

Thermodynamique

I & II

Cours
Semestre S4
CP2

Dr. A.KHALED
ENSA - Al Houciema
Dépt. G. Civil, Énergétique & Environnement
Année Universitaire 2019/2020

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| 1 Définitions & Grandeurs fondamentales | 11 |
| 1.1 Introduction | 11 |
| 1.2 Systèmes thermodynamiques | 12 |
| 1.3 Propriétés des parois d'un système | 13 |
| 1.4 Variables thermodynamiques | 13 |
| 1.4.1 État d'un système | 13 |
| 1.4.2 Variables d'état d'un système thermodynamique | 13 |
| 1.4.3 Fonctions d'état | 14 |
| 1.4.4 Notion d'équilibre thermodynamique | 14 |
| 1.5 Transformations ou processus thermodynamiques | 16 |
| 1.5.1 Classification des transformations | 16 |
| 1.6 Notions de pression et de température | 18 |
| 1.6.1 Notions de pression | 18 |
| 1.6.2 Notions de température | 18 |
| 1.7 Notions de travail d'une force de pression et de chaleur | 19 |
| 1.7.1 Calcul du travail d'une force de pression W | 20 |
| 1.7.2 Diagramme de Clayperon | 21 |
| 1.7.3 Notion de chaleur Q | 21 |
| 1.7.4 Chaleur spécifique | 22 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1.7.5 | Changement d'état : Chaleur latente | 22 |
| 1.7.6 | Capacité calorifique ou thermique | 24 |
| 2 | Notions de base : Gaz parfait | 25 |
| 2.1 | Introduction | 25 |
| 2.2 | Variables et fonctions d'état | 26 |
| 2.3 | Gaz parfait | 27 |
| 2.4 | Température d'un gaz | 27 |
| 2.5 | Équation d'état d'un gaz parfait | 28 |
| 2.6 | Notion d'énergie interne U d'un gaz parfait | 29 |
| 2.7 | Expression de la chaleur et des coefficients thermiques | 30 |
| 2.7.1 | Relations entre coefficients thermiques | 30 |
| 2.8 | Notions sur les gaz réels | 32 |
| 2.8.1 | Equation d'état de <i>Van Der Waals</i> | 33 |
| 2.9 | Autres équations d'état du gaz parfait | 34 |
| 3 | Premier principe de la thermodynamique | 36 |
| 3.1 | Introduction | 36 |
| 3.2 | Premier principe de la thermodynamique | 37 |
| 3.2.1 | Convention de signe | 37 |
| 3.3 | Quelques propriétés de l'énergie interne U | 38 |
| 3.4 | Lois de Joule | 39 |
| 3.5 | Transformations réversibles d'un gaz parfaits | 42 |
| 3.5.1 | Transformation isotherme $T = C^{ste}$ | 42 |
| 3.5.2 | transformation isobare $P = C^{ste}$ | 43 |
| 3.5.3 | Transformation isochore $V = C^{st}$ | 44 |
| 3.5.4 | Transformation adiabatique | 45 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Notions de transfert de chaleur | 47 |
| 4.1 | Introduction | 47 |
| 4.2 | Flux de chaleur | 47 |
| 4.3 | Formulation d'un problème de transfert de chaleur | 48 |
| 4.4 | Transfert de chaleur par conduction | 49 |
| 4.5 | Transfert de chaleur par convection | 50 |
| 4.6 | Transfert de chaleur par rayonnement | 51 |
| 4.7 | Combinaison des modes de transfert de chaleur | 52 |
| 5 | Le second principe de la thermodynamique & Entropie | 53 |
| 5.1 | Transformations : réversible et irréversible | 53 |
| 5.1.1 | Pourquoi la nécessité d'un deuxième principe ? | 53 |
| 5.1.2 | Irréversibilité | 54 |
| 5.2 | Deuxième principe de la thermodynamique | 55 |
| 5.2.1 | Énoncé moderne : Ilya Prigogine | 55 |
| 5.2.2 | Échange et création d'entropie | 56 |
| 5.3 | Bilan entropique : Cas particuliers | 57 |
| 5.4 | Énoncés historiques du second principe | 57 |
| 5.4.1 | Énoncé de Rudolf Clausius (1822-1888) | 58 |
| 5.4.2 | Énoncé de William Thomson connu sous le nom de Kelvin (1824-1907) | 58 |
| 5.4.3 | Identités thermodynamiques | 59 |
| 5.4.4 | Inégalité de Clausius | 59 |
| 5.4.5 | Conséquence importante du 2 ^{me} principe | 60 |
| 5.5 | Entropie d'un gaz parfait | 61 |
| 5.6 | Énergie libre F, Enthalpie libre G | 62 |
| 5.7 | Troisième principe de la thermodynamique | 63 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 6 | Machines Thermiques | 65 |
| 6.0.1 | Introduction | 65 |
| 6.0.2 | Étude d'une machine cyclique | 66 |
| 6.0.3 | Machine monotherme | 66 |
| 6.1 | Machine ditherme | 67 |
| 6.2 | Moteur réversible : Cycle de Carnot | 68 |
| 6.3 | Moteur thermique réel « moteur à explosion » : Cycle de Beau de Rochas ($W < 0$) | 71 |
| 6.4 | Pompe à chaleur ($Q_C < 0$) | 78 |
| 6.5 | Machine frigorifique (Ou climatiseur)($Q_F > 0$) | 79 |
| 7 | Changement d'état d'un corps pur | 80 |
| 7.1 | Introduction | 80 |
| 7.2 | Les états de la matière | 81 |
| 7.3 | Transitions de phase d'un corps pur | 81 |
| 7.3.1 | Quelques définitions essentielles | 81 |
| 7.3.2 | Variance d'un système | 82 |
| 7.3.3 | Titre massique | 83 |
| 7.3.4 | Diagramme (P,V) | 83 |
| 7.4 | Diagramme (P, V) pour l'équilibre Liquide-Gaz (ou Diag. de Clayperon) | 84 |
| 7.4.1 | Isotherme d'Andrews | 84 |
| 7.5 | Théorème des moments | 85 |
| 7.6 | Étude thermodynamique d'une transition de phase | 86 |
| 7.6.1 | Variation de l'enthalpie de transition de phase | 87 |
| 7.6.2 | Variation de l'entropie de transition de phase | 88 |

