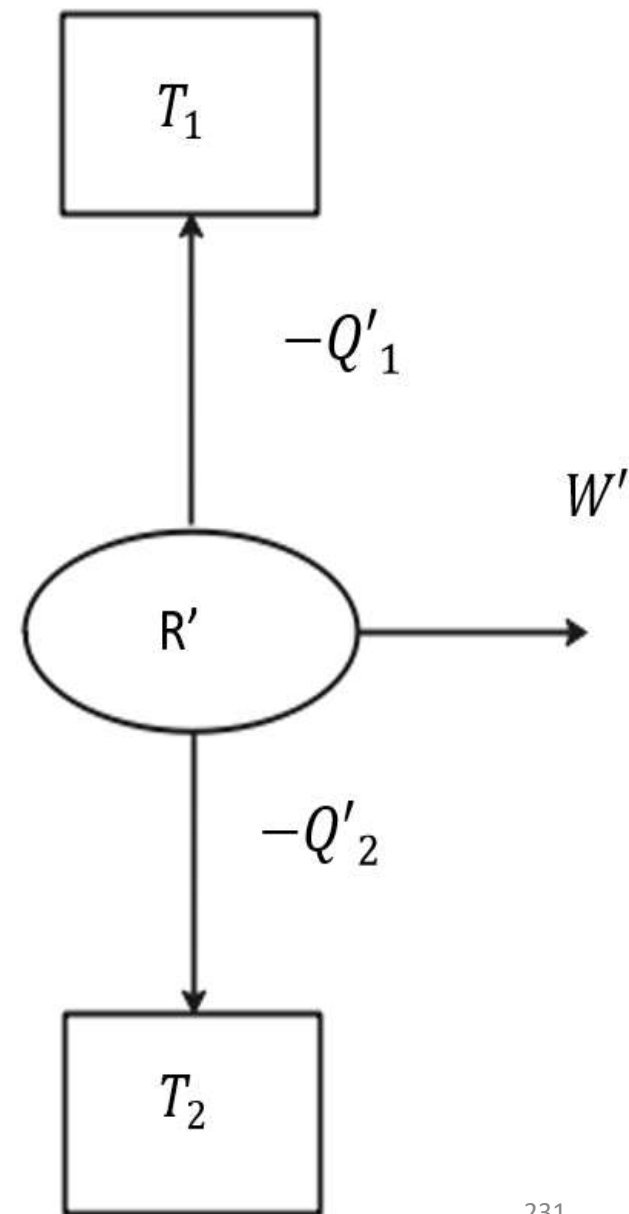
3. Rendement d'une machine irréversible :

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.





\Rightarrow 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^{ème} Principe $\Rightarrow Q_{totale} < 0 \Rightarrow Q_1 - Q'_1 < 0 \Rightarrow Q_1 < Q'_1$.

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

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

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 :

$$e_M \leq e_R$$

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

$$\eta_R = 1 - \left| \frac{Q_2}{Q_1} \right| = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow$$

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

Egalité de Clausius

Pour une machine irréversible, on trouve la relation suivante:

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

$$\frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}, (Q_1 > 0) \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} < -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow$$

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

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** C_1, C_2, \dots, C_n de températures respectives T_1, T_2, \dots, T_n . A la fin du cycle il a échangé Q_1, Q_2, \dots, Q_n et un travail W .

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

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

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

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

Cas d'un nombre infini de sources de chaleur

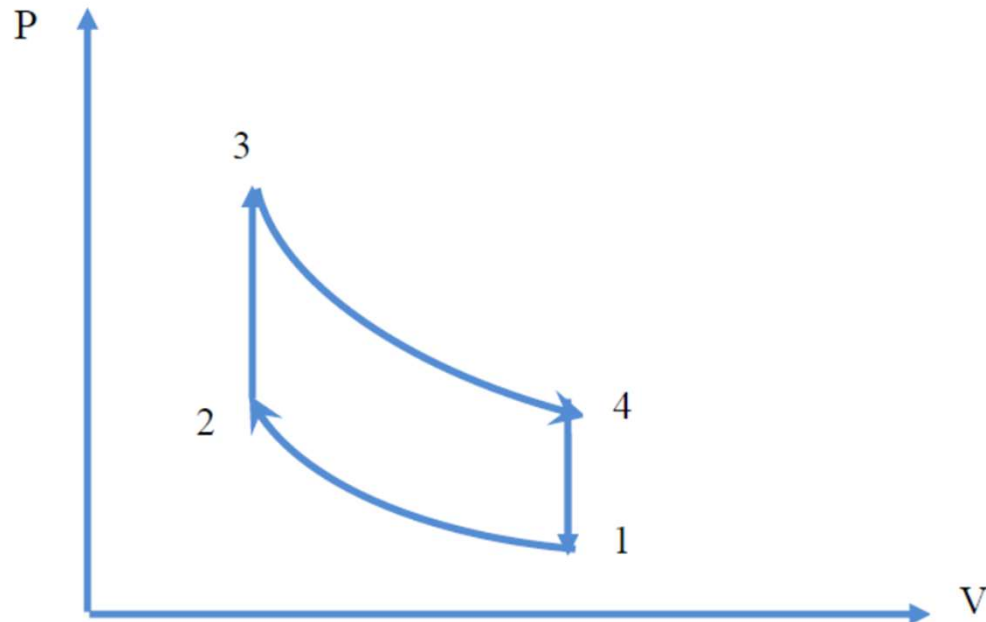
On peut étendre les formules précédentes au cas d'un nombre infini en utilisant des intégrales à la place des sommes discrètes :

