

CHAPITRE 1 : QUELQUES ELEMENTS MATHÉMATIQUES INDISPENSABLES

I- DERIVÉES ET DIFFÉRENTIELLE D'UNE FONCTION

1-1 FONCTION A UNE SEULE VARIABLE $f(x)$

1.1.1 Dérivée première d'une fonction $f(x)$

On appelle **dérivée** d'une fonction par rapport à la variable x :

$$f'(x) = \frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

1.1.2 Dérivée seconde d'une fonction $f(x)$

La dérivée seconde de la fonction $f(x)$ par rapport à la variable x est

$$f''(x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{df}{dx} \right) = \frac{d^2 f}{dx^2}$$

1.1.3 Différentielle d'une fonction $f(x)$

En physique, nous appelons **différentielle** d'une fonction $f(x)$ sans préciser l'expression :

$$df = f'(x) dx$$

1.2 FONCTION A DEUX VARIABLES $f(x, y)$

1.2.1 Dérivées premières partielles d'une fonction $f(x, y)$

On appelle la dérivée partielle première de la fonction $f(x, y)$ par rapport à la variable x , la limite si elle existe :

$$f'_x(x, y) = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$$

On appelle la dérivée partielle première de la fonction $f(x, y)$ par rapport à la variable y , la limite si elle existe :

$$f'_y(x, y) = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}$$

1.2.2 Dérivées secondes d'une fonction $f(x, y)$

Les dérivées partielles $\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y$ et $\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x$ sont à leur tour fonction de x et y , elles peuvent être

dérivables partiellement par rapport à x et y et on a :

$$\bullet f''_{xx}(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2}$$

$$\bullet f''_{yy}(x, y) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y^2}$$

$$\bullet f''_{xy}(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}$$

$$\bullet f''_{yx}(x, y) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}$$

Remarque

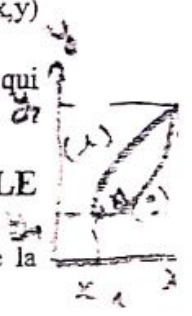
Pour toute fonction $f(x, y)$ cette relation est toujours vérifiée :

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}$$

$$\left(\frac{\partial A(x,y)}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial B(x,y)}{\partial x}\right)_y$$

n'est pas une différentielle totale exacte, mais représente une forme différentielle d'une fonction $f(x,y)$ que l'on désigne par δf .

Un exemple d'une telle différentielle en physique est fourni par le travail élémentaire δW d'une force qui ne dérive pas d'une énergie potentielle ou par exemple de la chaleur élémentaire δQ .



IV-INTERET PHYSIQUE DE LA NOTION DE LA DIFFERENTIELLE TOTALE EXACTE

Considérons une grandeur physique f dépendant de deux variables d'état x et y . L'intégration de la différentielle totale df , entre deux états $A(x_1, y_1)$ et $B(x_2, y_2)$, conduit à :

$$\Delta f = \int_A^B df(x,y) = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) = f(B) - f(A) \quad \forall \text{ le chemin}$$

par contre on a une forme exacte $\Rightarrow \Delta f = f(B) - f(A)$

On en déduit la propriété suivante : L'intégration d'une différentielle totale exacte df , entre un état initial A et un état final B , ne dépend pas du chemin suivi. La variation $\Delta f = f(B) - f(A)$, le long du chemin suivi, ne dépend donc que de l'état initial A et de l'état final B : La grandeur f représente une fonction d'état du système.

Exemple : L'énergie interne U , l'enthalpie H sont des fonctions d'état.

En revanche, l'intégration de la forme différentielle non totale exacte δf dépend du chemin suivi entre les états A et B , et la grandeur f n'est pas donc une fonction d'état

Exemple : La chaleur et le travail ne sont pas des fonctions d'état (en revanche, leur somme l'est)

$$drc = \left(\frac{\partial rc}{\partial sg}\right)_g \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g dx + \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x dg \right] + \left(\frac{\partial rc}{\partial g}\right)_y dy$$

$$= \left(\frac{\partial rc}{\partial y}\right)_g \left(\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g dx + \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x dg \right) + \left(\frac{\partial rc}{\partial g}\right)_y dy$$

$$drc = \underbrace{\left[\left(\frac{\partial rc}{\partial y}\right)_g \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x + \left(\frac{\partial rc}{\partial g}\right)_y \right]}_{=0} dg + \underbrace{\left(\frac{\partial rc}{\partial g}\right)_g \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g}_{=-1} dx$$

CHAPITRE II : TERMINOLOGIE ET QUELQUES DEFINITIONS

I – DEFINITIONS DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines thermiques déjà construites, la relation entre les phénomènes thermiques et les phénomènes dynamiques d'où son nom

- Dans un sens étymologique la thermodynamique est l'étude des rapports entre les phénomènes thermiques et mécaniques

• D'un autre sens plus large la thermodynamique est l'étude des modifications des corps

Il existe deux catégories de la thermodynamique :

- La thermodynamique classique ou phénoménologique : Elle est essentiellement macroscopique et repose sur la mesure d'un petit nombre de grandeurs (pression, volume, température) qui caractérise le corps à l'étude

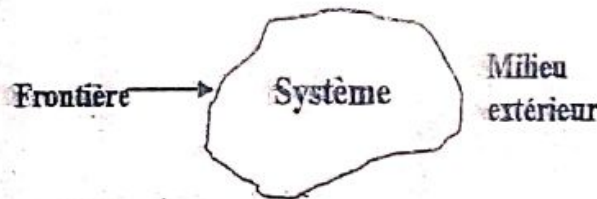
- La Thermodynamique statistique : Elle se base sur une description microscopique de la matière et des phénomènes et fait intervenir les constituants de la matière : molécules, atomes, noyaux, électrons etc.., ainsi que les lois fondamentales de la mécanique qui régissent les mouvements de ces particules.

II -LE SYSTEME

On appelle système l'ensemble des corps à l'étude.

Le système est situé à l'intérieur d'une surface fermée qui en marque les frontières. Tous les corps extérieurs au système en fait tout le reste de l'univers constitue le milieu extérieur.

Le système est une partie de l'univers à laquelle on porte de l'intérêt. Le reste de l'univers est appelé « milieu extérieur ».



II-1 SYSTEMES OUVERTS, FERMES OU ISOLÉS

Un système peut être ouvert, fermé ou isolé :

- Un système est dit **ouvert** s'il y a possibilité d'échanger de la matière avec le milieu extérieur
- Un système est dit **fermé** ou **chimiquement isolé** s'il n'y a pas possibilité d'échanger de la matière avec le milieu extérieur
- Un système est dit **isolé thermiquement** s'il n'y a pas de possibilité d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Un système est dit **isolé** si il n'y a pas possibilité d'échanger ni de l'énergie ni de la matière avec le milieu extérieur.

Systeme	Echange Matière	Echange Energie
isolé	non	non
fermé	non	oui
ouvert	oui	oui

III-EQUILIBRE THERMIQUE

III.1 PAROIS ADIABATIQUES ET PAROIS DIATHERMANES:

- Les parois d'une enceinte sont dites **diathermanes** quand elles permettent les échanges de chaleur avec le milieu extérieur.
- Les parois d'une enceinte sont dites **adiabatiques** quand elles ne permettent pas d'échanger de la chaleur avec le milieu extérieur.

1.2.3 Différentielle d'une fonction $f(x, y)$

La différentielle de la fonction $f(x, y)$ est par définition :

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

1.3 FONCTION A TROIS VARIABLES $f(x, y, z)$

1.3.1 Dérivées partielles premières d'une fonction $f(x, y, z)$

• Si l'on a maintient y et z constantes par exemple, la fonction $f(x, y, z)$ ne dépend plus que de la seule variable x . Dans ces conditions, la dérivée de $f(x, y, z)$ par rapport à x est appelée dérivée partielle, et on la

note par : $\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z}$

• Si l'on a maintient x et z constantes par exemple, la fonction $f(x, y, z)$ ne dépend plus que de la seule variable y . Dans ces conditions, la dérivée de $f(x, y, z)$ par rapport à y est appelée dérivée partielle, et on la

note par : $\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z}$

• Si l'on a maintient x et y constantes par exemple, la fonction $f(x, y, z)$ ne dépend plus que de la seule variable z . Dans ces conditions, la dérivée de $f(x, y, z)$ par rapport à z est appelée dérivée partielle, et on la note

par : $\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \right)_{x, y}$

1.3.2 Dérivées secondes d'une fonction $f(x, y, z)$

Les dérivées partielles $\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z}$, $\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z}$ et $\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \right)_{x, y}$ sont à leur tour

fonctions de x, y et z , elles peuvent être dérivables partiellement par rapport à x, y et z et on a :

$$\bullet f''_{xx}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial x^2}$$

$$\bullet f''_{yy}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial y^2}$$

$$\bullet f''_{zz}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial z^2}$$

$$\bullet f''_{xy}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial x \partial y}$$

$$\bullet f''_{yx}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial y \partial x}$$

$$f''_{yz}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial y \partial z}$$

$$\bullet f''_{zy}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial z \partial y}$$

$$\bullet f''_{zx}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial x \partial z}$$

$$\bullet f''_{xz}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial z \partial x}$$

Remarque

والتساوي

3

$$\frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial y \partial x}$$

$$\frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial y \partial z}$$

$$\frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 f(x, y, z)}{\partial z \partial x}$$

1.3.3 Différentielle d'une fonction $f(x, y, z)$

La différentielle de la fonction $f(x, y, z)$ s'écrit :

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

II- RELATION ENTRE LES DERIVEES PARTIELLES DANS LE CAS OU $f(x, y, z) = 0$

Supposons 3 variables x, y, z reliées par $f(x, y, z) = 0$, ($f(P, V, T) = PV - nRT = 0$ pour le gaz parfait par exemple). Chacune de ces variables peut être considérée comme une fonction des deux autres :

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

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

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

Ce qui donne en éliminant dy dans l'expression de dx :

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

Il en résulte en identifiant :

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

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

Nous pouvons aussi obtenir, par permutation circulaire, d'autres relations analogues.

III- DIFFERENTIELLE TOTALE EXACTE *df et forme différentielle δf*

$A(x, y)dx + B(x, y)dy$ est une différentielle totale exacte d'une fonction $f(x, y)$ que l'on note df si et seulement si la condition suivante est satisfaite :

$\left(\frac{\partial A(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B(x, y)}{\partial x} \right)_y$

des exemples de formes de différentielles totales exactes en physique sont fournis par les différentielles des fonctions d'état ou caractéristiques telles que l'énergie interne U ou l'enthalpie H par exemple.

La quantité $A(x, y)dx + B(x, y)dy$, telle que :

III.2 CONTACT THERMIQUE ET EQUILIBRE THERMIQUE :

Si deux systèmes A et B sont en contact à travers une paroi diathermane on dit qu'ils sont en contact thermique. Après un certain temps, ils seront à la même température, on dit qu'ils sont en équilibre thermique.

III.3 EQUILIBRE MULTIPLE. PRINCIPE ZERO DE LA THERMODYNAMIQUE :

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

IV- NOTION DE TEMPERATURE**IV-1 DEFINITION**

La température d'un système est une donnée numérique qui permet de savoir si le système peut être ou non en équilibre thermique avec d'autres systèmes.

D'après ce qui précède la condition nécessaire et suffisante pour que deux systèmes puissent être en équilibre thermique est l'égalité de leurs températures.

IV- 2 ECHELLE ABSOLUE DE LA TEMPERATURE

La température mesure l'agitation microscopique des molécules et atomes (vibrations, mouvement désordonnés),

L'échelle absolue des températures est définie à partir du kelvin. Le kelvin est la fraction de $1/273,16$ de la température thermodynamique du point triple de l'eau.

Le zéro absolu correspondrait à une absence totale d'agitation microscopique. $T = 0 \text{ K}$

IV-3 REPERAGE DE TEMPERATURE

A partir des variations thermiques de l'une des caractéristiques physiques d'un matériau donné (volume, résistance...), on peut construire des échelles empiriques permettant de repérer des températures et de constater l'égalité de deux températures.

Attention : une telle échelle est totalement arbitraire, puisque liée à une propriété particulière d'un corps particulier : elle ne permet donc pas de donner à la valeur de la température une signification intrinsèque et par conséquent elle n'autorise pas sa mesure mais son repérage.

Remarque :

Si l'égalité de deux températures peut être définie avec précision, rien ne nous permet actuellement de définir la somme de deux températures. Donc à ce stade, la température n'est pas une grandeur mesurable: elle est simplement repérable.

IV-4 DIFFERENTES ECHELLES DE LA TEMPERATURE

	Kelvin K	Celsius °C	Fahrenheit °F	Rankine °R
Zéro absolu	0	-273,15	-459,67	0
Equilibre eau liquide-glace à pression atmosphérique	273,15	0	32	491,67
Equilibre eau liquide-vapeur à pression atmosphérique	373,15	100	212	671,67
Point triple de l'eau	273,16	0,01	32,018	491,69

Correspondance Celsius – Fahrenheit : $T (°F) = (9/5) \theta (°C) + 32$

Correspondance Celsius – Kelvin : $T (K) = \theta (°C) + 273,15$

V-ETATS D'EQUILIBRE

D'une manière générale on distingue trois sortes d'équilibres :

V-1 EQUILIBRE MECANIQUE

La résultante des forces mécaniques appliquées au système est nulle.

V-2 EQUILIBRE CHIMIQUE

Pas de réactions chimiques à l'intérieur du système et pas de transfert de matière d'une partie d'un système à l'autre.

V-3 EQUILIBRE THERMIQUE

Pas de gradient de température à l'intérieur du système et la température du système est la même que celle du milieu extérieur.

V-4 EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Un système est dit en équilibre thermodynamique ou en état d'équilibre thermodynamique quand il est à la fois en équilibres mécanique, chimique et thermique.

VI-LES VARIABLES D'ETAT

On appelle variables d'état, les grandeurs macroscopiques caractérisant l'état d'un système en équilibre thermodynamique.

Exemple :

Si le système est un fluide de masse et de nature données, son état d'équilibre sera caractérisé par trois variables macroscopiques

- sa pression P
- son volume V
- sa température T

Les variables d'état d'un système ne sont connues que lorsque le système est en équilibre thermodynamique

Remarque :

Ces variables n'ont de sens que si le système contient un grand nombre de particules: Elles constituent donc une moyenne. C'est pourquoi on les appelle variables macroscopiques.

VII- VARIABLES EXTENSIVES ET INTENSIVES

On peut séparer l'ensemble des variables d'état en deux catégories :

VII-1 VARIABLES EXTENSIVES

Elles sont proportionnelles à la masse du système. Elles sont additives lors de la réunion de deux systèmes de même nature (*masse, volume, nombre total de particules...*)

VII-2 VARIABLES INTENSIVES

Elles sont indépendantes de la quantité de matière contenue dans le système. Elles ne sont pas additives lors de la réunion de deux systèmes (*température, pression, masse volumique...*)

Exemple :

1 litre d'eau à 300K

+

1 litre d'eau à 300K

↓

2 litres d'eau à 300K

Le volume est une grandeur extensive
La température est une grandeur intensive.