Table des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Exemple de système thermodynamique quelconque | 12 |
| 1.2 | Systèmes thermodynamiques : a/- Sys. ouvert, b/- Sys. fermé, c/- Sys. isolé | 13 |
| 1.3 | Équilibre thermique d'un système | 15 |
| 1.4 | Équilibre mécanique d'un système | 15 |
| 1.5 | Équilibre chimique d'un système | 15 |
| 1.6 | Exemple d'une transformation thermodynamique | 16 |
| 1.7 | Exemple d'une transformation réversible par ajout de masse dM . . . | 17 |
| 1.8 | Exemple d'une transformation irréversible par ajout brusque d'une masse M | 17 |
| 1.9 | Compression d'un gaz | 20 |
| 1.10 | Représentation du travail sur le diagramme de Clayperon | 21 |
| 1.11 | Changement d'état de la matière | 23 |
| 2.1 | Un gaz parfait peut être visualisé comme un ensemble de boules en mouvement désordonné. Elles se répercutent sans frottement et sans attraction mutuelle. La vitesse des boules change à chaque heurt. . . | 25 |
| 2.2 | Schéma de l'effet de l'interaction moléculaire sur la pression du gaz réel | 34 |
| 3.1 | Échange de chaleur et de travail avec l'extérieur : convention de signe | 38 |
| 3.2 | Expérience de Joule | 40 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.3 | fig (A) : Détente (réchauffement) dans le sens $2 \mapsto 1$, Compression (refroidissement) dans le sens $1 \mapsto 2$ à $T = C^{ste}$ d'un gaz parfait. Fig(B) : Exemple de système fermé. compression sens du piston 1 et détente sens 2 | 43 |
| 3.4 | Fig.A : Évolution isobare d'un gaz parfait. Fig (B.1,2) représente un exemple de système fermé, le piston exerce une force constante tout au long de l'évolution. | 44 |
| 3.5 | Travail de forces de pression d'un échauffement isochore dans un système fermé | 45 |
| 4.1 | Flux de chaleur entre deux corps en contact | 48 |
| 4.2 | Inventaire des flux de chaleur dans le système (S) | 49 |
| 4.3 | Transfert de chaleur par conduction : loi de Fourier | 50 |
| 4.4 | Transfert de chaleur par convection : loi de Newton | 50 |
| 5.1 | <i>Détente adiabatique dans le vide.</i> | 53 |
| 5.2 | <i>Bondissement d'une balle sur le sol.</i> | 54 |
| 5.3 | <i>Entropie d'un système fermé.</i> | 55 |
| 5.4 | <i>Second principe selon Clausius.</i> | 58 |
| 5.5 | <i>Second principe selon Kelvin.</i> | 58 |
| 5.6 | Connaissez-vous ces savants ?? | 64 |
| 6.1 | <i>Schéma d'une machine monotherme.</i> | 66 |
| 6.2 | <i>Schéma d'un radiateur thermique.</i> | 67 |
| 6.3 | <i>Schéma de principe d'un moteur à explosion.</i> | 67 |
| 6.4 | <i>Schéma de principe d'une machine frigo et pompe à chaleur.</i> | 68 |
| 6.5 | <i>Cycle de Carnot.</i> | 69 |
| 6.6 | <i>Schéma d'un moteur à essence.</i> | 71 |
| 6.7 | <i>Cycle réel d'un moteur à essence. P.M.H : Point Mort Haut ($V = V_{min}$); P.M.B : Point Mort Bas ($V = V_{max}$).</i> | 72 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.8 | 1 ^{er} temps : Admission (air + essence), mouvement du piston vers le bas ($V = V_{max}$). | 73 |
| 6.9 | 2 ^{ème} temps : Compression du mélange, mouvement du piston vers le haut ($V = V_{min}$). | 74 |
| 6.10 | 3 ^{ème} temps : Combustion et explosion du mélange, mouvement du piston vers le bas. | 75 |
| 6.11 | 4 ^{ème} temps : Échappement du gaz brûlé, mouvement du piston vers le haut. | 76 |
| 6.12 | Cycle de Beau de Rochas | 77 |
| 7.1 | Transitions de phase d'un corps pur, orientées selon un axe vertical correspondant aux entropies croissantes | 80 |
| 7.2 | Les quatre états physiques principaux de la matière | 81 |
| 7.3 | Les états d'équilibre d'un système thermodynamique en $f(P, T, V)$ | 82 |
| 7.4 | Diagramme (P, T) de changement d'état | 83 |
| 7.5 | Isothermes d'Andrews | 84 |
| 7.6 | Diagramme de Clapeyron d'un corps pur biphasé | 85 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Chaleur latente de quelques corps | 23 |
| 2.1 | Valeurs des constantes a et b de <i>Van Der Waals</i> pour quelques gaz . . | 34 |

INTRODUCTION

La thermodynamique est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines construites, la relation entre les phénomènes *thermiques* et les phénomènes *dynamiques*, d'où son nom *thermodynamique*. Son domaine a rapidement dépassé ce cadre en raison de la portée universelle des principes qui la fondent. Dans le cadre de ce cours on se limitera au premier principe, énoncé par J. Mayer. Le deuxième principe, énoncé sous diverses formes par S. Carnot, R. Clausius et J. Thomson, introduit une nouvelle grandeur non conservative, l'entropie, dont la production est directement liée au sens d'écoulement du temps. Ce n'est donc pas un hasard si la thermodynamique complète les autres disciplines de la physique (mécanique, optique, électromagnétique...) et joue un rôle majeur dans d'autres domaines tels que la chimie et la biologie. Les physiciens se sont posés le problème de l'interprétation fondamentale de la thermodynamique, c'est à dire de sa compréhension en termes microscopiques. Parmi eux, on cite J. Maxwell et surtout L. Boltzmann ont apporté des contributions décisives : le premier a précisé en termes de collisions de molécules l'équilibre thermodynamique, le second est allé encore plus loin en tentant d'expliquer, dans ces mêmes termes, l'évolution du système.

Chapitre 1

Définitions & Grandeurs fondamentales

1.1 Introduction

D'origine grec, le mot thermodynamique est composé de deux parties : *thermo* qui veut dire chaleur et *dynamique* qui signifie travail ou mouvement. Le mot composé veut dire mouvement produit à partir de la chaleur. La thermodynamique est apparue en tant que science à partir du *XVIII* siècle avec la création de la machine à vapeur. Son but est d'étudier es différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles : énergie thermique \iff énergie mécanique, chimique...etc. La thermodynamique compte plusieurs branches, à savoir :

- \iff Thermodynamique classique : considère les systèmes sous leurs aspects macroscopiques en utilisant des grandeurs mesurables telles que la pression P, la température T et le volume V
- \iff Thermodynamique chimique : étude des chaleurs des réactions et des propriétés thermodynamiques des équilibres chimiques
- \iff Thermodynamique statistique : considère les systèmes sous leurs aspects microscopiques et s'appuie sur la mécanique statistique
- \iff Thermodynamique technique : application de la thermodynamique à l'étude des machines thermiques, frigorifiques,..etc

1.2 Systèmes thermodynamiques

Un système est une quantité de matière (solide, liquide ou gaz) séparée du milieu extérieur par une surface appelée frontière à travers laquelle se fait un échange d'énergie (chaleur Q , travail W) et de matière.

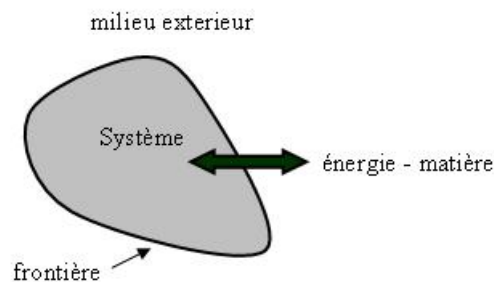


FIGURE 1.1 – Exemple de système thermodynamique quelconque

Exemple : un liquide contenu dans un réservoir.

On distingue trois types de systèmes.

1. Système ouvert
2. Système fermé
3. Système isolé

Système ouvert :

Un système est dit ouvert s'il peut se transformer en échangeant de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Système fermé :

Un système est dit fermé si ses frontières sont telles qu'aucune masse ne peut ni s'échapper ni pénétrer dans le système mais les échanges d'énergie avec le milieu extérieur sont possibles.

Système isolé :

Un système isolé est un système dont les frontières empêchent tout échange d'énergie et de matière avec l'entourage.

Système adiabatique :

aucun échange de chaleur avec l'extérieur (surface imperméable à la chaleur)

Système diathermane :

surface (ou paroi) permettant le passage de la chaleur.

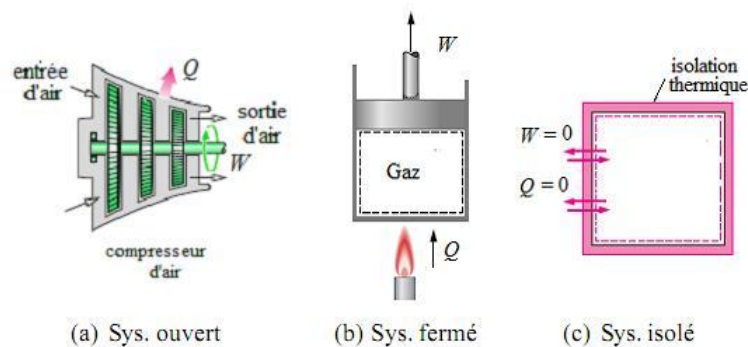


FIGURE 1.2 – Systèmes thermodynamiques : a/- Sys. ouvert, b/- Sys. fermé, c/- Sys. isolé

1.3 Propriétés des parois d'un système

Lorsqu'un système possède une paroi thermiquement conductrice de la chaleur, la paroi est *diatherme* ou *diathermane*.

Lorsqu'un système possède une paroi n'admettant aucun transfert de chaleur, la paroi est *adiabatique*.