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.



Cycle théorique de Beau Rochas

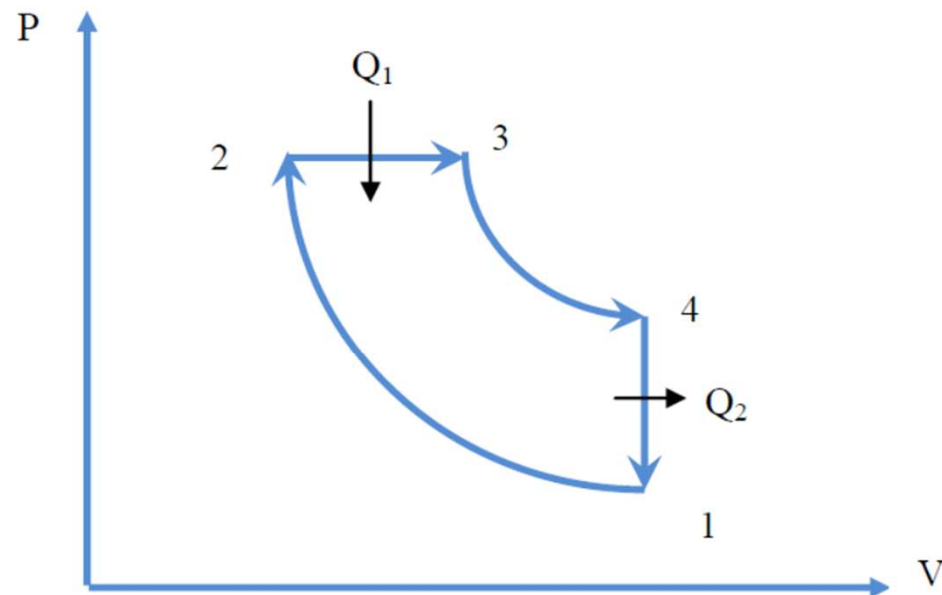
Le cycle théorique est composé des transformations suivantes :

- $1 \rightarrow 2$: compression adiabatique du mélange (air-carburant). Le rapport de compression (V_1/V_2) est entre 4 et 10.
- $2 \rightarrow 3$: Combustion (apport de chaleur) isochore.
- $3 \rightarrow 4$: détente adiabatique.
- $4 \rightarrow 1$: 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 :



Cycle de moteur de Diésel

- 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.

Exercice

Au cours d'un cycle, une machine thermique échange :

- Une quantité de chaleur Q_2 avec une source chaude à la température $T_2 = 600 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Une quantité de chaleur Q_1 avec une source froide à la température T_1
- Un travail W avec le milieu extérieur.

Les cycles suivants sont -ils possibles ?

- $Q_1 = -60\text{kJ}$; $Q_2 = -150\text{kJ}$; $W = -210\text{kJ}$; $T_2 = 1200\text{K}$; $T_1 = 300\text{K}$
- $Q_1 = -60\text{kJ}$; $Q_2 = 150\text{kJ}$; $W = -90\text{kJ}$; $T_2 = 650\text{K}$; $T_1 = 300\text{K}$
- $Q_1 = 150\text{kJ}$; $Q_2 = -180\text{kJ}$; $W = 30\text{kJ}$; $T_2 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_1 = -20 \text{ }^\circ\text{C}$

2. Une pompe à chaleur fonctionnant entre $T_1 = -5 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_2 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ peut -elle avoir un coefficient d'efficacité $\eta = 15$?

Fin de cours