VIII-EQUATION D'ETAT

L'expérience montre que les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes entre elles mais liées par une relation entre elles

Dans le cas d'un fluide de masse et de nature données (système thermomécanique), il existe une relation entre P , T et V telle que : $f(P, V, T, \dots) = 0$

C'est ce qu'on appelle l'équation d'état caractérisant l'équilibre du système.

Exemple : l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$

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

on a toujours 2 variables indépendantes.

IX-COEFFICIENTS THERMOELASTIQUES

Soit un fluide homogène de masse et de nature données, à partir de son équation d'état $f(P, V, T) = 0$ on peut prévoir ses propriétés thermoélastiques en déterminant ses coefficients thermoélastiques qui sont au nombre de trois

Réciproquement, ces coefficients thermoélastiques (déterminés expérimentalement et que l'on trouve dans les livres de données thermodynamiques) permettent d'établir les équations d'état.

XI-1 COEFFICIENT DE DILATATION A PRESSION CONSTANTE

C'est par définition $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ *$\rightarrow P = \text{cste}$*

XI-2 COEFFICIENT D'AUGMENTATION DE PRESSION A VOLUME CONSTANT

C'est par définition $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ *$\rightarrow V = \text{cste}$*

$$\beta = \frac{\alpha}{P \chi_T}$$

$$\alpha = \beta \times P \times \chi_T$$

XI-3 COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITE ISOTHERME

C'est par définition $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

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

XI-4 RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS THERMOELASTIQUES

$$\frac{\beta}{P} = \frac{\chi}{\alpha}$$

$$\beta = \frac{\chi}{P \alpha}$$

La relation mathématique $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1 \Rightarrow \beta = \frac{\alpha}{P \chi}$

Cette relation est très utile car la mesure directe de β pour les liquides est fort difficile contrairement à la mesure de α et χ

Remarque

La dérivation de l'équation d'état donne les coefficients thermoélastiques. L'intégration de deux des coefficients thermoélastiques fournit l'équation d'état.

On trouvera sans difficulté que, pour un gaz parfait,

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \text{ et } \chi = \frac{1}{P}$$

X- DIFFERENTES TYPES DE TRANSFORMATIONS

X-1-DEFINITION D'UNE TRANSFORMATION

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final. On dit que le système évolue de l'état initial jusqu'à l'état final.

X-2- TRANSFORMATION INFINITESIMALE

On parle d'une transformation infinitésimale lorsqu'un système thermodynamique passe d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre très proche (légères variations des variables d'état).

très petits

X-3- TRANSFORMATION QUASISTATIQUE

C'est une transformation infiniment lente qui passe par une succession d'états d'équilibre

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

X-4 -TRANSFORMATION REVERSIBLE (OU IDEALE)

C'est une transformation très lente qui passe par une succession d'états d'équilibres.

La lenteur est une condition nécessaire mais non suffisante pour qu'une transformation soit réversible. Il faut en plus qu'il soit possible d'inverser exactement la transformation sans qu'il y ait des modifications dans le système et le milieu extérieur. C'est donc une transformation idéale.

Exemple : traction d'un fil dans son domaine élastique.

remarque : une transformation n'est pas réalisable dans la pratique

X-5- TRANSFORMATION IRREVERSIBLE (OU SPONTANEE)

C'est une transformation rapide et brutale hors équilibres. Toutes les transformations naturelles sont irréversibles.

Exemple : traction dans fil jusqu'à son domaine plastique.

X-6- TRANSFORMATION ADIABATIQUE

On dit qu'un système subit une transformation adiabatique quand il est isolé thermiquement (le système peut échanger du travail mécanique avec le milieu extérieur mais pas de la chaleur ($Q = 0$)).

X-7- TRANSFORMATION ISOCHORE

C'est une transformation au cours de laquelle le volume demeure constant. ($V = Cste$)

X-8- TRANSFORMATION ISOBARE

C'est une transformation au cours de laquelle la pression demeure constante. ($P = Cste$)

X-9- TRANSFORMATION ISOTHERME

C'est une transformation au cours de laquelle la température demeure constante ($T = Cste$)

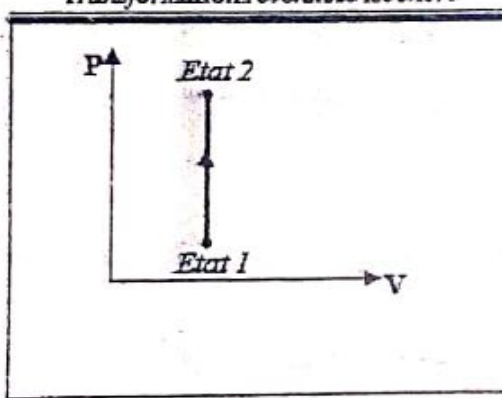
X-10- TRANSFORMATION CYCLIQUE

C'est une transformation au cours de laquelle le système évolue vers le même état initial après un cycle de transformations

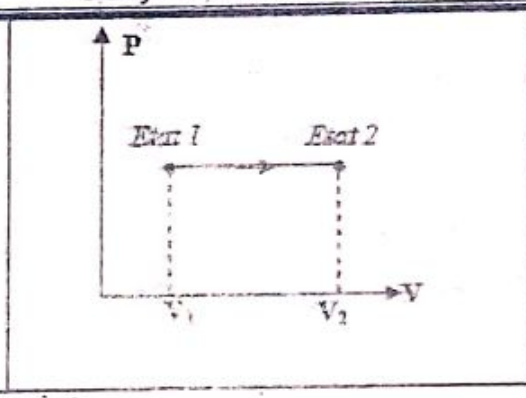
XI- REPRESENTATION GRAPHIQUE DES EVOLUTIONS D'UN SYSTEME

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes, permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise ainsi les diagrammes suivants dans le cas des gaz parfaits : le diagramme de Clapeyron (P,V) ou le diagramme d'Amagat (PV, V)

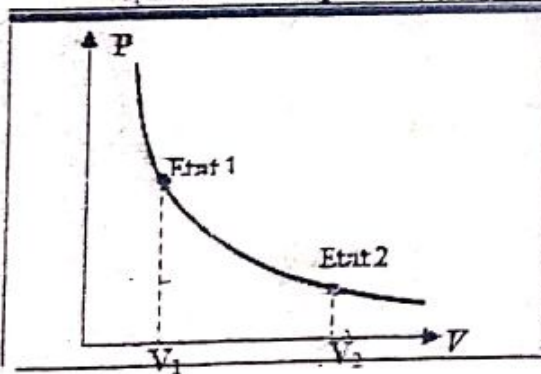
Transformation réversible isochore



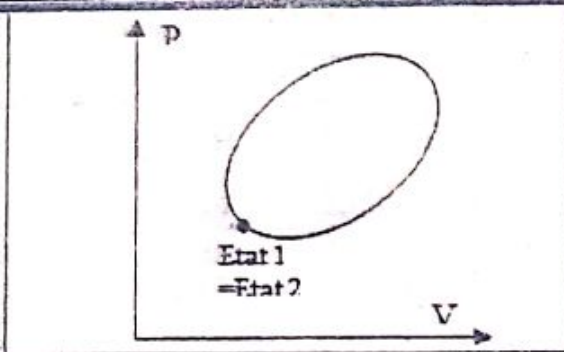
Transformation réversible isobare



Transformation réversible isotherme (Cas du Gaz parfait)



Transformation cyclique réversible



Transformation réversible isotherme (Cas du gaz parfait)

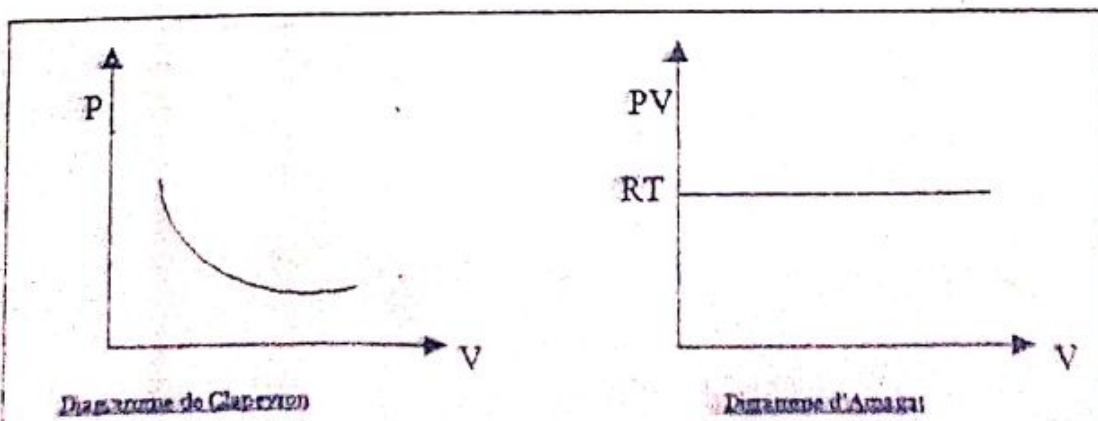


Diagramme de Clapeyron

Diagramme d'Amagat

CHAPITRE III : LES GAZ PARFAITS

I - DEFINITION

Le gaz parfait est un gaz idéal. C'est un modèle thermodynamique décrivant le comportement de tous les gaz réels de basse pression P. Il correspond donc à un gaz dilué, c'est à dire un gaz à pression réduite

II - COMPORTEMENT DU GAZ PARFAIT SUR LE PLAN MACROSCOPIQUE

II - 1- LE GAZ PARFAIT OBEIT AUX LOIS DE BOYLE MARIOTTE, DE CHARLES, DE GAY LUSSAC ET D'AVOGADRO

Les lois historiques qui traduisent le comportement des gaz ont été établies expérimentalement à partir des gaz réels, suffisamment dilués :

- Loi de Boyle et Mariotte (1660)

(A température constante), le produit PV de la pression par le volume est constant. $PV = Cste$

- Loi de Charles (1795)

(A volume constant), la pression d'une quantité déterminée de gaz parfait est proportionnelle à sa température absolue $P/T = Cste$

- Loi de Gay-Lussac (1802)

(A pression constante), le volume occupé par une quantité déterminée de gaz parfait est proportionnel à la température absolue $V/T = Cste$

- Loi d'Avogadro (1811)

Des volumes égaux de gaz parfaits, à la même pression et à la même température, contiennent la même quantité de matière (en moles).

II - 2 EQUATION D'ETAT DU GAZ PARFAIT

Le comportement des gaz parfaits est donc régi par :

- les deux lois interdépendantes : la loi de Boyle- Mariotte, et la loi d'Avogadro.
- ou les trois lois interdépendantes : la loi de Boyle-Mariotte, la loi de Gay-Lussac et la loi de Charles.

Rassemblées en une seule loi, la relation-entre pression, volume, température et quantité de matière, définit l'équation d'état des gaz parfaits. Elle s'écrit :

$$PV = nRT$$

- P est la pression (en Pascal) ;
- V est le volume occupé par le gaz (en mètre cube) ;
- n est le nombre de moles ;
- R est la constante des gaz parfaits $R = 8,314 472 \text{ J/K. Mol}$;
- T est la température absolue (en Kelvin).

Unités des principales variables thermodynamiques

- Pression (P)

S.I : Pascal : $\text{Pa} = \text{N/m}^2$

Usuel :

-bar = 10^5 Pa

-atm = $101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg}$

-torr = 1 mm Hg

- Volume (V)

S.I : m^3

Usuel : litre = 10^{-3} m^3

- Température (T)

S.I : Kelvin (K)

Usuel : $\theta(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$

Application numérique :

- Pour une pression atmosphérique ($P_0 = 1,013 25 \times 10^5 \text{ Pa}$)
- et une température de 0°C ($T = T_0 = 273,15 \text{ K}$, température de la glace fondante sous P_0).

Le volume molaire est donc

$$V_0 = 22,413 996(39) \text{ Litres/mol}$$

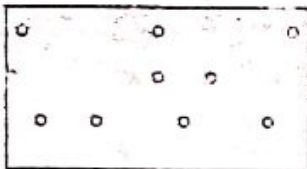
On retient en général la valeur approchée $22,4 \text{ Litres/mol}$.

la chaleur sensible
الحارة
// // latents
المخفية // //

III- COMPORTEMENT DU GAZ PARFAIT SUR LE PLAN MICROSCOPIQUE

Sur le plan microscopique, la théorie cinétique des gaz permet de décrire le comportement du gaz parfait : un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'interagissent pas entre elles en dehors des chocs et dont la taille est négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne.

• C'est donc un ensemble de N atomes ou molécules identiques et sans interactions entre eux et qui sont soumis à une agitation perpétuelle et aléatoire (dite agitation moléculaire ou thermique).



• Les molécules se déplacent dans toutes les directions

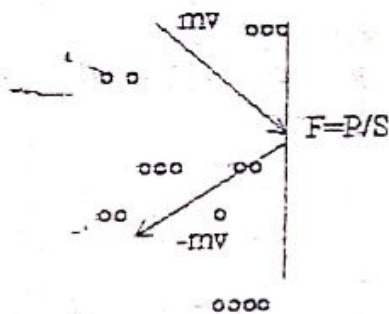
• L'énergie cinétique d'une molécule i est $\frac{1}{2}mv^2$

• **Hypothèses du gaz parfait** (Théorie cinétique des gaz)

- les atomes ou molécules du gaz sont assimilés à des masses ponctuelles ;
- les molécules sont sans interactions entre elles (énergie potentielle $E_p = 0$) ;
- la pression n'est donc due qu'aux nombreux chocs des molécules sur les parois de l'enceinte.