Remarque :

Une paroi adiabatique peut échanger de la chaleur, sous forme de travail.

1.4 Variables thermodynamiques

1.4.1 État d'un système

L'état d'un système est défini par les valeurs d'un certain nombre de grandeurs physiques mesurables dites variables (ou paramètres) d'état. Exp : volume (V), pression (P), température (T), viscosité (μ),...etc.

1.4.2 Variables d'état d'un système thermodynamique

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

VARIABLES INTENSIVES :

ce sont des grandeurs indépendantes de la quantité de matière (ne sont pas

additives) et définies ponctuellement

Exemple 1 : la pression (P [kPa]), la température (T [K]), la masse volumique (ρ [kg/m^3]), potentiel chimique (μ [$kJ/kmol$]),...etc.

VARIABLES EXTENSIVES :

Ce sont des grandeurs proportionnelles à la quantité de matière (sont additives).

Exemple 2 : la masse (m [kg]), le volume (V [m^3]), le nombre de mole (n [$kmol$]),...etc.

Exemple 3 : supposons deux systèmes identiques placés ensemble. Il est clair que les variables extensives (m , V et n) vont doubler alors que les variables intensives (P , T et ρ) ne vont pas changer.

1.4.3 Fonctions d'état

Ce sont des relations mathématiques qui lient les variables d'état (*intensives* ou *extensives*) d'un système thermodynamique, par exemple : l'énergie interne (U [kJ]), l'enthalpie (H [kJ]), l'entropie (S [kJ/K]),...etc. Les fonctions d'état sont extensives et leurs variations, au cours d'une transformation, dépendent uniquement de l'état initial et final du système et non du chemin suivi (la manière dont le système passe de l'état initial à l'état final).

1.4.4 Notion d'équilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque toutes ses variables d'état intensives demeurent uniformes (identiques en tout point du système) et constantes dans le temps. L'équilibre thermodynamique résulte de la conjonction de trois équilibres : thermique, mécanique et chimique.

◆ **ÉQUILIBRE THERMIQUE :**

La température, en tout point du système, est uniforme et constante (égalité de température).

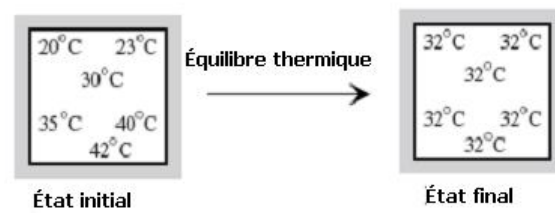


FIGURE 1.3 – Équilibre thermique d'un système

◆ **ÉQUILIBRE MÉCANIQUE :**

la pression, en tout point du système, uniforme et constante (égalité des pressions).

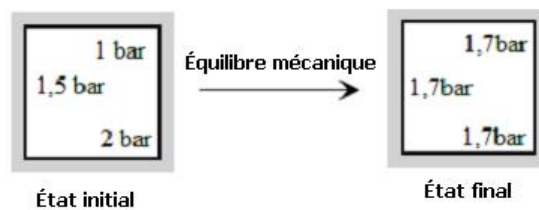


FIGURE 1.4 – Équilibre mécanique d'un système

◆ **ÉQUILIBRE CHIMIQUE :**

La composition chimique du système uniforme et constante (égalité du potentiel chimique).

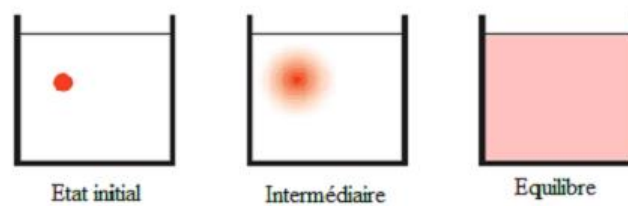


FIGURE 1.5 – Équilibre chimique d'un système

1.5 Transformations ou processus thermodynamiques

La thermodynamique étudie le passage d'un système d'un état d'équilibre (état initial) vers un autre état d'équilibre (état final). Ce passage est appelé transformation thermodynamique ou processus thermodynamique.

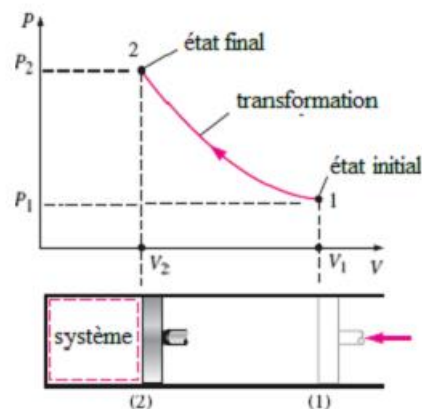


FIGURE 1.6 – Exemple d'une transformation thermodynamique

1.5.1 Classification des transformations

Définitions :

TRANSFORMATION OUVERTE :

Quand l'état d'équilibre final est différent de l'état d'équilibre initial, le système a décrit une transformation ouverte.

TRANSFORMATION FERMÉE OU CYCLIQUE :

Lorsque l'état final, après un certain nombre de transformations, est identique à l'état initial, le système a décrit un cycle de transformations. Toute transformation cyclique peut être décomposée en la somme de deux transformations ouvertes.

TRANSFORMATION RÉVERSIBLE :

Une transformation réversible est une transformation quasi-statique qui peut évoluer en sens inverse (transformation inversable) et passe exactement par les mêmes états d'équilibre intermédiaires aussi bien pour le système que pour le milieu extérieur. Dans la pratique, une transformation

peut approcher la réversibilité si elle est effectuée aussi lentement que possible et si les frottements sont négligeables, et si les écarts de température (comme tous les gradients des variables intensives) restent faibles

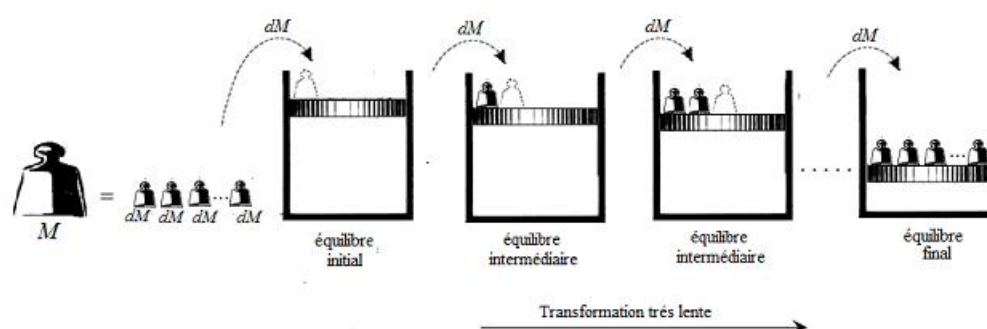


FIGURE 1.7 – Exemple d’une transformation réversible par ajout de masse dM

TRANSFORMATION IRRÉVERSIBLE :

Si au cours d’une transformation, qui fait passer le système d’un état d’équilibre (A) à un état d’équilibre (B), les états successifs intermédiaires ne sont pas des états d’équilibre, la transformation est dite irréversible. Notons que toutes les *transformations réelles sont irréversibles*.

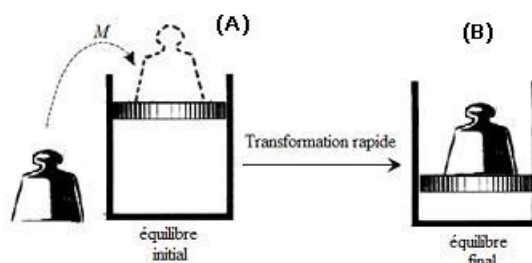


FIGURE 1.8 – Exemple d’une transformation irréversible par ajout brusque d’une masse M

Parmi les causes majeures de l’irréversibilité d’une transformation thermodynamique, on cite :

- Ⓢ les frottements de tous ordres (mécanique, visqueux..)
- Ⓢ le transfert de chaleur (corps placé dans un four...)
- Ⓢ les phénomènes de diffusion (encre dans l’eau, fuite d’un gaz comprimé vers l’extérieur..)

⑤ les réactions chimiques.

TRANSFORMATION QUASI-STATIQUE :

C'est une transformation qui fait passer un système d'un état d'équilibre à un autre par une succession d'états d'équilibres. De telles transformations ne peuvent avoir lieu que de manière infiniment lente (puisque l'état d'équilibre doit être réalisé à tout moment).

Remarque :

On peut aussi trouver d'autres transformations particulières telles que :

- **Transformation isotherme** : transformation à température constante.
- **Transformation isochore** : transformation à volume constant.
- **Transformation isobare** : transformation à pression constante.
- **Transformation adiabatique** : transformation qui s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

1.6 Notions de pression et de température

1.6.1 Notions de pression

Définition : Pression moyenne

Considérons une petite portion de surface S entourant un point M . Soit δf la force qui s'exerce sur cette portion de surface. On appelle pression moyenne sur la surface la quantité :

$$P_m = \frac{\Delta f}{\Delta S} \quad (1.1)$$

D'une manière générale la pression est la mesure de la force exercée par unité de surface d'un système ($P = F/S$). Elle est due aux collisions (chocs) des molécules avec les surfaces du système.

1.6.2 Notions de température

Du point de vue microscopique, la température est une mesure de l'agitation moléculaire (énergie cinétique moyenne) de la substance : *plus le mouvement des molécules est important plus la température est élevée*. Du point de vue macroscopique, la température est une valeur numérique qui caractérise le degré d'échauffement de la substance et permet de prédire le sens du transfert de chaleur.

- **Echelle Celsius (C°)** : échelle utilisée dans le monde entier, elle fixe la température de congélation de l'eau à $0C^\circ$ et sa température d'ébullition à $100C^\circ$.
- **Echelle Kelvin (K)** : c'est une échelle de température thermodynamique (indépendante des propriétés de la matière).

$$T(K) = T(C^\circ) + 273,15 \quad (1.2)$$

1.7 Notions de travail d'une force de pression et de chaleur

Définition :

Le travail W et la chaleur Q sont des formes d'énergies (énergies cinétique, potentielle et interne sont autres formes d'énergies) en transit et non contenues par le système. L'unité de ces énergies est le joule (J).

Distinction entre travail et chaleur :

Un système thermodynamique peut échanger de l'énergie avec son environnement (le milieu extérieur) sous deux formes : travail ou chaleur. Commençons par définir le travail :

LE TRAVAIL :

Le travail est un transfert d'énergie qui provient du déplacement du point d'application d'une force exercée par le milieu extérieur sur le système thermodynamique.

Exemple : Un piston qui exerce un effort sur un gaz.

On parle aussi de *travail mécanique* quand les forces produisant ce travail son d'origine mécanique : force de contact, pression, tension...etc. Dans d'autres cas, ces forces peuvent avoir d'autres causes d'origine électrique, diélectrique ou magnétique.

La chaleur est quant à elle définie de la façon suivante :

LA CHALEUR :

La chaleur est un transfert d'énergie qui ne découle pas du déplacement du point d'application d'une force.

Exemple : Une casserole pleine d'eau sur un réchaud à gaz.

Ce qui revient à dire que la chaleur est la forme de transfert d'énergie qui n'est pas du travail.

Remarque :

*Que l'énergie soit transférée sous forme de travail ou de chaleur, elle est comptée **positivement** lorsque le système **reçoit** de l'énergie de l'extérieur, **négativement** dans le cas **contraire***

1.7.1 Calcul du travail d'une force de pression W

On s'intéresse essentiellement au travail mécanique des forces extérieures (dit travail des forces de pression ou travail en vase clos : piston...).

- **Travail élémentaire d'une force de pression :**

Le déplacement du piston étant vers le bas, on a :

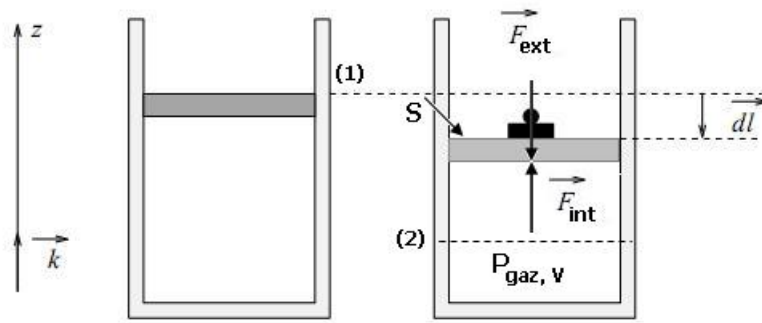


FIGURE 1.9 – Compression d'un gaz

$$\vec{dl} = -dz \vec{z} \quad dz > 0$$

On a de même :

$$\vec{F}_{ext} = -F_{ext} \vec{k}$$

Le travail élémentaire δW s'écrit alors :

$$\delta \vec{W} = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} \quad (1.3)$$

On calcule le travail total des forces extérieures en intégrant entre l'état initial (1) et final (2) :

$$W = \int_1^2 \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} = \int_1^2 P_{ext} \cdot S \cdot dl = - \int_1^2 P_{ext} \cdot dV \quad (1.4)$$

dV , désigne la variation élémentaire du volume du système. Le signe (-) dans cette relation vient du fait que dl et dV varient dans deux sens contraires. W est donc positif lors d'une compression (énergie reçue par le gaz) et négatif lors d'une détente (énergie fournie par le gaz). Cette relation est générale, elle est valable quelque soit la transformation (compression, détente, réversible, irréversible,...).

Remarque :

- À $P_{ext} = C^{ste}$: $W = -P_{ext}(V_2 - V_1)$
- À P_{ext} variable et transformation irréversible ($P_{ext} \neq P_{gaz}$) : $W_{irr} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$
- À P_{ext} variable et transformation réversible ($P_{ext} = P_{gaz}$) : $W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{gaz} \cdot dV$

1.7.2 Diagramme de Clayperon

Ce diagramme représente l'évolution des transformations lorsque l'on porte la pression P en ordonnée et le volume V en abscisse.

Sur ce diagramme, le travail (W) mis en jeu lors d'une transformation réversible (1)-(2) correspond à l'aire entre la courbe qui désigne cette transformation et l'axe des abscisses (V). On remarque sur la figure ci-dessus que le travail est une fonction de parcours puisque à deux chemins différents deux surfaces différentes.

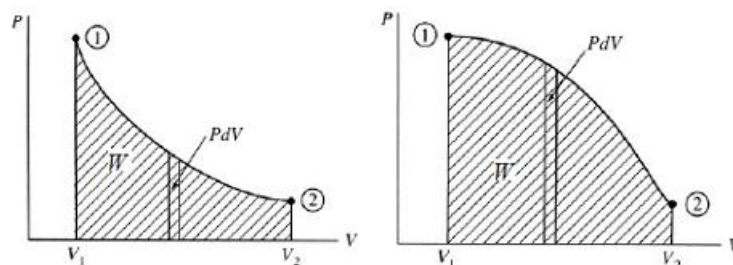


FIGURE 1.10 – Représentation du travail sur le diagramme de Clayperon

1.7.3 Notion de chaleur Q

La chaleur est une énergie qui apparaît lorsque deux corps de température différente sont mis en contact. Elle passe du corps chaud au corps froid, **jamais** l'inverse. On rappelle toujours qu'un corps **ne possède pas** une quantité de chaleur

déterminée, mais il l'échange en fonction des corps avec lesquels il rentre en contact et en fonction du type de transformation.

Remarque :

Il faut faire la différence entre la *température* (T) qui caractérise l'état d'un corps et la *chaleur* (Q) qui est une forme d'énergie, à l'échelle macroscopique elle exprime un transfert d'énergie.

PRINCIPE ZÉRO DE LA THERMODYNAMIQUE :

Deux corps en contact prolongé se mettent à l'équilibre thermique.

Lorsque plusieurs corps (i) se mettent à l'équilibre thermique, il ont alors la même température **finale** notée (t_f).