III-1 LA PRESSION DU GAZ

La pression du gaz résulte des chocs élastiques des molécules sur les parois de l'enceinte. Soit N le nombre total de molécules dans l'enceinte de volume V . Désignons par $n_0 = \frac{N}{V}$, le nombre de molécules par unité de volume



• Pour une molécule donnée de masse m , on a

$$\overline{F} dt = m \overline{dv}$$

• le choc étant élastique, on a :

$$F_x dt = -2mv_x \quad (\text{en projetant sur l'axe } x)$$

or, $F_x = \frac{-2mv_x}{dt}$ est la force exercée par la paroi sur

la molécule. D'après le principe de l'action est de la réaction, la force exercée par la molécule sur la paroi

$$\text{est } F_x = \frac{2mv_x}{dt}$$

Les molécules frappant la surface S de la paroi pendant le temps dt sont comprises dans un cylindre de base S et de hauteur $v_x dt$: or statistiquement seulement la moitié de ces molécules se dirige vers la paroi :

• le nombre de molécules frappant la paroi est donc égal à : $\left(\frac{1}{2} n_0 S v_x dt \right)$. Donc, si F désigne la résultante des forces exercées par ce nombre de molécules sur la paroi, la pression du gaz est

$$P = \frac{F}{S} = \left(\frac{1}{2} n_0 S v_x dt \right) \left(\frac{2mv_x}{dt} \right) \cdot \frac{1}{S} = n_0 m v_x^2$$

• or la répartition des vitesses dans l'enceinte est isotrope, d'où : $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = \frac{1}{3} v^2$

Soit,
$$P = \frac{1}{3} n_0 m v^2$$

En réalité la pression est donnée plutôt en fonction de $\langle v^2 \rangle$, vitesse quadratique moyenne des molécules définie par : $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$. On calcule cette vitesse à partir de la loi de distribution des vitesses de Maxwell. Soit finalement $P = \frac{1}{3} n_0 m \langle v^2 \rangle$

III-2- LA TEMPERATURE CINETIQUE DU GAZ

D'après la théorie cinétique des gaz, la température absolue T est un paramètre qui caractérise l'état thermique du gaz, c'est-à-dire son degré d'agitation thermique par la relation : $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$

où k est la constante de Boltzmann. Soit donc $T = \frac{1}{3k} m \langle v^2 \rangle$. Si le degré d'agitation est élevé (c'est-à-dire v grand), alors la température et la pression du gaz sont aussi élevées. La relation précédente définit la température absolue du gaz en degré Kelvin [K].

III-3- EQUATION D'ETAT MICROSCOPIQUE DU GAZ PARFAIT

La pression P est définie à partir des relations précédentes $P = \frac{1}{3} n_0 m \langle v^2 \rangle = \frac{N}{V} \frac{m \langle v^2 \rangle}{3} = \frac{NkT}{V}$

soit, $PV = NkT = nN_A kT$ d'où, $PV = nRT$ Avec : $n = \frac{N}{N_A}$ nombre de moles

Et $R = kN_A = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ est la constante universelle du gaz parfait où $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ molécules est le nombre d'Avogadro et $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$ est la constante universelle de Boltzmann

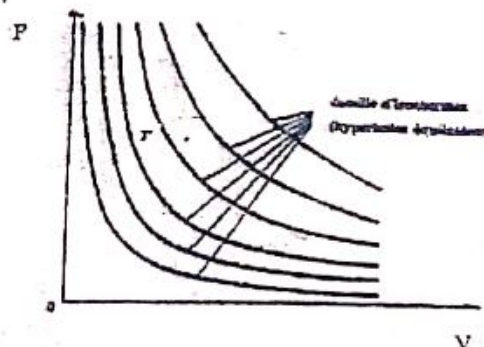
Comme le nombre de moles peut être aussi déterminé en fonction de la masse m du gaz parfait et de sa masse molaire M . On a : $n = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$. L'équation du gaz parfait peut alors aussi s'écrire :

- pour une masse m de gaz : $PV = mrT$. Avec, $r = \frac{R}{M}$ désignant la constante individuelle de chaque gaz

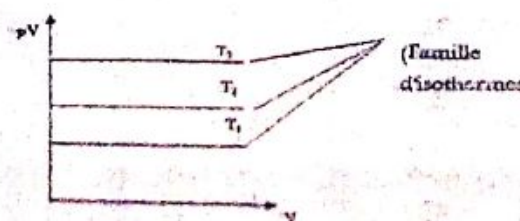
IV DIAGRAMMES DES GAZ PARFAITS

Deux diagrammes sont principalement utilisés pour représenter l'état d'un gaz : les diagrammes de Clapeyron (P, V) et d'Amagat (PV, V).

Pour un gaz parfait, les isothermes dans le diagramme de Clapeyron (P, V) sont des hyperboles équilatères d'équation $PV = nRT$.



L'avantage du diagramme d'Amagat est qu'il met bien en évidence les écarts d'un gaz réel par rapport au gaz parfait, surtout aux hautes pressions.



CHAPITRE IV : QUANTITES DE CHALEUR ET DE TRAVAIL

I - LA CHALEUR

Lorsque deux corps de températures différentes sont mis en contact thermique par une paroi diathermane, ils échangent entre eux de l'énergie calorifique (chaleur) de manière à parvenir à un état d'équilibre thermique

La chaleur se propage du corps chaud vers le corps froid

I-1 LES TROIS MODES DE TRANSFERT DE CHALEUR

Il existe trois modes de transfert de chaleur :

- < - La conduction : La chaleur passe d'un corps solide chaud à un corps solide froid par simple contact matériel (contact thermique).
- < - La convection : il faut au moins que l'un des corps soit un fluide. La chaleur est évacuée par le fluide
- < - Le rayonnement : La chaleur est portée, à travers le vide ou un milieu transparent, par des ondes électromagnétiques.

I-2 LA CHALEUR EST UNE FORME SPECIALE DE L'ENERGIE

- Energie calorifique, c'est une énergie due à l'agitation thermique des molécules (mouvements et interactions moléculaires)
- Energie rayonnante : c'est l'énergie transportée par les grains de la lumière (photons) ou les ondes électromagnétiques
- C'est une énergie qui s'exprime soit en joule [J] soit en calorie [cal] (1 calorie = 4.186 Joules)

I-3- CONVENTION DE SIGNE ET NOTATION

- La chaleur reçue par le système est comptée positivement
- La chaleur reçue par le système est notée par Q (La chaleur reçue par le milieu extérieur est représentée par -Q)

I-4- LA CHALEUR ET LA TEMPERATURE SONT DEUX NOTIONS DIFFERENTES

Dans le langage courant, les mots Chaleur et température ont souvent un sens équivalent : Quelle chaleur ! est une expression qui veut dire que la température est élevée.

Toutefois, en physique, la chaleur Q et la Température T sont deux notions complètement différentes. En effet :

- Un échange de chaleur peut s'effectuer sans que la température varie : ($\delta Q \neq 0$; $dT = 0$). C'est le cas de tous les changements d'états d'un corps pur (fusion, solidification, vaporisation, condensation, sublimation...)
- il peut y avoir une variation de température sans qu'il y ait échange de chaleur ($\delta Q = 0$; $dT \neq 0$). C'est le cas des transformations adiabatiques.

I-5- LA CHALEUR Q N'EST PAS UNE FONCTION D'ETAT

• D'une manière générale la différentielle de la chaleur n'est pas une différentielle totale exacte. Elle est notée δQ . Cependant :

-La chaleur Q peut dépendre de la température T et du volume V, soit $Q = Q(T, V)$. Dans ce cas

$$\times \delta Q = C_V dT + l dV \text{ avec } C_V \text{ la capacité calorifique à volume constant}$$

-La chaleur Q peut dépendre de la température T et de la pression P, soit $Q = Q(T, P)$. Dans ce cas

$$\times \delta Q = C_P dT + h dP \text{ avec } C_P \text{ la capacité calorifique à pression constante}$$

-La chaleur Q peut dépendre de la pression P et du volume V, soit $Q = Q(P, V)$. Dans ce cas

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

l, h, μ et λ s'appellent les coefficients calorimétriques

- Il existe deux cas où la différentielle de la chaleur est une différentielle totale exacte et notée dQ :

-Transformation infinitésimale à volume constant où $dQ_V = C_V dT$.

-Transformation infinitésimale à pression constante où $dQ_P = C_P dT$

I-6 CHALEURS ECHANGÉES

Les chaleurs Q_V ou Q_P mises en jeu au cours du chauffage ou du refroidissement d'une substance de masse m de la température T_1 à la température T_2 s'écrivent :

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad \text{pour une transformation isochore (V = Cste)}$$

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_P dT \quad \text{pour une transformation isobare (P = Cste)}$$

Ce qui nécessite la connaissance des lois de variation de C_V , C_P , c_V et c_P en fonction de la température T . Nous supposons dans ce qui suit, pour des raisons de simplicité, que les quantités C_V , C_P , c_V et c_P sont constantes.

Dans ce cas on écrit que :

$$Q_V = C_V(T_2 - T_1) = mc_V C(T_2 - T_1) = nC_{mV} C(T_2 - T_1) \quad \text{et}$$

$$Q_P = C_P(T_2 - T_1) = mc_P C(T_2 - T_1) = nC_{mP} C(T_2 - T_1)$$

Notations adoptées :

c_p et c_v pour les chaleurs massiques. Elles s'expriment en $[\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}]$

$C_p = mc_p$ et $C_v = mc_v$ pour les capacités calorifiques d'une masse m . Elles s'expriment en $[\text{JK}^{-1}]$.

$C_{mp} = Mc_p$ et $C_{mv} = Mc_v$ pour les capacités calorifiques molaires. Elles s'expriment en $[\text{Jmole}^{-1}\text{K}^{-1}]$.

M étant la masse molaire du corps étudié $[\text{kg mole}^{-1}]$.

I-7- CHALEUR LATENTE DE CHANGEMENT D'ÉTAT D'UN CORPS PUR

On appelle chaleur latente (massique) de changement d'état d'un corps pur, à la température T , la quantité de chaleur L qu'il faut fournir à l'unité de masse de ce corps pour passer d'un état (solide, liquide ou gazeux) à un autre état sous pression constante à la température T .

La chaleur correspondant au changement d'état d'une masse m d'un corps s'écrit :

$$Q = mL$$

L : est la chaleur latente de changement d'état en $[\text{J.kg}^{-1}]$

m : est la masse du corps subissant le changement d'état

Remarque:

La chaleur latente L est positive si l'état final est plus désordonné que l'état initial.

Exemple:

- La chaleur latente de fusion est positive ($L_f > 0$) : c'est à dire qu'il faut fournir de la chaleur pour faire fondre un solide. (Exemple: la chaleur latente de fusion de la glace est $L_f = 80 \text{ cal/g}$).
- La chaleur latente de solidification est négative ($L_s < 0$) : c'est à dire qu'un liquide libère de la chaleur en se solidifiant.

I-8- APPLICATION : CALORIMÉTRIE

La calorimétrie est la mesure des échanges de chaleur entre différents corps.

Une méthode souvent utilisée est la méthode des mélanges dans laquelle les échanges de chaleur se font à pression constante :

Un récipient contenant de l'eau est placé dans une enceinte adiabatique. Soit M la masse de l'eau contenue dans le calorimètre. La température initiale de l'ensemble est T_0 .

On introduit dans le calorimètre un corps de masse m à la température T_1 ($T_1 \neq T_0$).

Après un certain temps l'équilibre thermique de l'ensemble s'établit à la température T_2 .

On se propose de déterminer la chaleur massique c_p à pression constante du corps étudié.

On note c_0 la chaleur massique de l'eau et μ la masse d'eau équivalente au calorimètre et ses accessoires (thermomètre, agitateur, ...)

μ est dite aussi « valeur en eau » du calorimètre et ses accessoires :

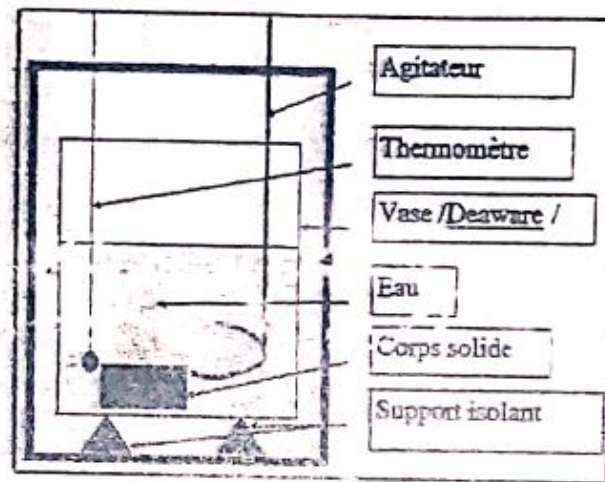
$$\mu c_0 = M_{\text{agit}} c_{\text{agit}} + M_{\text{thermo}} c_{\text{thermo}} + M_{\text{calo}} c_{\text{calo}} + \dots$$

Puisque le calorimètre et ses accessoires (système 1) et la masse m du solide (système 2) forment un système isolé thermiquement, on écrit que le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur :

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$(M + \mu)c_0(T_2 - T_0) + mc_p(T_2 - T_1) = 0$$

$$c_p = \frac{(M + \mu)c_0(T_2 - T_0)}{m(T_1 - T_2)}$$



II- LE TRAVAIL

II-1- DEFINITION DU TRAVAIL

Le travail est une autre forme de l'énergie (énergie mécanique) : Quand un corps effectue un déplacement \vec{dl} sous l'action d'une force \vec{F} on dit que la transformation met en jeu du travail $\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl}$.

Le long d'un trajet AB, le travail mis en jeu est $W = \int_A^B \vec{F} \cdot \vec{dl}$

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [kcal]

II-2- NOTION DU TRAVAIL EN THERMODYNAMIQUE

Les seuls travaux à considérer en thermodynamique sont ceux qu'échange le système avec le milieu extérieur.

Ainsi, si le système exerce une force sur l'extérieur et s'il en résulte un déplacement le travail reçu ou fourni par le système est dit le travail extérieur

A l'échelle microscopique c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement du piston qui imprime une certaine direction aux atomes)

Par contre, il peut y avoir échange de travail entre diverses parties d'un même système. Ce travail appelé interne, n'intéresse pas la thermodynamique

II-3- CONVENTION DE SIGNE ET NOTATION

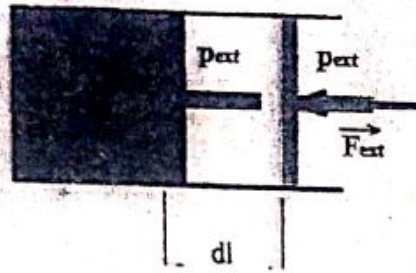
- Le travail reçu par le système est compté positivement
- Le travail reçu par le système est noté W
- (Le travail reçu par le milieu extérieur est représenté par -W)

II-4 TRAVAIL MECANIQUE DES FORCES DE PRESSION

Raisonnons à partir d'un gaz enfermé dans un cylindre surmonté d'un piston mobile. Le cylindre a une section « S » et considérons un déplacement élémentaire « dl » du piston :

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} = P_{ext} S dl = -P_{ext} dV$$

$$\text{avec : } P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$$



dV représente la variation de volume du gaz engendrée par le petit déplacement du piston, et le signe « moins » provient d'une convention de signe sur les vecteurs unitaires. Cette convention permet d'avoir l'interprétation suivante :

- si $dV < 0$ (diminution de volume) alors $\delta W > 0$
- si $dV > 0$ (augmentation de volume) alors $\delta W < 0$

ce qui correspond bien à la convention rappelée plus haut.....

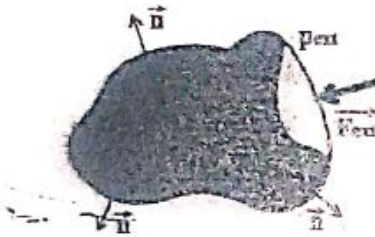
En thermodynamique, par convention, on compte toujours positivement le travail reçu par le gaz ou le système considéré. Donc

$W < 0$ si le volume du gaz augmente

$W > 0$ si le volume du gaz diminue

Remarque

Cette formule se généralise à un travail élémentaire de forces de pression quelconque :



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

Malheureusement, cette expression n'est exploitable qu'à la condition que la pression extérieure soit connue durant toute la transformation.