1.7.4 Chaleur spécifique

est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de l'unité de masse de 1 degré Celsius. L'équation fondamentale régissant la quantité de chaleur en fonction des variables citées (à pression constante) est :

$$Q = m.c.\Delta T \quad [J] \quad (1.5)$$

Elle s'applique pour un état (ou phase) fixé de la matière.

Avec m la masse (quantité de matière) du système concerné, c , la *capacité calorifique ou thermique* de la matière dont est constitué le système, son unité est $J.Kg^{-1}.K^{-1}$ et ΔT la variation de température.

1.7.5 Changement d'état : Chaleur latente

C'est la chaleur qui permet de changer l'état d'un corps sans variation de sa température, notée L en ($J.Kg^{-1}$). On a :

$$Q = m.L \quad [J] \quad (1.6)$$

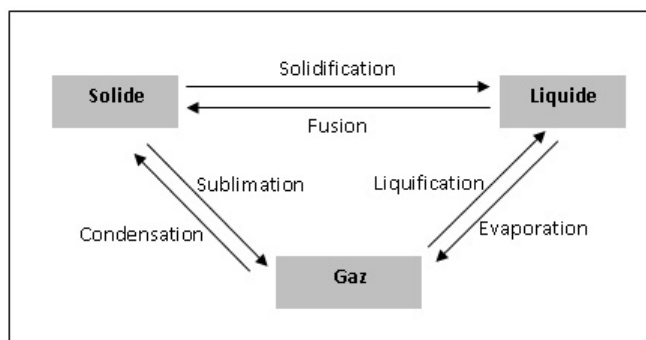


FIGURE 1.11 – Changement d'état de la matière

| <i>Corps</i> | L_{fusion} [kcal.kg ⁻¹] | $L_{vaporisation}$ kcal.kg ⁻¹] |
|------------------|--|---|
| <i>Eau</i> | 79.7 | 539 |
| <i>Aluminium</i> | 95 | 2575 |
| <i>Argent</i> | 25 | 557 |
| <i>Cuivre</i> | 49.8 | 1144 |
| <i>Fer</i> | 59 | 1495 |
| <i>Plomb</i> | 5.49 | 205.1 |

TABLE 1.1 – Chaleur latente de quelques corps

1.7.6 Capacité calorifique ou thermique

Lorsque l'on fournit la même quantité de chaleur à deux corps différents, leur température peut augmenter de différente façon. Par exemple, pour faire augmenter la température de 1°C de 1kg d'acier il faut moins de chaleur (énergie) que pour la faire augmenter pour 1kg d'aluminium.

On définit la capacité thermique massique par :

DÉFINITION : CAPACITÉ THERMIQUE MASSIQUE

La capacité thermique massique d'un corps est définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter de 1 Kelvin la température d'un kilogramme de ce corps :

$$c = \frac{dq}{dT} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (1.7)$$

Avec :

c : Capacité thermique massique du corps en $[\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}]$

dq : La quantité spécifique infinitésimale de chaleur fournie en $[\text{J.kg}^{-1}]$

dT : La variation infinitésimale de température provoquée en $[\text{K ou }^{\circ}\text{C}]$

Chapitre 2

Notions de base : Gaz parfait

2.1 Introduction

Gaz hypothétiques dont les particules sont considérées comme des points matériels sans interaction (attraction ou répulsion) entre eux.

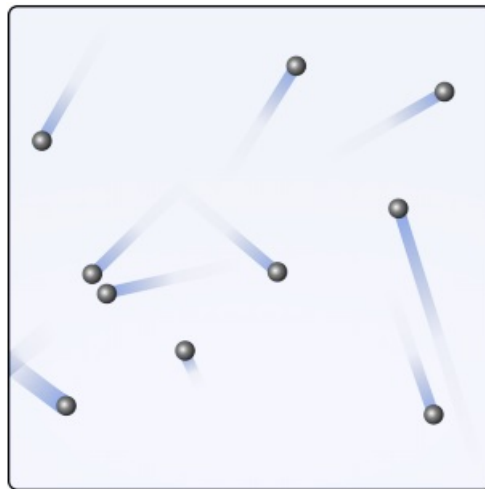


FIGURE 2.1 – Un gaz parfait peut être visualisé comme un ensemble de boules en mouvement désordonné. Elles se répercutent sans frottement et sans attraction mutuelle. La vitesse des boules change à chaque heurt.

Les conditions thermodynamiques pour lesquelles un gaz quelconque se comporte comme un gaz parfait sont les suivantes :

- Faible densité (gaz dilué)

- Très faible pression ($P \rightarrow 0$ bar)
- Faible pression ($P \ll P_{cr}$) et haute température ($T \gg T_{cr}$).

Exemple : à $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{bar}$

- L'hydrogène ($T_{cr} = -240^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 13\text{bar}$), l'oxygène ($T_{cr} = -119.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 50.5\text{bar}$) et l'azote ($T_{cr} = -147.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 33.9\text{bar}$) se comportent comme des gaz parfaits.
- Par contre, les gaz lourds ou denses comme la vapeur d'eau ($T_{cr} = 374.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 220.9\text{bar}$) ou les réfrigérants vapeurs (exemple : **R134a**; $T_{cr} = 100.9^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 40.7\text{bar}$) ne sont pas considérés comme des gaz parfaits.

2.2 Variables et fonctions d'état

Rappels :

Pour décrire un système donné, on utilise un certain nombre de grandeurs physiques mesurables susceptibles de décrire un état donné du système *indépendamment de son histoire* (ou chemin suivi). Toutes ces grandeurs sont des variables (ou fonctions) d'état du système. Elles ne dépendent que de l'état du système et pas du chemin suivi pour y arriver.

Exemple : P, V, T, n, \dots

Équation d'état :

On appelle équation d'état toutes relations liant ces variables d'état.

Exemple :

↔ ÉQUATION D'ÉTAT DU GAZ PARFAIT :

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

↔ ÉQUATION D'ÉTAT DE VAN DER WAALS :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2.2)$$

Avec :

V et n sont des grandeurs *extensives* (additives)

P et T sont des grandeurs *intensives* (non-additives)

2.3 Gaz parfait

Il s'agit d'un *modèle idéal* qui sera plus ou moins bien adapté pour décrire un *gaz réel*. De manière générale, tout gaz réel peut être considéré comme parfait s'il est suffisamment dilué (si V est suffisamment grand ou P est suffisamment petit).

Exemple :

Dans l'équation de Van Der Waals (équt. 3.2) on peut remarquer que si $a \rightarrow 0$ et $b \rightarrow 0$ on se ramène à l'équation du gaz parfait.

2.4 Température d'un gaz

On rappelle, tel qu'on a défini de manière générale, la température (§ 1.6.2) est considérée comme un observable physique directement lié à l'*agitation thermique de la matière à l'échelle microscopique*. On définit la température absolue $T(K)$ par :

DÉFINITION :

LA TEMPÉRATURE DU GAZ PARFAIT À L'ÉQUILIBRE EST PROPORTIONNELLE À L'ÉNERGIE CINÉTIQUE MOYENNE DE TRANSLATION, ON ÉCRIT :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \quad (2.3)$$

k : constante de *Boltzmann*, $k = 1.3810^{-23} J.K^{-1}$

Cette définition mérite une explication supplémentaire, en particulier le facteur $\frac{3}{2}$. On fait pour cela appel au théorème d'équipartition de l'énergie *Maxwell* :

THÉORÈME D'ÉQUIPARTITION D'ÉNERGIE DE MAXWELL

À toute particule d'un système en équilibre thermodynamique est associée une énergie $\frac{1}{2}kT$ par degré de liberté.

Dans le cas qui nous intéresse, on a trois degrés de liberté, correspondant aux 3 translations de l'espace (x, y, z) , d'où le facteur $\frac{3}{2}$ (équt.3.12)

2.5 Équation d'état d'un gaz parfait

Dans ce paragraphe, on va combiner le résultat de la théorie cinétique des gaz (équat. 3.11 et 3.12) et la définition de la température (§ 1.6.2, équat. 1.2). On trouve :

$$PV = NkT$$

On rappelle que le nombre de moles est donné par : $n = \frac{N}{N_A}$.

On a donc :

$$PV = nN_AkT$$

On définit la *constante des gaz parfait* R par :

$$R = kN_A = 8.314 \quad [J.mol^{-1}.K^{-1}] \quad (2.4)$$

On en déduit donc l'*équation d'état du gaz parfait* :

$$PV = nRT \quad (2.5)$$

Remarque :

Il est important de noter que les grandeurs thermodynamiques doivent être exprimées dans les unités *SI* :

- La pression P en *Pascal* [Pa]
- Le volume V en [m^3]
- La température T en [K]
- Le nombre de moles en [$kmol$]

L'équation d'état du gaz parfait (3.14) peut aussi s'écrire sous plusieurs formes :

↔ En divisons la relation (3.14) par n , on obtient :

$$Pv = RT \quad (2.6)$$

$v = \frac{V}{n}$ est le volume molaire en [$m^3.kmol^{-1}$]

↔ En remplaçant dans la relation (3.14) $n = \frac{m}{M}$, on obtient :

$$PV = mrT \quad (2.7)$$

$r = \frac{R}{M}$ est la constante du gaz parfait en [$kJ.kg^{-1}K^{-1}$]
 M est la masse molaire du gaz en [$kg.kmol^{-1}$]

m est la masse du gaz en $[kg]$

↪ En divisant la relation (3.14) par le volume V , on obtient :

$$PV = \rho rT \quad (2.8)$$

$\rho = \frac{m}{V}$ est la masse volumique en $[kg.m^{-3}]$

2.6 Notion d'énergie interne U d'un gaz parfait

A/ GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE

Si les molécules sont monoatomiques (constituées d'un seul atome, *exemple* : gaz rares ou inertes, l'Hélium He , le Néon Ne). L'énergie interne du gaz est la somme des énergies cinétiques de translation. En effet, d'après les hypothèses du gaz parfait, les molécules sont ponctuelles (il n'y a donc pas d'énergie interne à la molécule) et sans interaction (pas d'énergie potentielle).

Pour un gaz constitué de N molécules, on a donc :

$$\begin{aligned} U &= N \times \frac{1}{2}mv^2 \\ &= N \times \frac{3}{2}kT \end{aligned}$$

On en déduit donc :

$$U = \frac{3}{2}nN_AkT = \frac{3}{2}nRT \quad (2.9)$$

B/ GAZ PARFAIT POLYATOMIQUE

Pour un gaz parfait polyatomique (molécules composées de plusieurs atomes, *exemple* : CO_2), l'énergie interne du gaz est la somme des énergies cinétiques de translation, ainsi que des éventuelles énergies de rotation et de vibration moléculaire.

On verra plus tard que l'énergie cinétique est donnée par :

$$U = nc_vT \quad (2.10)$$

où c_v est une constante caractéristique du gaz considéré.

2.7 Expression de la chaleur et des coefficients thermiques

Dans ce paragraphe, on cherche à exprimer un échange de chaleur élémentaire réversible δQ en fonction des variables d'état thermodynamiques : P , V et T .

Les trois variables d'état sont reliées par une équation d'état supposée connue : $f(P, V, T) = 0$. Il y a donc seulement deux variables indépendantes.

On va donc exprimer la chaleur en fonction de 3 couples de variables indépendantes : (P, V) , (V, T) , (V, P) , ceci dit qu'on aura 3 expressions de la chaleur.

$$\delta Q = n(c_v dT + l dV) \quad (2.11)$$

$$\delta Q = n(c_p dT + h dP) \quad (2.12)$$

$$\delta Q = n(\lambda dT + \mu dV) \quad (2.13)$$

On définit les coefficients c_v , c_p , h et l comme suivant :

- c_v : Capacité thermique à volume constant, en $J.mole^{-1}.K^{-1}$
- c_p : Capacité thermique à pression constante, en $J.mole^{-1}.K^{-1}$
- h : Chaleur latente molaire de compression isotherme, en $J.mole^{-1}.Pa^{-1}$
- λ : Chaleur latente molaire de dilatation isochore, en $J.mole^{-1}.Pa^{-1}$
- μ : Chaleur latente molaire de compression isobare, en $J.mole^{-1}.m^{-3}$

Remarque :

On peut également exprimer les *coefficients thermiques massiques* (en divisant les coefficients c_v , c_p ... par unité de masse), on écrit :

$$\bar{C}_v = \frac{C_v}{M} \quad \text{et} \quad \bar{C}_p = \frac{C_p}{M}$$

M : est la masse molaire.

Dans ce cas, la relation 2.11 devient :

$$\delta Q = n \times M(C_v dT + l dV) = m(C_v dT + l dV)$$

2.7.1 Relations entre coefficients thermiques

Par souci de simplification des calculs, on va prendre $n = 1$.
Considérons l'équation de chaleur 2.12.

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

Étant donné que la pression P est une variable d'état, on écrit :

$P(V, T)$ est une fonction d'état $\iff dP$ est une *différentielle totale exacte* (voir rappels mathématiques)

On peut écrire donc :

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

Remplaçant cette dernière équation dans l'expression de la chaleur 2.12 on aura :

$$\begin{aligned} \delta Q &= C_p dT + h \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + h \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \left[C_p + h \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dT + h \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned}$$

En identifiant cette dernière équation avec l'équation de la chaleur 2.11, on obtient :

$$\begin{cases} C_v - C_p = h \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ l = h \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \\ l = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \end{cases}$$

En utilisant la propriété mathématique : $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -1$, on obtient

Finalement les expressions des coefficients h et l :

$$\begin{cases} h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \\ l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \end{cases} \quad (2.14)$$

De la même manière on obtient les coefficients λ et μ

$$\begin{cases} \lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \\ \mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \end{cases} \quad (2.15)$$

Remarque : Relation de Mayer

RELATION DE MAYER :

Pour un gaz parfait, monoatomique ou polyatomique, on a :

$$C_p - C_v = R \quad (2.16)$$

On pose $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$: il s'agit d'une caractéristique du gaz étudié. Avec la relation de Mayer (2.25) on a :

$$C_p = \frac{R}{\gamma} - 1 \quad C_v = \frac{R\gamma}{\gamma} - 1$$

Remarque :

- Pour un gaz parfait monoatomique : $\gamma = 5/3$
- Pour un gaz parfait polyatomique : $\gamma = 7/5$

Expression de δQ pour le gaz parfait :

Dans le cas du gaz parfait, les expressions de l et h (2.23) se simplifient, en utilisant la relation de Mayer et l'équation 2.14 on aura :

$$\begin{cases} h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = R \times \frac{P}{nR} = \frac{P}{n} \\ l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = R \times -\frac{P}{nR} = -\frac{V}{n} \end{cases}$$

En résumé, on peut retenir que pour un *gaz parfait*, les coefficients l et h s'écrivent :

$$\begin{cases} h = -\frac{V}{n} \\ l = \frac{P}{n} \end{cases} \quad (2.17)$$

Les expressions de la chaleur δQ deviennent :

$$\begin{cases} \delta Q = n(c_v dT + l dV) = C_v dT + P dV \\ \delta Q = n(c_p dT + h dP) = C_p dT - V dP \end{cases} \quad (2.18)$$

2.8 Notions sur les gaz réels

L'équation d'état des gaz parfaits est un modèle mathématique très simplifié qui ne peut reproduire le comportement des gaz que dans un domaine de pression

et de température très limités. Depuis, plus de 150 équations d'état (de gaz réels) empiriques ont été proposées, sans qu'aucune d'entre elles ne soit à la fois suffisamment précise et suffisamment maniable. La plus connue et la plus simple des équations d'état des gaz réels est celle de *Van Der Waals* (1873). Elle ne concorde pas de façon parfaite avec les résultats expérimentaux, mais toutefois elle permet d'analyser les phénomènes de changement de phase des gaz réels. Nous pouvons citer d'autres équations plus complexes telles que : l'équation de *Readlich-Kwang*, de *Beattie Brigeman*, de *Benedict Webb Rubin*...etc