II-4-1-Cas des transformations irréversibles

Dans le cas des transformations irréversibles, la pression du gaz ne peut être définie que dans l'état initial et final où le système est en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur et la pression extérieure est imposée au gaz.

Donc pour une transformation irréversible infinitésimale

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

Pour une transformation irréversible finie de l'état 1 à l'état 2

$$W = -P_{ext} (V_2 - V_1)$$

II-4-2-Cas des transformations réversibles

Supposons maintenant que le système qui se déforme est un fluide et que la transformation s'effectue d'une façon réversible. Dans ces conditions, il y a équilibre mécanique à chaque instant entre la pression externe et la pression du fluide P

$$P_{ext} = P$$

Le travail reçu par le système peut alors s'exprimer en fonction des variables thermodynamiques du système

Pour une variation élémentaire $\delta W = -PdV$

Pour une variation finie $W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$

Pour une variation finie à pression constante $P = P_0$ on a $W = -P_0(V_2 - V_1)$

II-5- REPRESENTATION GEOMETRIQUE DU TRAVAIL

II-5-1-Cas des transformations non cycliques

Soit un fluide qui subit une transformation réversible A→B. Le travail reçu par le fluide est mesuré par

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

L'intégrale $\int_{V_A}^{V_B} P dV$ représente l'aire algébrique A hachurée sur la figure

Dans le cas de la figure 1 $V_A < V_B$ ou bien $A > 0$ et $W < 0$ (travail est fourni par le système)
 Dans le cas de la figure 2 $V_A > V_B$ ou bien $A < 0$ et $W > 0$ (travail reçu par le système)

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

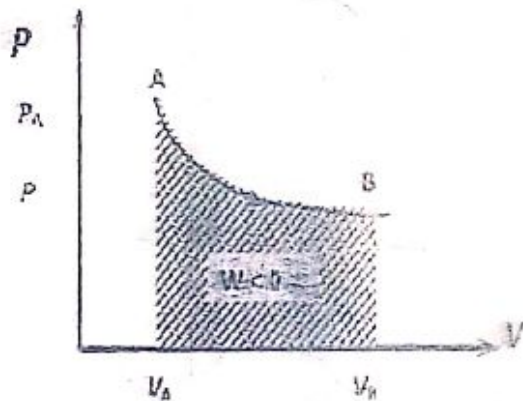


Figure 1

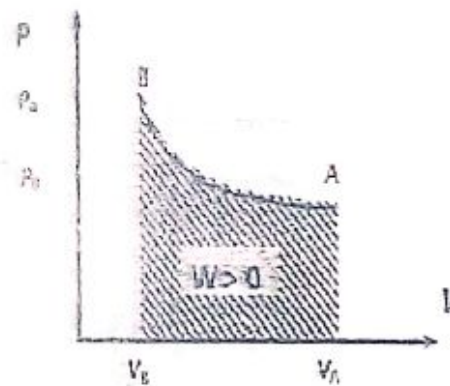


Figure 2

II-5-2-Cas des transformations cycliques

Pour une transformation réversible cyclique c'est à dire une transformation pour laquelle l'état final coïncide avec l'état initial, la courbe de transformation est une courbe fermée. Le travail reçu par le système est :

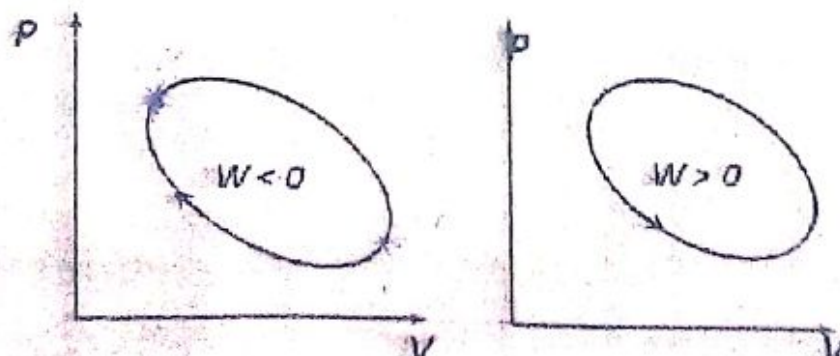
$$W = -A_{\text{Cyclic}}$$

Où A_{Cyclic} représente l'aire algébrique du cycle

En conclusion, dans le cas d'un cycle, la courbe est fermée et le travail est donné par l'aire intérieure à la courbe, son signe étant donné par le sens de parcours.

Si ce travail est négatif, il s'agit d'un moteur (cycle décrit dans le sens des aiguilles d'une montre)

Si le travail est positif, il s'agit d'un cycle récepteur (cycle décrit dans le sens contraire des aiguilles d'une montre)



CHAPITRE V

LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I - L'ENERGIE INTERNE

I-1 DEFINITION

L'énergie totale d'un système est $E_t = E_c + E_p + U$

E_c est l'énergie cinétique macroscopique due au mouvement d'ensemble du système dans le repère d'étude sous l'effet des forces extérieures.

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

U est l'énergie interne liée à la nature propre du système

Quelle est la nature physique de cette énergie U

L'énergie interne U regroupe deux formes énergétiques trouvant leur origine au sein du système :

- l'énergie cinétique microscopique (due à l'agitation thermique des molécules)
- l'énergie potentielle microscopique issue de toutes les forces internes au système : interactions intramoléculaires et intermoléculaires

L'énergie interne d'un système est la somme des énergies de toutes les particules le constituant. A l'échelle microscopique, l'énergie interne U du système est définie comme la somme des énergies cinétiques E_{ci} et potentielles E_{pi} de l'ensemble de N particules formant le système.

$$U = \sum_1^N (E_{ci} + E_{pi})$$

L'énergie cinétique (translation \oplus rotation) de chaque particule est égale à :

$$E_{ci} = \frac{1}{2} m v_i^2 + E_{ci}^{Rot} \quad \text{Où } E_{ci}^{Rot} \text{ est l'énergie cinétique de rotation.}$$

I-2 CAS DU GAZ PARFAIT

Nous nous intéresserons au cas du gaz parfait (idéal) dans lequel les molécules sont :

- identiques et de très petites dimensions, assimilables à des points matériels,
- d'interactions intermoléculaires sont négligeables ($E_{pi} = 0$)
- animées de vitesses dont les directions sont distribuées de façon isotrope (leurs vecteurs vitesses peuvent prendre n'importe quelle direction, avec la même probabilité).

Nous admettrons par la suite qu'elles ne sont soumises à aucune force extérieure, c'est-à-dire qu'elles forment un système isolé.

$$U = \sum_1^N E_{ci}$$

I-2-1. Cas d'un gaz parfait monoatomique (Ar, Ne, Xe, ...)

Dans ce cas, la rotation de l'atome, supposé sphérique, ne peut pas être discernée, par conséquent, on n'a pas de degré de liberté de rotation : l'énergie cinétique de rotation est nulle.

$$U = \sum_1^N E_{ci} = \sum_1^N \frac{1}{2} m v_i^2$$

En introduisant la vitesse quadratique moyenne, définie par : $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_1^N v_i^2$

Nous obtenons l'expression suivante : $U = \frac{N}{2} m \langle v^2 \rangle$

D'après le théorème de l'équipartition de l'énergie, l'énergie cinétique moyenne relative à un degré de liberté de translation (ou de rotation) d'une particule est égale à $\frac{1}{2} kT$, où T est la température absolue du système et k la constante de Boltzmann. Si on désigne par e_{Trans} l'énergie cinétique d'un degré de liberté de translation et e_{Rot} celle d'un degré de liberté de rotation, on a

$$e_{Trans} = e_{Rot} = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

On en déduit que l'énergie cinétique de translation d'une particule en mouvement tridimensionnel est égale à :

$$e_{Trans} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{3}{2} kT$$

L'énergie interne totale de translation est donnée par :

$$U_{Trans} = \frac{3}{2} NkT$$

N est le nombre de particules, il est encore égal à $n \cdot N_A$ (n : nombre de moles ; N_A : nombre d'Avogadro)
L'expression de l'énergie interne devient :

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

n étant le nombre de moles

R étant la constante des Gaz parfaits :

$$R = kN_A = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$$

I-2-2. Cas d'un gaz parfait diatomique (N_2 , O_2 , F_2 , ...)

En plus des trois degrés de liberté de translation, deux degrés de liberté de rotation viennent s'ajouter (la rotation suivant l'axe de la liaison n'est pas prise en considération), cela conduit à :

$$e_{Rot} = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT$$



Donc une énergie interne : $U = E_c^{Trans} + E_c^{Rot} = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT = \frac{5}{2} nRT$

Remarque

Pour un gaz parfait, nous constatons d'une manière générale que l'énergie interne ne dépend que de la température $U = U(T)$

II - PREMIER PRINCIPE DE LA THERODYNAMIQUE

II-1 ENONCE DU PREMIER PRINCIPE

La variation d'énergie interne du système entre les deux états d'équilibre notés 1 et 2 est égale à la somme algébrique des quantités d'énergie mécanique W (travaux des forces extérieures appliquées au système) et calorifique Q (quantité de chaleur) reçues du milieu extérieur.

Ce que l'on écrit symboliquement

$$\Delta U = W + Q$$

CONVENTION :

- $W > 0$ si le système reçoit effectivement du travail de l'extérieur
- $Q > 0$ si le transfert calorifique se fait de l'extérieur vers le système

II-2 EXPRESSION LOCALE DU PREMIER PRINCIPE

Il faut bien comprendre que l'énergie interne ne dépend que des états initial et final du système, absolument pas de la façon dont la transformation a été réalisée

La forme locale s'écrit :

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

Justifions ces notations :

- En ce qui concerne l'énergie interne, comme elle ne dépend pas du chemin suivi, mais juste de ses états de départ et d'arrivée. on peut lui associer une différentielle totale exacte (« d »)
- Par contre, en général, le travail et le transfert calorifique dépendent eux du chemin suivi au cours de la transformation, on leur réserve la notation « δ » pour le souligner

II -3 CAS D'UN SYSTEME ISOLE

La variation de l'énergie interne d'un système isolé est nulle. L'énergie interne est constante.

$$\Delta U = 0, U = \text{cte}$$

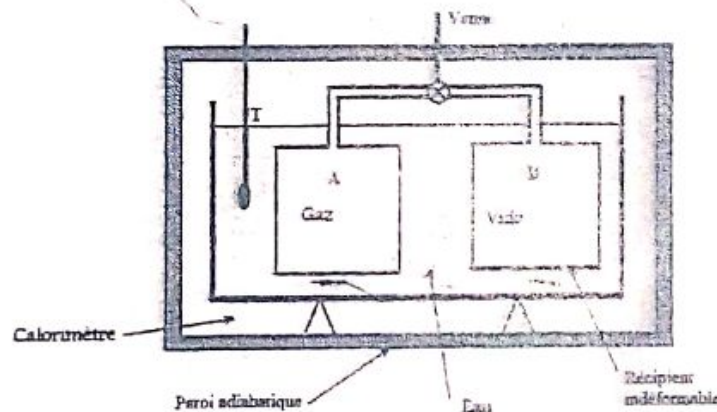
II -4 LOI DE JOULE

L'équation d'état relie les trois grandeurs : pression, volume et température. Donc deux variables sont nécessaires et suffisantes pour déterminer l'énergie interne d'un gaz parfait.

Cependant, l'expérience de Joule montre que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Expérience de Joule

On place dans un calorimètre deux réservoirs reliés par un robinet. Au départ, on remplit le premier réservoir de gaz à une pression P . Le deuxième réservoir est sous vide, et le robinet est fermé. Quand on ouvre le robinet, le gaz se détend dans le deuxième réservoir. On constate que la température du calorimètre n'a pas variée. Le système n'a échangé ni travail ($W=0$), ni chaleur avec le milieu extérieur ($Q=0$). L'énergie interne ne change pas ($\Delta U=0$).



« L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température » $U = U(T)$

Conséquences

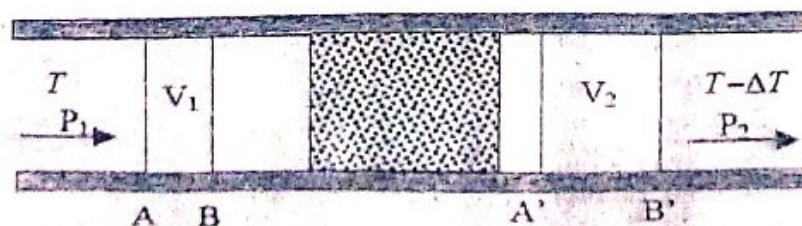
Pour un gaz parfait on a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = C_V = mc_V$$

$$\text{Donc } dU = C_V dT = mc_V dT$$

II -5 FONCTION ENTHALPIE-DETENTE DE JOULE THOMSON

On considère un tube calorifugé dans lequel on fait passer un gaz à travers un bouchon en coton qui ralentit la diffusion du gaz. En amont, la pression est P_1 , et à la température T . En aval, après le passage à travers le bouchon en coton, la pression est $P_2 < P_1$ et la température $T - \Delta T$. Il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur, car le tube est calorifugé ($Q=0$)



Calcul du travail mis en jeu :

Imaginons deux pistons mobiles A et A'. On déplace A en B. Le milieu extérieur fournit à cette masse le travail P_1V_1 . Le gaz traverse le coton et A' se déplace en B'. Le système fournit P_2V_2 au milieu extérieur. Au total, le système a reçu le travail :

$$P_1V_1 - P_2V_2 = W$$

Le système est adiabatique, il n'y a pas d'apport de chaleur donc :

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$$

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$$

Soit $H_2 = H_1$

L'enthalpie rest constante au cours d'une détente Joule-Thomson

L'enthalpie est donc une fonction d'état $H = U + PV$

Sa différentielle est $dH = \delta Q + VdP$

Remarque

Pour un gaz parfait

$$H = U + PV = U(T) + nRT$$

« L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température » ; $H = H(T)$

Conséquences

Pour un gaz parfait on a :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{dH}{dT} = C_p = mc_p$$

Donc $dH = C_p dT = mc_p dT$

Enthalpie d'un gaz parfait

a)- Cas d'un gaz parfait monoatomique

Pour un gaz parfait monoatomique $U = \frac{3}{2}nRT$ et $H = U + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{5}{2}nR$$

b)- Cas d'un gaz parfait diatomique

Pour un gaz parfait diatomique $U = \frac{5}{2}nRT$ et $H = U + PV = \frac{5}{2}nRT + nRT = \frac{7}{2}nRT$

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{7}{2}nR$$

II-6- RELATION DE ROBERT MAYER

Pour un gaz parfait n a :

$$H = U + PV = U(T) + nRT$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

Soit finalement

$$C_p - C_v = nR$$

Ou'on appelle relation de Robert Mayer

On peut aussi écrire ..

$$c_p - c_v = \frac{R}{M}$$

$$mC_p = mC_v + \frac{mR}{M} M$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

$$C_p dT = C_v dT + nR dT$$

$$C_p = C_v + nR$$

Avec c_p et c_v les chaleurs massiques du gaz respectivement à pression et à volume constants et M sa masse molaire.

Où encore

$$C_{mP} - C_{mV} = R$$

Avec C_{mP} et C_{mV} les capacités calorifiques molaires du gaz respectivement à pression et à volume constants

Remarque

$$\text{Avec } \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_P}{c_V} = \frac{C_{mP}}{C_{mV}}$$

On démontre facilement qu'on a :

$$C_P = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$c_P = \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)} \quad \text{et} \quad c_V = \frac{R}{M(\gamma - 1)}$$

$$C_{mP} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{mV} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

II-7 APPLICATIONS DU PREMIER PRINCIPE AUX GAZ PARFAITS

II-7-1 Transformation thermodynamique à volume constant (isochore)

Par hypothèse $\dot{W} = 0$. D'après le premier principe $Q = \Delta U$

$$Q = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

II-7-2 Transformation thermodynamique réversible à température constante (isotherme)

Pour un gaz parfait, $U = U(T)$ alors comme $T = T_0 = \text{Cste}$ on a :

$$\Delta U = 0$$

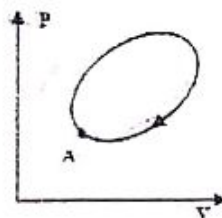
Ce qui implique $Q = -W$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\text{Donc } Q = nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT_0 \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

II-7-3 Transformation cyclique

L'état initial et l'état final sont identiques, après cette transformation, le système retrouve son énergie interne initiale.



$$\Delta U = U_A - U_A = 0$$

II-7-4 Transformation thermodynamique à pression constante (isobare)

La pression étant constante $P = P_0 = \text{Cste}$

$$\Delta U = W + Q_p$$

$$W = -P_0(V_2 - V_1) \quad \text{ce qui implique } Q_p = (U_2 + P_0V_2) - (U_1 + P_0V_1) = \Delta H$$

$$\text{Donc pour un gaz parfait } Q_p = \Delta H = C_p(T_2 - T_1) = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

II-7-5 Transformation thermodynamique adiabatique

a) Cas d'une transformation adiabatique quelconque

Par hypothèse $Q = 0$, donc

$$W = \Delta U$$

Pour n moles d'un gaz parfait $W = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$

b) Cas Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

$$\delta Q = dU - \delta W = C_v dT + P dV = 0$$

$$\frac{nR}{\gamma-1} dT - \frac{nRT}{V} dV = 0$$

Ce qui implique

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cste}$$

Avec $V = \frac{nRT}{P}$

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{Cste}$$

Avec $T = \frac{PV}{nR}$

$$PV^\gamma = \text{Cste}$$

Cette dernière relation appelée relation de Pascal, permet de calculer directement le travail W reçu lors d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait. En effet :

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

Avec $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma$

$$W = -P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left[\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{1}{\gamma-1} \left[\frac{P_2 V_2^\gamma}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{P_1 V_1^\gamma}{V_1^{\gamma-1}} \right] = \frac{1}{\gamma-1} [P_2 V_2 - P_1 V_1]$$

Soit donc $W = \frac{nR}{\gamma-1} [T_2 - T_1]$

$$\begin{aligned} V(T, P) \\ T(V, P) \\ P(V, T) \end{aligned}$$

$$PV = n P_2 T$$

CHAPITRE VI : COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES

I - COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES

La différentielle de la chaleur δQ reçue par un système peut s'écrire

$$\left\{ \begin{aligned} \delta Q &= C_v dT + l dV & (1) \\ \delta Q &= C_p dT + h dP & (2) \\ \delta Q &= \mu dV + \lambda dP & (3) \end{aligned} \right.$$

- C_p et C_v sont les capacités calorifiques respectivement à pression constante et volume constant
- l : chaleur latente de dilatation ou coefficient de chaleur de détente. Ce coefficient est toujours positif. ($l > 0$)
- h : chaleur latente de compression ou coefficient de chaleur de compression. Il est en général inférieur à zéro. ($h < 0$).

I-1- EXPRESSIONS DES COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES DANS LE CAS GENERAL

• Si l'on exprime la différentielle dV en fonction de T et P supposées variables indépendantes, on peut écrire :

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

$$\delta Q = C_v dT + l dV = \left[C_v + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (1')$$

(1') = (2) implique :

$$C_p = \left[C_v + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \text{ ce qui implique que } l = [C_p - C_v] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$\text{Et : } h = l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -[C_p - C_v] \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = (C_v - C_p) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

• Si l'on exprime la différentielle dT en fonction de V et P supposées variables indépendantes, on peut écrire :

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

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

$$\text{Soit } \delta Q = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (1'')$$

(3) = (1'') implique :

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

et

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

I-2- COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES POUR UN GAZ PARFAIT

Pour n moles d'un gaz parfait, on a :

$$PV = nRT ; P = nRT/V ; T = PV/nR ; V = nRT/P$$

$$C_v = \frac{dU}{dT} ; C_p = \frac{dH}{dT}$$

$$l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = (C_p - C_v) \frac{P}{nR}$$

$$h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -(C_p - C_v) \frac{V}{nR}$$

$$\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = C_v \frac{V}{nR}$$

$$\mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = C_p \frac{P}{nR}$$

En tenant compte de la relation de Robert Mayer $C_p - C_v = nR$

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{dU}{dT}, & C_p &= \frac{dH}{dT} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \\ l &= P \\ h &= -V \\ \lambda &= C_v \frac{V}{nR} & \mu &= C_p \frac{P}{nR} \end{aligned}$$

I-2-1 Cas d'un gaz parfait monoatomique

Nous avons vu que l'énergie interne pour n moles de gaz parfait monoatomique est $U = \frac{3}{2} nRT$

quant à l'enthalpie $H = \frac{5}{2} nRT$

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{3}{2} nR, & C_p &= \frac{5}{2} nR & \text{et} & \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \\ l &= P \\ h &= -V \\ \lambda &= \frac{3}{2} V & \text{et} & \mu = \frac{5}{2} P \end{aligned}$$

I-2-2 Cas d'un gaz parfait diatomique

Nous avons vu que l'énergie interne pour n moles de gaz parfait diatomique est $U = \frac{5}{2} nRT$ quant à

l'enthalpie $H = \frac{7}{2} nRT$

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{5}{2} nR, & C_p &= \frac{7}{2} nR & \text{et} & \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} \\ l &= P \\ h &= -V \\ \lambda &= \frac{5}{2} V & \text{et} & \mu = \frac{7}{2} P \end{aligned}$$

II - TRANSFORMATION ADIABATIQUE REVERSIBLE D'UN GAZ PARFAIT

Soit n moles d'un gaz parfait subissant un gaz parfait $\delta Q = 0$.

$$\delta Q = C_v dT + P dV = 0 \quad (1)$$

$$\frac{nR}{\gamma-1}dT + \frac{nRT}{V}dV = 0$$

Ce qui implique :

$$TV^{\gamma-1} = Cste \quad \checkmark$$

$$\delta Q = C_p dT - V dP = 0 \quad (2)$$

$$\frac{n\gamma R}{\gamma-1}dT - \frac{nRT}{P}dP = 0$$

Ce qui implique :

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cste \quad \checkmark$$

$$\delta Q = C_p \frac{P}{nR}dV + C_v \frac{V}{nR}dP = 0 \quad (3)$$

Ce qui implique :

$$PV^{\gamma} = Cste \quad \checkmark$$

$\gamma dP + \gamma P V^{\gamma-1} dV = 0$
 $V dP + \gamma P dV = 0$

III - COMPARISON DES PENTES D'UNE ISOTHERME ET D'UNE ADIABATIQUE REVERSIBLES D'UN GAZ PARFAIT

Considérons un point d'un diagramme de Clapeyron où passe une adiabatique d'équation $PV^{\gamma} = Cste$ et une isotherme d'équation $PV = Cste$. En différenciant la première relation on trouve :

$$V^{\gamma} dP + \gamma PV^{\gamma-1} dV = 0 \Rightarrow V dP + \gamma P dV = 0$$

$\Rightarrow V dP = -\gamma P dV$

Ce qui implique :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{adiab} = -\frac{\gamma P}{V}$$

En différenciant la seconde relation on trouve :

$$V dP + P dV = 0 \Rightarrow V dP = -P dV$$

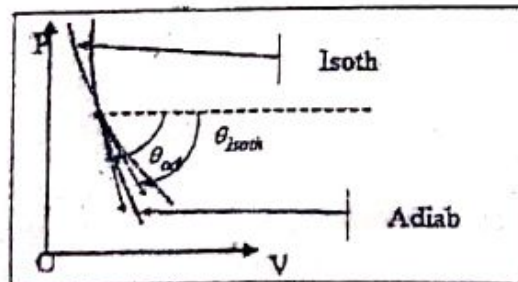
Ce qui implique :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{isoth} = -\frac{P}{V}$$

Le rapport de la pente de l'adiabatique à la pente isotherme est égal à γ donc supérieur à un. Ce qui implique que :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{adiab} > \left(\frac{dP}{dV}\right)_{isoth}$$

$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{ad} = -\frac{\gamma P}{V} = \gamma \left(\frac{dP}{dV}\right)_{iso}$
 $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{iso} = -\frac{P}{V}$
 $(C_p - C_v) = R$
 $\Rightarrow \gamma > 1$ car $C_p > C_v$



Conclusion : En un même point, la pente de l'adiabatique, dans un diagramme de Clapeyron, est toujours plus accentuée que celle de l'isotherme.

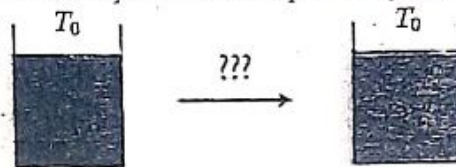
Remarque

Ce résultat se généralise à un fluide quelconque.

CHAPITRE VII SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I – INSUFFISANCES DU PREMIER PRINCIPE

- De nombreuses transformations qui satisfont au premier principe ne se reproduisent pas !
- Exemple de transformation : *verre d'eau tempérée dans une pièce ne peut se réchauffer spontanément.*



• Le premier principe de la thermodynamique a des limites. Il permet juste de conclure sur les échanges d'énergie lors d'une transformation. Il ne permet pas de déterminer si la transformation est réalisable ou non.

- Il faut donc une information sur le caractère réversible ou non d'une transformation

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

- D'où la nécessité d'un second principe qui a fait l'objet de nombreux débats / travaux : Clausius, Carnot, Hirn, Lord Kelvin.

II – DEFINITIONS

Source de chaleur : Tout système susceptible d'échanger de l'énergie thermique de manière isotherme.

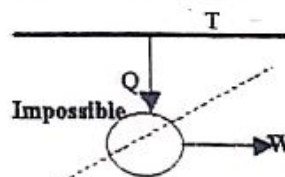
Machine thermique : Tout dispositif dans lequel un fluide subit un cycle de transformations.

III – ENONCES DU DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

III-1 ENONCE DE KELVIN-PLANCK

Il est impossible de concevoir une machine qui, dans un cycle de transformations, se contenterait d'empreinter de la chaleur à une seule source de chaleur (cycle monotherme) pour fournir une quantité équivalente de travail

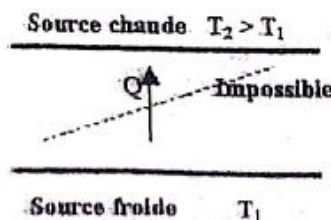
- "Il n'existe donc pas de moteur fonctionnant de manière cyclique à partir d'une seule source de chaleur." Un tel moteur (appelé moteur perpétuel de seconde espèce) permettrait pourtant de résoudre bien des problèmes de la société moderne en faisant avancer les voitures avec l'air ambiant ou les bateaux avec l'énergie de la mer !



L'impossible de Kelvin-Planck

III-2 ENONCE DE CLAUSIUS

Il est impossible de concevoir une machine qui, dans un cycle de transformations, n'aurait d'autre effet que de transférer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud.



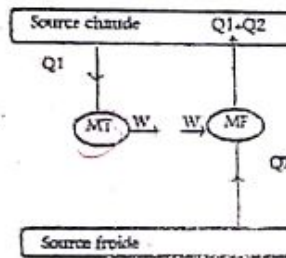
L'impossible de Clausius

Il est donc impossible qu'une transformation dont l'unique effet serait un transfert de chaleur d'un corps donné à un corps plus chaud, se fait « spontanément » c'est -à-dire sans intervention et modification corrélative du milieu extérieur

III-3 EQUIVALENCE DES ENONCES DE CLAUSIUS ET KELVIN-PLANCK

On montrera qu'un système contraire au principe de Kelvin ne satisfait pas celui de Clausius et inversement. Ceci démontre l'équivalence des énoncés :

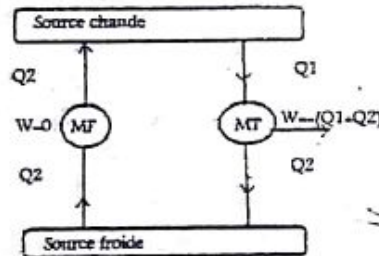
A) Soit une machine thermique (MT) qui ne reçoit que Q_1 d'une source chaude pour donner un travail W qui peut être utilisé par une machine frigorifique (MF) pour fournir $Q_1 + Q_2$ à la source chaude en empruntant le chaleur Q_2 à la source froide



Associons ces deux machines, elles transfèreraient Q_2 sans travail de la source froide à la source chaude, ce qui est en contradiction avec l'énoncé de Clausius.