2.8.1 Equation d'état de *Van Der Waals*

Dans la première partie de ce chapitre, on a traité le cas d'un gaz parfaits, où on a considéré que le volume des molécules ainsi que les phénomènes d'interactions existants entre elles sont négligés. *Van der Waals* dans son modèle (plus performant que celui des gaz parfaits, mais pas le meilleur) a tenu compte du volume des molécules et de leurs interactions mutuelles. Les conséquences directes de ces hypothèses sur la relation $PV = nRT$ sont les suivantes :

- 1^{re} CONSÉQUENCE

Plaçons n molécules d'un gaz dans un récipient de volume V . Chaque molécule possède un volume propre non nul b , appelé *covolume*. La quantité nb représente alors le *volume inaccessible aux molécules*. Autrement dit, le volume libre (disponible) au déplacement des n molécules n'est plus V mais $(V - nb)$. L'équation d'état devient (provisoirement) :

$$P(V - nb) = nRT$$

- 2^{me} CONSÉQUENCE

Comme chaque particule de gaz est attirée par les autres particules qui l'entourent, nous distinguons deux situations (voir fig.3.11) :

- Toute particule loin des parois est attirée dans toutes les directions de la même façon (hypothèse d'homogénéité) et la résultante de ces forces d'attraction est nulle.
- par contre, toute particule à proximité des parois subit une attraction dissymétrique (dirigée vers l'intérieur du gaz) qui réduit (par rapport au cas du gaz parfait) la pression contre les parois d'une valeur de $a(\frac{n}{V})^2$ (appelée aussi pression interne), on écrit :

$$P_{GP} = P_{GR} + a(\frac{n}{V})^2$$

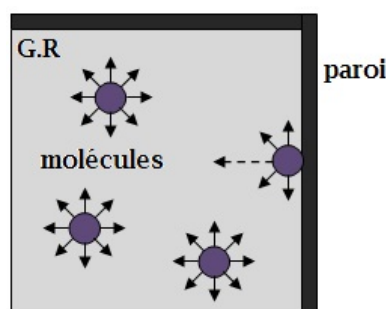


FIGURE 2.2 – Schéma de l'effet de l'interaction moléculaire sur la pression du gaz réel

L'équation de *Van der Waals* s'écrit sous la forme :

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (2.19)$$

Avec :

P : La pression absolue du fluide (gaz réel).

T : La température absolue.

a, b : Constantes positives de l'équation de *Van Der Waals* qui dépendent de la nature du fluide (et non pas des variables d'état P, V, \dots). Le tableau suivant donne quelques valeurs des constantes a et b pour différents gaz.

| <i>Fluide</i> | $a \times 10$ [$\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$] | $b \times 10^5$ [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$] |
|---------------|---|---|
| H_2O | 5.536 | 3.05 |
| H_2 | 0.247 | 2.661 |
| N_2 | 1.408 | 3.913 |
| H_2 | 1.378 | 3.183 |

TABLE 2.1 – Valeurs des constantes a et b de *Van Der Waals* pour quelques gaz

2.9 Autres équations d'état du gaz parfait

- EQUATION DE *Redlich-Kwong*

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{a}{v(v+b)T^{0.5}} \quad (2.20)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad \text{et} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

v : est le volume molaire ($= V/n$)

T_c, P_c : Température et pression au point critique.

- EQUATION DE *Beattie-Bridgeman*

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{\beta}{v^2} + \frac{\gamma}{v^3} + \frac{\delta}{v^4} \quad (2.21)$$

$$\beta = BRT - A - cR/T^2$$

$$\gamma = -BbRT + Aa - BcR/T^2$$

$$\delta = BbcR/T^2$$

Où, A, B, a, b et c sont des coefficients de l'équation.

Chapitre 3

Premier principe de la thermodynamique

3.1 Introduction

Depuis toujours, les humains rêvent d'une machine qui pourrait produire un travail sans consommer quoi que ce soit. On appelle une telle machine le moteur perpétuel.

C'est à *James Watt* que l'on doit la première machine à vapeur utilisable industriellement. Ce moteur produisait du travail par la combustion de carburant qui produisait de la chaleur, laquelle était communiquée à un fluide (parfois appelé le fluide actif) pour être transformée en travail. Le fait que la chaleur (ou une autre forme d'énergie) soit nécessaire à la production d'un travail par une machine est la base du premier principe de la thermodynamique.

Or, la machine de Watt ne transformait pas toute la chaleur en travail, une partie était perdue dans l'atmosphère environnante.

Sadi Carnot a prouvé ensuite qu'à cause des pertes de chaleur dans l'environnement, on ne pouvait pas transformer toute la chaleur en travail. Cette découverte est liée à l'observation universelle que la chaleur ne s'écoule pas spontanément d'un corps à un autre dont la température serait plus élevée. Ce sont les bases du second principe de la thermodynamique. C'est à l'étude des machines et des moteurs, et à ces observations, que l'on doit le développement de la thermodynamique. Historiquement, on prouvera plus tard que tous les processus thermodynamiques (transfert de chaleur, échange de chaleur, etc.) suivent les deux principes de la thermodynamique.

N.B :

Dans le cadre de ce cours, on va se limiter au premier principe de la thermo.

3.2 Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de thermodynamique n'est que la reformulation, pour les processus thermodynamiques, d'une loi générale de la physique, la loi de conservation de l'énergie, laquelle s'énonce comme suivant :

L'énergie ne peut être ni créée ni détruite, on ne peut que la transformer d'une forme à une autre.

Quand un système thermodynamique est dans un état donné, il est caractérisé par des paramètres comme la pression, la température, le volume, l'enthalpie, l'entropie,... Si ces paramètres changent, le système pourra échanger de la chaleur ou du travail avec son environnement.

Les définitions de l'énergie interne, du travail et de la chaleur nous permettent de comprendre l'énoncé du premier principe :

ÉNONCÉ : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Lors d'une transformation, le changement d'énergie interne d'un système est égal à la somme du travail et de la chaleur échangés entre le système et son environnement :

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q \quad (3.1)$$

L'équation (4.2) nous indique que cet échange macroscopique d'énergie peut se faire sous deux formes : *Chaleur* et *travail*.

3.2.1 Convention de signe

On rappelle que la convention sur le signe de l'énergie, en thermodynamique, est telle que l'énergie reçue par le système est positive (> 0), et négative (< 0) si elle est cédée par le système.

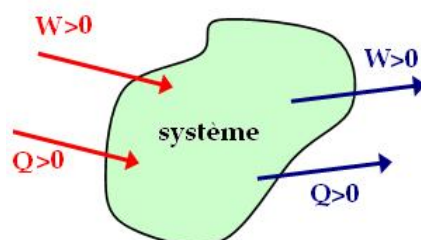


FIGURE 3.1 – Échange de chaleur et de travail avec l'extérieur : convention de signe

W et Q seront positifs si le travail et la chaleur sont communiqués au système et négatifs s'ils sont extraits du système.

3.3 Quelques propriétés de l'énergie interne U

Dans ce paragraphe on va citer quelques propriétés de l'énergie interne U :

- U est une grandeur *extensive* (ou additive), exprimée en Joule [J]
- U est une *fonction d'état*. La variation d'énergie interne ne dépend donc que de l'*état initial* et de l'*état final*. Elle est indépendante du chemin suivi. Dans le cas où les deux états initial et final sont identiques, la transformation est dite *cyclique*. On écrit, d'après le premier principe :

$$\Delta U = 0 \Rightarrow W = -Q$$

C'est le *principe d'équivalence*. Cela veut dire, qu'un échange d'énergie sous forme de chaleur, qui correspond à des *processus microscopiques*, est formellement équivalent à un échange d'énergie sous forme de travail, correspondant à des *processus macroscopiques*.

- *Expression différentielle de l'énergie interne U* :
Considérons une transformation infinitésimale, faisant passer d'un état (T, P, V) à un état $(T + dT, P + dP, V + dV)$, la variation d'énergie interne est notée :

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

On peut donc exprimer U en fonction de deux variables indépendantes, (P, T) , (P, V) , ou (V, T) . Étant donné que U est une variable d'état, il en résulte que dU est une *différentielle totale exacte*, on a donc :

U est une fonction d'état $\Rightarrow dU$ est une différentielle totale exacte.