B) Soit une machine frigorifique (MF) transférant Q_2 sans travail de la source froide à la source chaude. Une machine thermique (MT) emprunte Q_1 à la source chaude et en restitue Q_2 à la source froide et fournit un travail W

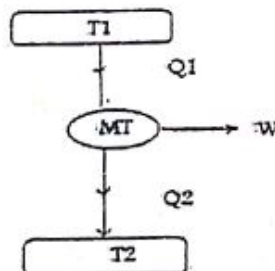
L'association de ces deux machines fournit un travail W à partir de la seule source chaude (la source froide n'échangeant rien, au total). Ceci est en opposition avec l'énoncé de Kelvin



IV CYCLES DITHERMES

IV -1- MOTEUR THERMIQUE

Pour qu'un cycle puisse produire du travail, il faut d'après le second principe, que le système échange de la chaleur avec au moins deux sources de chaleur : une chaude à T_1 et une froide à T_2



Le premier principe permet d'écrire :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

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

Comme $W < 0$, on a $Q_1 + Q_2 > 0$

$$\Rightarrow Q_1 > |Q_2|$$

On définit le rendement du moteur thermique par :

plus gain que de q
 $0 < \eta < 1$
plus gain que de q qui seque réchauffe
 $\rho = \frac{\text{Travail fourni}}{\text{Chaleur reçue}} = \frac{-W_{\text{cycle}}}{Q_c}$

Le travail fourni par le système ou le moteur est $(-W) = Q_1 + Q_2$ et la chaleur reçue par le moteur ou le systèmes est réellement Q_1 qui est positive. Soit donc :

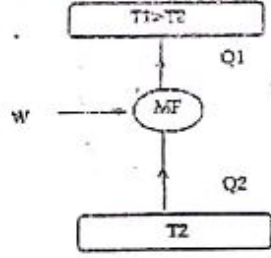
$$\eta = 1 + \frac{T_F}{T_C}$$

$$\rho = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

Ce rendement est toujours inférieur à 1 car Q_2/Q_1 est négatif et ne peut être nul. Il faudrait pour avoir $\rho = 1$ avoir $Q_2 = 0$, ce qui permettrait de supprimer la source froide et on aurait donc une machine monotherme qui est interdite par le second principe

IV-2. MACHINE FRIGORIFIQUE

Un cycle ditherme peut être utilisé pour faire fonctionner une machine frigorifique. Dans une telle machine on extrait une chaleur Q_2 de la source froide, $Q_2 > 0$, et on fournit une chaleur Q_1 à la source chaude $Q_1 < 0$. Il faut pour cela fournir du travail au système : $W > 0$



Le premier principe permet d'écrire :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

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

Comme $W > 0$, on a $Q_1 + Q_2 < 0$

$$\Rightarrow |Q_1| > Q_2$$

L'efficacité d'une machine frigorifique est d'autant plus grande que la chaleur retirée à la source froide est plus importante pour un travail donné. On définit pour cela un coefficient d'efficacité e tel que :

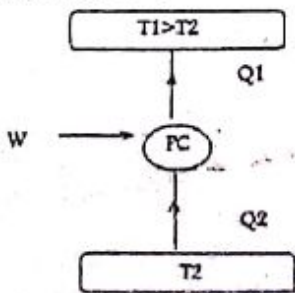
$$e = \frac{\text{Gain}}{\text{Dépense}}$$

Soit donc

$$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

IV-3. POMPE A CHALEUR

Un cycle ditherme peut être aussi utilisé pour faire fonctionner une pompe à chaleur. Dans une telle machine on extrait une chaleur Q_2 de la source froide, $Q_2 > 0$, et on fournit une chaleur Q_1 à la source chaude $Q_1 < 0$. Il faut pour cela fournir du travail au système : $W > 0$



efficacité > 1

Le premier principe permet d'écrire :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

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

Comme $W > 0$, on a $Q_1 + Q_2 < 0$

$$\Rightarrow |Q_1| > Q_2$$

L'efficacité d'une pompe à chaleur est d'autant plus grande que la chaleur fournie à la source chaude est plus importante pour un travail donné. On définit pour cela un coefficient d'efficacité e tel que :

$$e = \frac{\text{Gain}}{\text{Dépense}}$$

Soit donc

$$e = \frac{-Q_1}{Q_1 + Q_2}$$

IV-4- CYCLE DE CARNOT

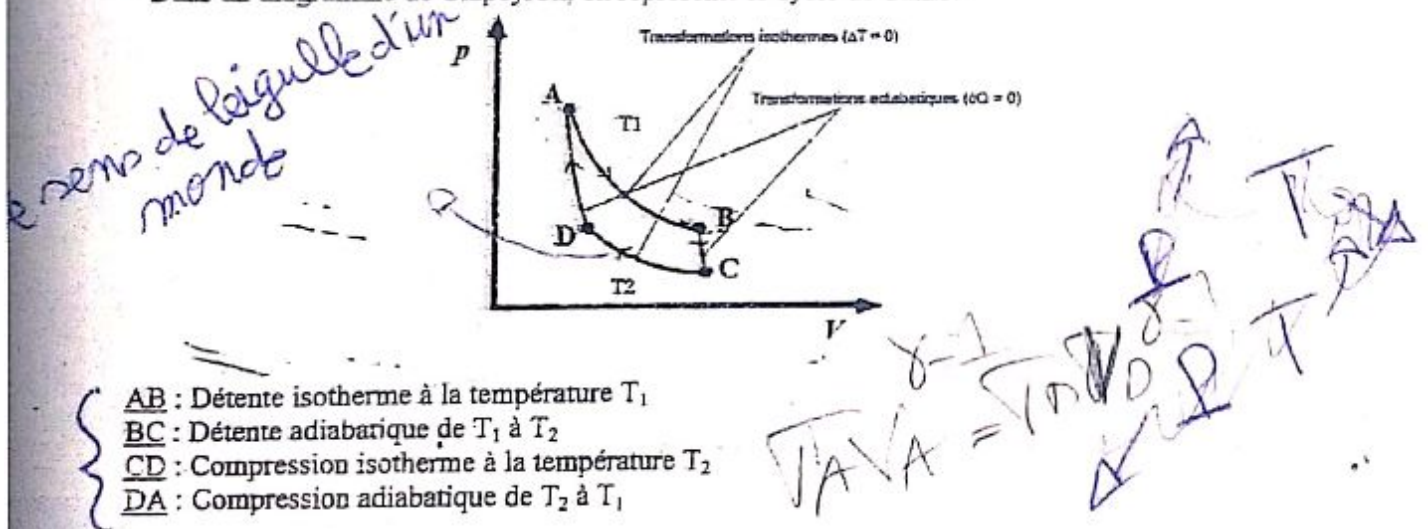
IV-4-1- Définition

On appelle cycle de Carnot un cycle diatherme entièrement réversible.

IV-4-2 -Les implications de la réversibilité

- Durant l'échange de chaleur entre le système et l'une des deux sources de chaleur, la température du système doit être uniforme, constante et infiniment voisine de celle de la source. Autrement dit les deux transformations d'échanges de chaleur sont isothermes.
- Lorsque le système passe d'une température d'une source à celle de l'autre, il ne doit plus être en mesure d'échanger de la chaleur avec les sources ; ceci exige une transformation adiabatique.
- En résumé, un cycle de Carnot comporte nécessairement deux transformations isothermes et deux adiabatiques

Dans un diagramme de Clapeyron, on représente le cycle de Carnot



- AB : Détente isotherme à la température T_1
- BC : Détente adiabatique de T_1 à T_2
- CD : Compression isotherme à la température T_2
- DA : Compression adiabatique de T_2 à T_1

Remarque

Pour avoir $W < 0$, le cycle doit être parcouru dans le sens ABCD c'est à dire le sens « des aiguilles d'une montre »

Le cycle étant réversible par définition, s'il est parcouru dans le sens ADCB toutes les grandeurs W , Q_1 , Q_2 changent de signe et on a alors une machine frigorifique évoluant suivant un cycle de Carnot

IV-4-3 Calcul du rendement de Carnot

Le premier principe permet d'écrire :

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

Le rendement de Carnot est donc :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\rho_c = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

On suppose que le système d'un gaz parfait de n moles

AB étant isotherme

$$Q_1 = -W_{AB} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

CD isotherme

$$Q_2 = -W_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \ln\left(\frac{\frac{V_D}{V_C}}{\frac{V_B}{V_A}}\right)$$

BC étant adiabatique $T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$ (1)

DA étant adiabatique $T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$ (2)

$$\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

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

Le rendement de Carnot est donc

$$\rho_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$Q_F = Q_C$

Remarques

• Le rendement thermodynamique d'une machine de Carnot ne dépend que des températures des deux sources de chaleur. Ce rendement est maximal

• Pour le cycle de Carnot ou un cycle ditherme réversible on a : $\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$ ce qui implique :

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

V- THEOREME DE CARNOT

Le rendement de tous les cycles réversibles fonctionnant entre les mêmes sources est le même et il est supérieur au rendement de tout cycle irréversible fonctionnant entre les mêmes sources.

Remarque

Considérons un cycle réversible fonctionnant entre deux sources de chaleur de températures T_1 et T_2 .

Son rendement est $\rho_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Considérons maintenant un cycle irréversible fonctionnant entre les mêmes sources de chaleur de températures T_1 et T_2 . Son rendement est $\rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

D'après le théorème de Carnot on a :

Ce qui implique $\frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$

Soit donc pour un cycle ditherme irréversible on a :

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

le rendement de ce cycle ~~est~~ inférieur et ~~est~~ supérieur de ce rendement de cycle réversible
 $\rho < \rho_C$
 $\rho_{rev} > \rho_{irr}$

VI- RENDEMENT ET EFFICACITES DES MACHINES THERMIQUES FONCTIONNANT EN CYCLE DE CARNOT

- Pour un moteur thermique, nous avons défini précédemment son rendement comme étant :

$$\rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Si le cycle de cette machine est réversible (cycle de Carnot) on a encore :

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

Il en résulte que le rendement

$$\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- Pour une machine frigorifique nous avons défini précédemment son efficacité comme étant :

$$e = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

Si le cycle de cette machine est réversible (cycle de Carnot) on a encore :

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

Il en résulte que $e = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

- Pour une pompe à chaleur nous avons défini précédemment son efficacité comme étant :

$$e = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}$$

Si le cycle de cette machine est réversible (cycle de Carnot) on a encore :

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

Il en résulte que $e = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$

CHAPITRE VIII ENTROPIE

I – PROPRIETES DES CYCLES

I – 1-CYCLES DITHERMES

- Pour le cycle ditherme réversible on a :

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

- Pour le cycle ditherme irréversible on a :

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

I – 2- CYCLES POLYTHERMES-INEGALITE DE CLAUSIUS

On peut généraliser les deux relations précédentes

Considérons d'abord un cycle réversible comportant plus de deux sources de chaleur « cycle polytherme »

Désignons par Q_1, Q_2, \dots, Q_n les chaleurs échangées avec les n sources dont les températures sont respectivement T_1, T_2, \dots, T_n .

On admet sans démonstration qu'on a :

- Dans le cas d'un cycle polytherme réversible;

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

- Dans le cas d'un cycle polytherme non réversible

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} < 0$$

- Dans le cas général on a :

$$\sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

C'est l'inégalité de Clausius

I – 3- GENERALISATION DE L'INEGALITE DE CLAUSIUS

Supposons un cycle fonctionnant au contact d'une infinité de sources dont les températures varient d'une façon continue de l'une à l'autre et soient $\delta Q_1, \delta Q_2, \dots, \delta Q_n$ les chaleurs échangées avec ces sources. L'inégalité précédente se généralise comme suit :

$$\oint \frac{\delta Q}{T_s} \leq 0$$

T_s étant la température de la source avec laquelle le système échange la quantité de chaleur élémentaire δQ .

Le symbole \oint indique que l'intégrale s'étend à tout le cycle.

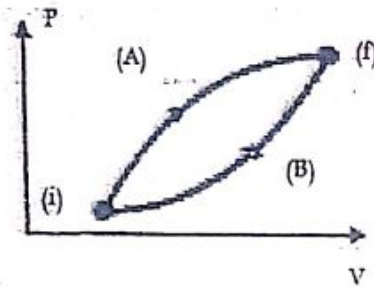
Remarque

- Dans le cas d'une transformation cyclique réversible quelconque, la température de la source s'identifie à tout instant à la température T du système et on a alors : $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

II – TRANSFORMATIONS NON CYCLIQUES

II – 1 CAS DE LA REVERSIBILITE. NOTION D'ENTROPIE

Considérons un système qui évolue d'un état d'équilibre initial (i) à un état d'équilibre final (f) par une série de transformations réversibles. Nous schématisons deux de ces transformations iAf et iBf



Si on considère la transformation inverse fBi, le cycle iAfBi est réversible et on peut écrire

$$\oint_{iAfBi} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_A \frac{\delta Q}{T} + \int_B \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\text{Soit } \int_A \frac{\delta Q}{T} = - \int_B \frac{\delta Q}{T}$$

(A) et (B) étant deux transformations quelconques de l'ensemble de toutes les transformations réversibles. On constate donc que $\int \frac{\delta Q}{T}$ est indépendante du chemin suivi et $\frac{\delta Q}{T}$ est donc une différentielle totale exacte d'une fonction d'état S qu'on appelle entropie telle que :

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = S_f - S_i = \Delta S$$

Dans le cas d'une transformation infinitésimale réversible lorsque le système à la température T reçoit une quantité de chaleur δQ , sa variation d'entropie est

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

Remarque

• L'entropie s'exprime normalement en Système Internationale (SI) en joule par degré Kelvin, mais souvent on emploie calorie par degré Kelvin.

• Pour une transformation réversible infinitésimale on peut alors écrire

$$\delta Q = TdS$$

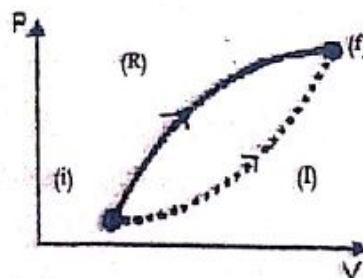
$$dU = TdS - PdV$$

• Pour une transformation adiabatique $\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0$. Une telle transformation se fait donc à entropie constante. On la qualifie de transformation isentropique.

II- 2 CAS DE L'IRREVERSIBILITE.

Considérons un système qui évolue d'un état d'équilibre initial (i) à un état d'équilibre final (f) des deux manières :

- Par une transformation irréversible iIf
- Par une transformation réversible iRf



Décrivons alors un cycle iIf+IRi. Ce cycle est entièrement irréversible (car l'une de ses portions l'est)

$$\oint_{i/f/R} \frac{\delta Q}{T_S} < 0$$

$$\Rightarrow \int_i^f \frac{\delta Q}{T_S} + \int_f^i \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T_S} - \int_i^f \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T_S} - (S_f - S_i) < 0$$

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T_S} < (S_f - S_i)$$

Cela signifie que lorsqu'un système évolue irréversiblement entre deux états d'équilibre (i) et (f) l'intégrale $\int \frac{\delta Q}{T_S}$ prise le long du chemin suivi est inférieure à la variation de l'entropie

Insistons ici sur le fait que T_S représente la température d'une source et non celle du système qui d'ailleurs peut ne pas être définie

- Pour une transformation élémentaire irréversible on a alors :

$$dS > \frac{\delta Q}{T_S}$$

dS est donc la somme de deux termes :

$$dS = dS_{\text{échange}} + dS_{\text{créée}}$$

la variation d'entropie échangée avec le milieu extérieur
l'entropie créée à l'intérieur d'un système.

Le premier terme $dS_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T_S}$ est la variation de l'entropie d'échange appelée aussi « reçue ». Ce

terme est nul pour une transformation adiabatique

Le second terme $dS_{\text{créée}}$ est l'entropie créée à l'intérieur du système au cours de sa transformation. Il est strictement positif ($dS_{\text{créée}} > 0$) pour tout processus réel (donc irréversible) et nul dans le cas de la réversibilité.

III- CALCUL DE LA VARIATION D'ENTROPIE

Il s'agit de calculer la variation d'entropie ΔS accompagnant le passage du système d'un état d'équilibre initiale (i) à un état d'équilibre final (f).

grandeur extensive $(\Delta S) = S_f - S_i$

Dans le cas d'une transformation irréversible le calcul de $\int_i^f \frac{\delta Q}{T_S}$ n'a pas un grand intérêt car on sait simplement que d'après ce qui précède que la variation de l'entropie ΔS est supérieur à la valeur de cette intégrale

Pour calculer effectivement ΔS il faut imaginer une transformation réversible ramenant le système de (i) à (f) puis évaluer $\int_i^f \frac{\delta Q}{T}$

Pour cette transformation réversible on sait que $\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$

III-1 Cas de la transformation adiabatique

Pour une transformation réversible adiabatique dite isentropique $\Delta S = 0$

III-2 Détente ou compression isotherme réversible d'un gaz parfait

Dans ce cas $T = \text{Cste}$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f \delta Q = \frac{Q}{T}$$

Nous avons vu que pour n moles de gaz parfait

$$Q = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Soit alors :



$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

III-3 Echauffement ou refroidissement réversible d'un corps à pression constante

Considérons l'échauffement ou le refroidissement isobare d'un corps (de capacité calorifique mc_p) de l'état d'équilibre initial (i) à l'état d'équilibre final (f)

La transformation étant isobare $\delta Q = mc_p dT$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = m \int_{T_i}^{T_f} \frac{c_p dT}{T}$$

Si on admet que c_p reste constante on a :

$$\Delta S = mc_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

$C_p \rightarrow$
 $mc_p \rightarrow$
 $mc_p \rightarrow$

III-4 Echauffement ou refroidissement réversible d'un corps à volume constant

Considérons l'échauffement ou le refroidissement isochore d'un corps (de capacité calorifique mc_v) de l'état d'équilibre initial (i) à l'état d'équilibre final (f)

La transformation étant isochore $\delta Q = dU = mc_v dT$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = m \int_{T_i}^{T_f} \frac{c_v dT}{T}$$

Si on admet que c_v reste constante on a :

$$\Delta S = mc_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

*transformation réelle
 ↓
 c'est une transformation irréversible.*

IV- EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME ISOLE

Si un système isolé est le siège d'une évolution spontanée donc irréversible entre états d'équilibre initial (i) et final (f) on a, puisque $\delta Q = 0$

$$0 < S_f - S_i \\ \Rightarrow S_f > S_i$$

L'entropie d'un système isolé ne peut que croître ($\Delta S > 0$)

Exemple

Soit un système isolé de l'extérieur grâce à une enceinte isolée. Au sein de ce système se trouve un corps C_1 à une température initiale T_1 et un corps C_2 à une température initiale T_2 . On suppose que ces deux corps sont identiques de même masse m et de même chaleur spécifique c . Mettons ces deux corps en contact thermique qui après un certain temps se mettent en équilibre thermique à la température T_e .

Dans cette opération le corps C_1 a échangé la quantité de chaleur

$$Q_1 = mc(T_e - T_1)$$

Et le corps C_2 a échangé une quantité de chaleur

$$Q_2 = mc(T_e - T_2)$$

Le système étant isolé ce qui implique :

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$mc(T_e - T_1) + mc(T_e - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

La variation de l'entropie du corps C_1

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_e} \frac{\delta Q_1}{T} = \int_{T_1}^{T_e} \frac{mcdT}{T} = mc \ln \left(\frac{T_e}{T_1} \right)$$

La variation de l'entropie du corps C_2

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_e} \frac{\delta Q_2}{T} = \int_{T_2}^{T_e} \frac{mcdT}{T} = mc \ln \left(\frac{T_e}{T_2} \right)$$

La variation de l'entropie du système est

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln \left(\frac{T_e}{T_1} \right) + mc \ln \left(\frac{T_e}{T_2} \right)$$

$$\Delta S = mc \ln \left(\frac{T_e^2}{T_1 T_2} \right) = mc \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right)$$

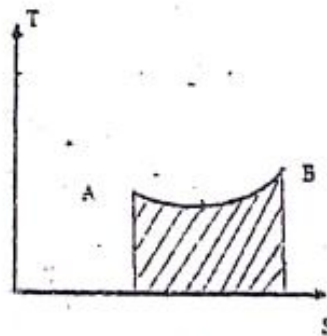
$$\text{Avec } (T_1 + T_2)^2 = (T_2 - T_1)^2 + 4T_1 T_2$$

$$\Delta S = mc \ln \left(1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S > 0$$

V- DIAGRAMME ENTROPIQUE

Dans un tel diagramme on porte la température T en ordonnée et l'entropie en abscisse ;
Pour une transformation réversible AB , l'aire hachurée sous la courbe (AB) est mesurée par



$$\int_{S_A}^{S_B} T dS = \int_A^B \delta Q = Q_{AB}$$

Q_{AB} est la quantité de chaleur reçue par le système dans la transformation AB

Dans le cas d'un cycle, l'aire de ce cycle dans le diagramme entropique représente la chaleur totale Q reçue par le système au cours du cycle. Q est positif si le cycle est parcouru dans le sens des « aiguilles d'une montre »

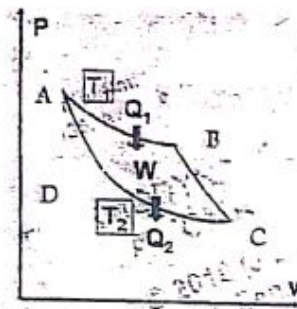


Diagramme de Clapeyron

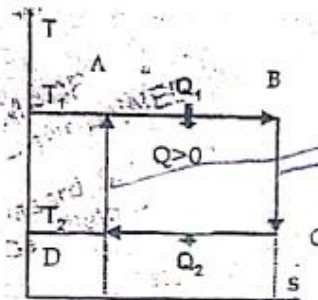


Diagramme entropique

*adiabatique
Q=0*

VI- ENTROPIE DE L'UNIVERS

Pour calculer cette entropie il faut considérer l'univers comme étant constitué du système et du milieu extérieur (plus précisément de sources de chaleur). La variation de l'entropie de l'univers est donc la somme algébrique de la variation de l'entropie du système et celles des sources de chaleur

$$\Delta S_{Univers} = \Delta S_{Système} + \Delta S_{Sources\ de\ chaleur}$$

VI-1- CAS DE LA REVERSIBILITE

Lors de l'échange réversible de chaleur entre une source de chaleur à la température T et un système, la température de cette dernière est pratiquement égale à celle de la source. Soit δQ la chaleur reçue par le système ; son entropie varie alors de : $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Corrélativement la source de chaleur a « reçu » la quantité de

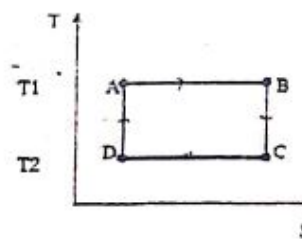
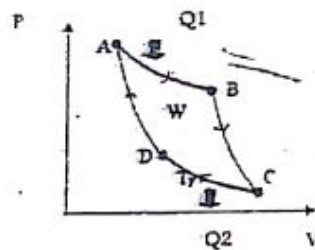
chaleur $-\delta Q$. Sa variation d'entropie est donc $-\frac{\delta Q}{T}$

Le total des deux variations précédentes montre que la variation de l'entropie de l'univers dans ce cas est nulle. Ce résultat est donc encore vrai pour l'ensemble de la transformation réversible.

Théorème : Pour toute transformation réversible, l'entropie de l'univers reste inchangée $\Delta S_{Univers} = 0$

Exemple

Soit un système qui décrit un cycle de Carnot



$$\Delta S_{Système} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA}$$

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

$$\Delta S_{Sources\ de\ chaleur} = \Delta S_{Sources\ chaude} + \Delta S_{Sources\ froide} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{Univers} = 0$$

VI-2- CAS DE L'IRREVERSIBILITE

Supposons qu'un système reçoit irréversiblement une quantité de chaleur δQ d'une source de chaleur à la température T_2 . Dans ce cas la température T du système doit être différente de celle de la source. On peut

imaginer pour le système une transformation réversible qui la ramène de son état final à son état d'équilibre initial ce qui permet de calculer la variation de son entropie, soit $dS_{\text{Système}} = \frac{\delta Q}{T}$

La variation de l'entropie de source de chaleur est : $dS_{\text{Source de chaleur}} = -\frac{\delta Q}{T_S}$

La variation de l'entropie de l'univers est donc :

$$dS_{\text{Univers}} = dS_{\text{Système}} + dS_{\text{Source de chaleur}} = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_S} = \frac{\delta Q(T_S - T)}{T T_S}$$

dS_{Univers} est toujours positif car :

- s'il s'agit d'un échauffement du système $\delta Q > 0$ et $(T_S - T) > 0$
- s'il s'agit d'un refroidissement du système $\delta Q < 0$ et $(T_S - T) < 0$

Ce résultat est donc vrai pour l'ensemble de la transformation irréversible

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{Univers}} > 0$$

Exemple

Prenons pour un un corps de capacité calorifique constante mc . Sa température initiale est T_0 . Mettons-le en contact avec une source de chaleur à la température T_S . T_S est nettement différente de T_0

Dans ces conditions, le corps se mettra en équilibre thermique avec la source par une transformation fondamentalement irréversible au cours de laquelle la température du corps passe de T_0 à T_S

Imaginons un échauffement (ou un refroidissement) réversible pour lequel la variation d'entropie du corps ou du système est donnée par :

$$\Delta S_{\text{Système}} = mc \ln\left(\frac{T_S}{T_0}\right)$$

Pour provoquer la variation de température du corps, celui-ci aura « reçu » une quantité de chaleur

$$Q = mc(T_S - T_0)$$

La source de chaleur aura elle « reçu » une quantité de chaleur :

$$-Q = mc(T_0 - T_S)$$

La variation d'entropie de la source est donc :

$$\Delta S_{\text{Source de chaleur}} = mc \left(\frac{T_0 - T_S}{T_S} \right)$$

La variation d'entropie de l'univers est donc :

$$\Delta S_{\text{Univers}} = \Delta S_{\text{Système}} + \Delta S_{\text{Source de chaleur}} = mc \left[\ln\left(\frac{T_S}{T_0}\right) + \frac{T_0}{T_S} - 1 \right]$$

Une discussion mathématique du signe de cette expression montre que $\Delta S_{\text{Univers}} > 0$ dans tous les cas sauf pour $T_S = T_0$ où $\Delta S_{\text{Univers}} = 0$ (où il ne se passe rien).

VII- ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT

VII-1 Entropie en fonction des variables T et V

La quantité de chaleur reçue pour n moles d'un gaz parfait est :

$$\delta Q = C_V dT + PdV = \frac{nR}{\gamma - 1} dT + \frac{nRT}{V} dV$$

La transformation étant réversible

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

$$S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln T + nR \ln V + S_0$$

Remarque

- Pour une transformation réversible finie

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

- Pour une transformation isentropique (adiabatique réversible)

$$dS = 0 \quad \Rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = Cste$$

VII-2 Entropie en fonction des variables T et P

La quantité de chaleur reçue pour n moles d'un gaz parfait est :

$$\delta Q = C_p dT - V dP = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} dT - \frac{nRT}{P} dP$$

La transformation étant réversible

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{nR}{P} dP$$

$$S = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \ln T - nR \ln P + S_0$$

S_0 est une constante

Remarque

- Pour une transformation réversible finie

$$\Delta S = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

- Pour une transformation isentropique (adiabatique réversible)

$$dS = 0 \quad \Rightarrow \quad TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cste$$

VII-3 Entropie en fonction des variables P et V

La quantité de chaleur reçue pour n moles d'un gaz parfait est :

$$\delta Q = C_p \frac{P}{nR} dV + C_v \frac{V}{nR} dP$$

La transformation étant réversible

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_p \frac{P}{nRT} dV + C_v \frac{V}{nRT} dP$$

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}$$

$$S = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \ln V + \frac{nR}{\gamma-1} \ln P + S_0$$

S_0 est une constante

Remarque

- Pour une transformation réversible finie

$$\Delta S = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

- Pour une transformation isentropique (adiabatique réversible)

$$dS = 0 \quad \Rightarrow \quad PV^\gamma = Cste$$

Handwritten notes on the right side of the page:

$$nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

$$nR \ln\left(\frac{T_{s10} - T_s}{T_{s10} - T_s}\right)$$

$$nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

CHAPITRE IX

APPLICATIONS DES DEUX PRINCIPES : MACHINES THERMIQUES

I-MACHINES THERMIQUES

I-1- DEFINITION

On appelle machine thermique, un système thermodynamique (en général un fluide) décrivant des cycles fermés de transformations au cours desquels il échange du travail avec le milieu extérieur et de la chaleur avec un ou plusieurs thermostats *ex: (moteur de voiture)*

I-2- RELATIONS FONDAMENTALES

Le premier principe appliqué au système sur un cycle s'écrit :

$$\Delta U = 0 \Rightarrow W + \sum_i Q_i = 0$$

Le second principe appliqué au système sur un cycle s'écrit :

$$\Delta S = 0 \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Q_i représente la quantité de chaleur échangée (reçue algébriquement) par le système avec le thermostat à la température T_i . Cette inégalité de Clausius devient une égalité si le cycle est décrit de manière réversible donc si toutes les transformations qui le constituent sont réversibles.

I-3- CLASSIFICATION DE MACHINES THERMIQUES :

On classe les machines thermiques en fonction du travail échangé avec l'extérieur en :

- *Machines motrices* qui fournissent du travail à l'extérieur : $W < 0$.
- *Machines réceptrices* qui reçoivent du travail de l'extérieur : $W > 0$.

Puis on distingue le nombre de sources qui échangent de la chaleur avec le système :

- Machines monothermes
- Machines dithermes

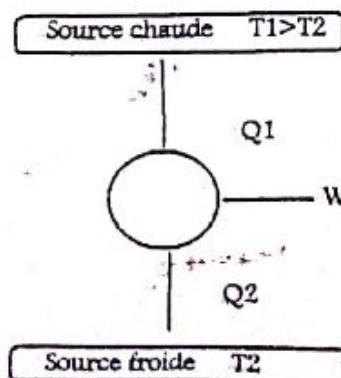
II- MACHINES MONOTHERMES *(mais pas d'intérêt pratique.)*

C'est une machine à une seule source T_0 . La machine est alors nécessairement réceptrice car $Q/T_0 < 0$ impose $W > 0$. Ce cas est sans intérêt.

III- MACHINES DITHERMES:

III-1- PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

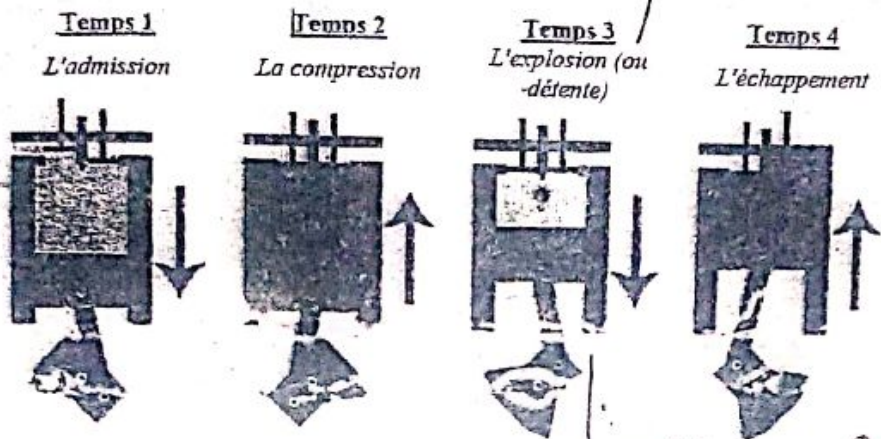
C'est un système thermodynamique permettant l'échange du travail avec le milieu extérieur et chaleur avec deux sources qui dans la suite seront conventionnellement appelées source chaude (T_1) et sources froide (T_2)



1^{er} Principe ou bilan énergétique $\Rightarrow Q_1 + Q_2 + W = 0$

combustion + détente

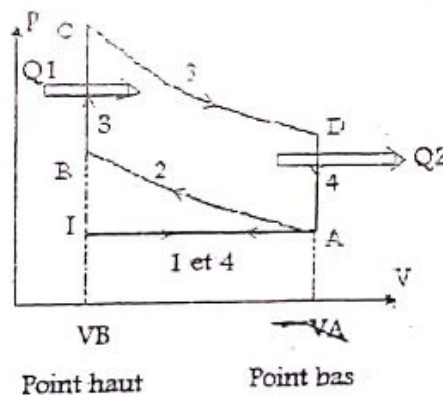
P'entrent de l'air avec l'essence.



Un cycle correspond à deux tours du vilebrequin.

l'air + O₂ → CO₂ + H₂O avec T ↑ donc le piston se déplace vers le bas.

Le cycle théorique, est le cycle de Beau de Rochas ou d'Otto. Il est composé de deux isochores et de deux isentropiques



dépense
↑
gain
↓

Le premier temps 1 de I à A est l'admission à pression constante ; la soupape d'admission est ouverte..
 La soupape se ferme ; le piston remonte ; c'est le deuxième temps 2 de compression de B à C.
 L'explosion se fait rapidement à volume constant, suivie par la détente isentropique qui est le temps moteur : c'est le troisième temps 3 explosion-détente de B à C, puis à D.
 La soupape d'échappement s'ouvre, mettant le cylindre à la pression extérieure, puis les gaz s'échappent : c'est le quatrième temps d'échappement, de D à A, puis à I.
 Il s'agit en fait d'un système ouvert, puisque les gaz d'échappement ne sont pas identiques à l'air admis initialement. Cependant, si l'on ne tient pas compte de l'aspect chimique du problème, on peut considérer que l'air qui sort, revenu à la pression et à la température extérieure, peut être réinjecté à l'entrée et le système décrit un cycle.

On comprime (AB) un mélange d'air et d'essence (préparé par passage de l'air dans le carburateur ou par injection d'essence dans la pipe d'admission) ou bien un mélange d'air et de gaz, pour les moteurs à gaz : la combustion du mélange comprimé est déclenchée par une étincelle (à la bougie) ; cette combustion est très rapide et conduit à un échauffement et à une augmentation brutale de la compression à volume presque constant (BC). La détente motrice (CD) a lieu ensuite jusqu'à ce que le volume (donc le volume massique) du gaz revienne (D) à la même valeur que précédemment (A) c'est à dire au volume total du cylindre. On a ensuite renouvellement des gaz - échappement - admission : le cycle idéal correspondant (cycle de OTTO) est formé de 2 isentropes (AB et CD) et 2 isochores (BC et DA)

Calcul du Rendement théorique

On définit le taux de compression τ , rapport des volumes $\tau = V_A/V_B$

On peut faire facilement les calculs pour un gaz parfait de γ indépendant de T et en considérant que, lors de la combustion, on apporte une quantité de chaleur Q_1 à de l'air. Le rendement est alors le rapport du travail (-W) fourni à l'arbre de la machine rapporté à la quantité de chaleur Q_1

$$\rho = \frac{(-W)}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$Q_1 = C_V(T_C - T_B)$$

$$Q_2 = C_V(T_A - T_D)$$

$$\Rightarrow \rho = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

L'isentrope AB $\Rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \tau^{\gamma-1}$

L'isentrope CD $\Rightarrow T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \tau^{\gamma-1}$

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

$$\Rightarrow \rho = 1 - \frac{1}{\tau^{\gamma-1}} = \epsilon = 1 - \tau^{1-\gamma}$$

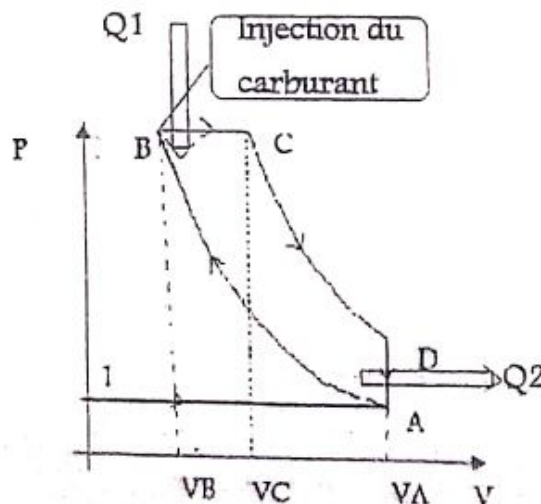
Le rendement ne dépend que du taux de compression τ . Les ordres de grandeurs sont donnés dans le tableau suivant (pour $\gamma = 1.4$)

τ	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\eta = 1 - \frac{1}{\tau^{\gamma-1}}$	0,24	0,39	0,43	0,47	0,51	0,54	0,56	0,58	0,60

$\tau^{\gamma-1} = 0,6 \tau$

III-3- 2-2-Moteur Diesel

On comprime de l'air, sans combustible AB ; quand cet air est comprimé (point sur haut B) on injecte dans le cylindre le combustible (gaz-oil) grâce à une pompe extérieure à haute pression - 100 à 250 bars - ; ce combustible pulvérisé dans le cylindre s'enflamme spontanément en présence de l'air chauffé par la compression ; la pompe d'injection est calculée de telle manière que l'injection dure une partie importante du cycle (BC) et si bien que la pression reste sensiblement constante bien que le volume du gaz augmente ; on cesse l'injection à un moment qui dépend de la charge du moteur (position de l'accélérateur) et la fin de la course du piston correspond à la fin de la détente (DA) ; en D on est au point mort bas d'où l'on poursuivra par échappement et admission ; le cycle idéal correspondant (DIESEL) est formé de 2 isentropes (AB et CD) une isobare (BC) et une isochore (DA)



Rendement théorique

On définit le taux de compression τ , rapport des volumes $\tau = V_A/V_B$ et la charge du moteur $v = V_C/V_B$ (qui serait égal à un pour un moteur à explosion).

2^{ème} Principe ou bilan entropique $\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

III-2- DIAGRAMME DE FONCTIONNEMENT OU DIAGRAMME DE RAVEAU

On appelle diagramme de Raveau un diagramme dont les axes sont respectivement Q_1 et Q_2 . Nous allons faire figurer sur ce diagramme deux droites :

► La droite de travail nul : d'après l'écriture du premier principe appliqué à la machine ditherme, si $W = 0$ alors $Q_1 + Q_2 = 0$ qui est l'équation de la droite.

• La droite de réversibilité : pour une évolution réversible du système, la variation d'entropie (qui est nulle pour un cycle) se limite à l'entropie reçue et donc $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$.

La droite de travail nul associée aux deux axes partagent le plan de Raveau en six zones qui correspondent aux différents signes possibles des grandeurs algébriques W , Q_1 et Q_2 , le premier principe excluant qu'elles soient toutes les trois de même signe.

La droite de réversibilité partage le plan de Raveau en deux parties, seule la partie

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ étant autorisée par le second principe.

On s'aperçoit qu'il existe quatre possibilités de fonctionnement compatibles avec les deux principes de la thermodynamique pour une machine ditherme :

Zone 1 : $W < 0$, $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$

Le système reçoit Q_1 et le transforme en travail $-W$ et chaleur $-Q_2$ cédés au milieu extérieur et à la source froide. Ce type de système est appelé moteur thermique

Zone 2 : $W > 0$, $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$

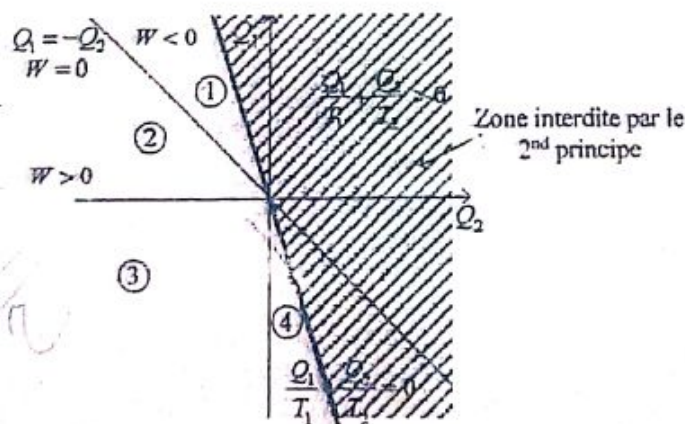
Type de fonctionnement inutile : on fournit un travail pour faire un transfert de chaleur d'une source chaude à une source froide.

Zone 3 : $W > 0$, $Q_1 < 0$, $Q_2 < 0$

Fonctionnement aussi inutile : un cycle monotherme suffit pour transformer du travail en chaleur

Zone 4 : $W > 0$, $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$

Transfert de chaleur d'une source froide vers une source chaude grâce à un travail. Ce type de système est une machine frigorifique ou pompe à chaleur

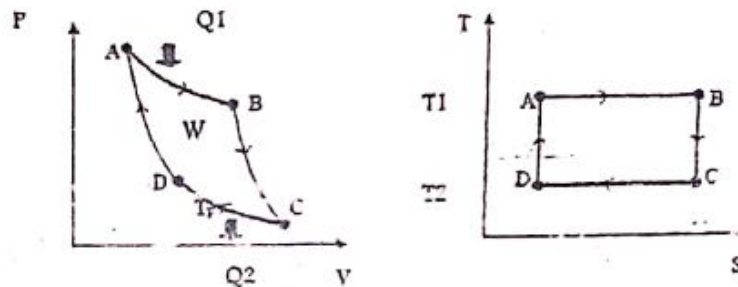


III-3- MOTEURS THERMIQUES DITHERMES

III-3-1- Moteur idéal : Cycle de Carnot

$\rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



III-3- 2- Moteurs à combustion interne

On distingue le cycle à 4 temps et le cycle à 2 temps

Cycle à 4 temps (moteur à 2 soupapes pour admission, échappement)

- 1^{er} temps : expiration de nouveau mélange
- 2^{es} temps : compression (explosion ou combustion plus au moins rapide)
- 3^{es} temps : détente (temps moteur)
- 4^{es} temps : refoulement des gaz brûlés

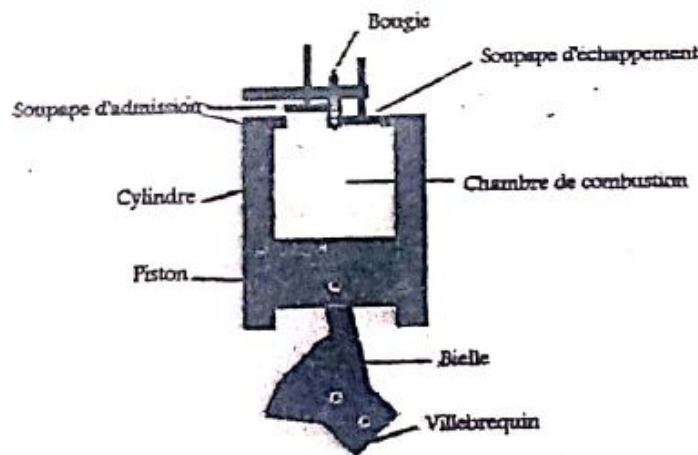
Cycle à 2 temps (moteur à lumières pour échappement en balayage)

- 1^{er} temps : compression (explosion ou combustion plus au moins rapide)
- 2^{es} temps : détente (temps moteur)

(Vers la fin de la détente, le piston découvre une première lumière par où les gaz commencent à s'échapper puis une deuxième lumière par où le nouveau mélange, préalablement comprimé légèrement, vient remplir le cylindre en repoussant ce qui restait des gaz brûlés = balayage).

III-3- 2-1-Moteurs à explosion. Moteurs à essence ou à gaz

Le premier moteur à explosion a été mis au point par Otto en 1878. Le cycle du moteur à 4 temps a été proposé par Beau de Rochas en 1862.



Les 4 temps du moteur à explosion sont les suivants :

- 1^{er} temps : La soupape d'admission s'ouvre et le piston descend, aspirant le mélange air-essence
- 2^{es} temps : Les soupapes d'admission et d'échappement se ferment. Le piston remonte comprimant le mélange air-essence
- 3^{es} temps : Les deux soupapes fermées, la bougie émet une étincelle provoquant l'explosion du mélange air-essence. La pression fournie permet de faire redescendre le piston (*temps moteur*)
- 4^{es} temps : La soupape d'échappement s'ouvre et le piston remonte permettant l'évacuation des gaz brûlés que l'on retrouvera à la sortie du pot d'échappement

On peut faire facilement les calculs pour un gaz parfait de γ indépendant de T et en considérant que, lors de la combustion, on apporte une quantité de chaleur Q_1 à l'air. Le rendement est alors le rapport du travail ($-W$) fourni à l'arbre de la machine rapporté à la quantité Q_1

$$\rho = \frac{(-W)}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$Q_1 = C_P(T_C - T_B)$$

$$Q_2 = C_V(T_A - T_D)$$

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

$$\frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \frac{\frac{T_D}{T_B} - \frac{T_A}{T_B}}{\frac{T_C}{T_B} - 1}$$

$$\text{L'isentrope } \underline{AB} \Rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} = \tau^{\gamma-1}$$

$$\text{L'isobare } \underline{BC} \Rightarrow \frac{T_C}{T_B} = \left(\frac{V_C}{V_B} \right) = \nu$$

$$\text{L'isentrope } \underline{CD} \Rightarrow \frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{V_C}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{\nu}{\tau} \right)^{\gamma-1}$$

$$\text{D'où } \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \frac{\frac{T_D}{T_B} - \frac{T_A}{T_B}}{\frac{T_C}{T_B} - 1} = \frac{\nu \left(\frac{\nu}{\tau} \right)^{\gamma-1} - \frac{1}{\tau^{\gamma-1}}}{\nu - 1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\rho = 1 - \frac{\nu^{\gamma} - 1}{\gamma \tau^{\gamma-1} (\nu - 1)}}$$