Explicitant par exemple dU en fonction des variables (V, T) , on écrit :

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

On peut aussi écrire l'équation d'équivalence (relation de Schwartz), on a :

$$dU \text{ est une différentielle exacte } \Rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

Cette dernière équation est valable, pour toutes les *fonctions d'état*.

Remarques :

- Il est important de noter que la chaleur et le travail (Q et W) ne sont pas des fonctions d'état. C'est pour cette raison que l'on note : δQ et δW et non dQ et dW .
- On peut souligner que dans l'énoncé du premier principe, le caractère réversible ou irréversible de la transformation n'est pas mentionné : *le premier principe est valable pour toutes les transformations, réversibles ou non.*

3.4 Lois de Joule

1. Première Loi de Joule

Expérience de Joule :

Joule dans son expérience (Fig. 3.4) considère deux réservoirs (plongés dans un bain d'eau à une température T_0) reliés entre eux par une vanne fermée. Dans le réservoir (A) il place une quantité d'air comprimé à P_0 (gaz parfait) et dans l'autre (B) il crée le vide ($P = 0 \text{ bar}$). Lorsqu'il ouvre la vanne, l'air passe dans (B) et se *détend* : la pression de l'air à *diminuée* ($P_1 < P_0$) et le volume qu'il occupe a *augmenté* ($V_1 > V_0$).

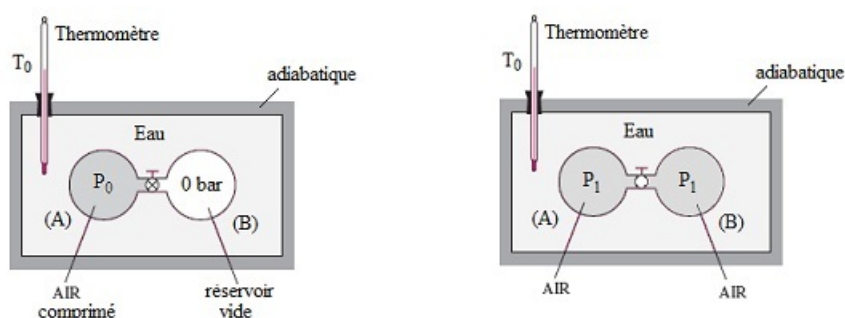


FIGURE 3.2 – Expérience de Joule

Joule constate que la température T_0 du bain reste constante le long de l'expérience : il n'y a donc pas de chaleur échangée entre l'air et l'eau ($Q = 0$). Il n'y a pas non plus de travail mis en jeu puisque rien n'est mis en mouvement, ni soulevé, ni entraîné.. et donc ($W = 0$) aussi, et ($\Delta U = Q + W = 0$). Joule conclut que l'énergie interne (d'un gaz parfait) est constante à T constante même si la pression P et le volume V varient, d'où la première loi de Joule.

DÉFINITION : PREMIÈRE LOI DE JOULE

L'énergie interne d'un Gaz Parfait ne dépend que de la température T .

Mathématiquement, on écrit :

$$U = f(T) \quad (3.2)$$

On peut donc exprimer l'énergie interne sous la forme suivante :

$$U = nC_V dT \quad (3.3)$$

La valeur de C_V dépend du caractère du gaz parfait considéré (*mono* ou *polyatomique*). On peut tirer quelques applications intéressantes :

- *Cas d'une transformation isotherme réversible : $T = Cste \Rightarrow dT = 0$*
D'après le 1^{er} principe de Joule, on a $dU = 0$, ce qui implique que $\delta Q = -\delta W$.
- *Cas d'une transformation quelconque entre T_1 et T_2 :*
Pour un Gaz Parfait, la variation d'énergie interne s'exprime toujours de manière très simple :

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$$

2. Deuxième Loi de Joule

DÉFINITION : DEUXIÈME LOI DE JOULE

*L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température T.
Mathématiquement, on écrit :*

$$H = f(T) \quad (3.4)$$

On peut donc exprimer l'enthalpie sous la forme suivante :

$$H = nC_p dT \quad (3.5)$$

Démonstration :

On a :

$$H = U + PV \Rightarrow H = U + nRT \quad (PV = nRT)$$

Or, on a d'après la 1ère loi de Joule : $U(T)$

Donc, $H = U(T) + nRT \Rightarrow H(T)$

$$H(T) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}_{0} dP$$

Car l'enthalpie ne dépend que de T : $H(T)$, d'où :

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

Comme la capacité thermique à pression constante $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$, on aura :

$$dH = nC_p dT \Rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = n \int_1^2 C_p dT = nC_p \Delta T$$

Propriétés de l'enthalpie H :

- H est une fonction d'état comme l'énergie interne U .
- H est une grandeur extensive, elle s'exprime en Joule [J]

Autres formes de l'enthalpie H :

- Enthalpie massique [J/Kg] :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = C_p \Delta T$$

— Enthalpie molaire [$J/kmol$] :

$$\Delta \bar{H} = \bar{H}_2 - \bar{H}_1 = \bar{C}_p \Delta T$$

où, \bar{C}_p est la capacité molaire [$J/mol.K$]

3.5 Transformations réversibles d'un gaz parfaits

On s'intéressera dans ce paragraphe à la représentation, sur le diagramme de *Clapeyron*, des transformations thermodynamiques des gaz parfaits, dans le cas d'un système *fermé et ouvert*. On établira également les expressions du travail des forces de pression, du travail technique et de la chaleur mises en jeu par les systèmes en question.

3.5.1 Transformation isotherme $T = C^{ste}$

Une transformation isotherme est difficile à réaliser sauf si on place notre système dans un bain thermostaté (maintenu à $T = C^{ste}$) tel que la glace fondante ou l'eau bouillante... L'équation caractéristique d'une telle transformation, lorsque le gaz est parfait, est donnée par la loi de *Boyle-Mariotte* :

$$PV = C^{ste} = nRT \quad (3.6)$$

► Système fermé

◇ Calcul du travail des forces de pression (W) :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

◇ On peut aussi calculer le *travail massique* ($w = \frac{W}{m}$) par :

$$w_{1 \rightarrow 2} = -rT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

◇ La quantité de chaleur Q :

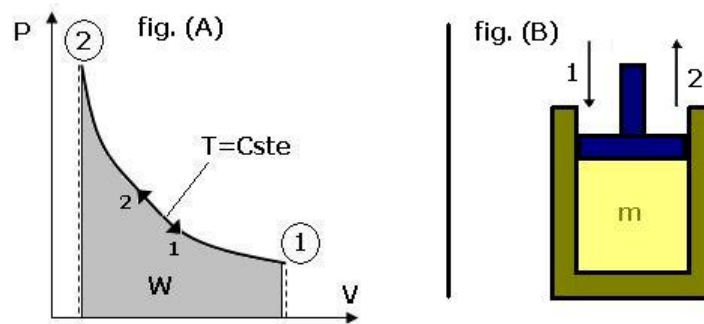


FIGURE 3.3 – fig (A) : Détente (réchauffement) dans le sens $2 \mapsto 1$, Compression (refroidissement) dans le sens $1 \mapsto 2$ à $T = C^{ste}$ d'un gaz parfait. Fig(B) : Exemple de système fermé. compression sens du piston 1 et détente sens 2

Comme le gaz est parfait on a $\Delta U(T)$ (l'énergie interne dépend que de la température : Loi de *Joule*) et isotherme ($\Delta T = 0$), alors :

$$\Delta U = 0 = Q + W \quad Q = -W = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

◇ La quantité de *chaleur massique* ($q = \frac{Q}{m}$) :

$$q = rT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

3.5.2 transformation isobare $P = C^{ste}$

L'équation caractéristique d'une transformation isobare d'un gaz parfait, est donnée par la loi de *Gay Lussac* :

$$\frac{V}{T} = C^{st} = \frac{nR}{P} \quad (3.7)$$

► Système fermé

◇ *Le travail W* :

$$W_{1 \mapsto 2} = - \int_1^2 P dV = -P \Delta V = -P(V_2 - V_1)$$

◇ *Le travail massique w* :

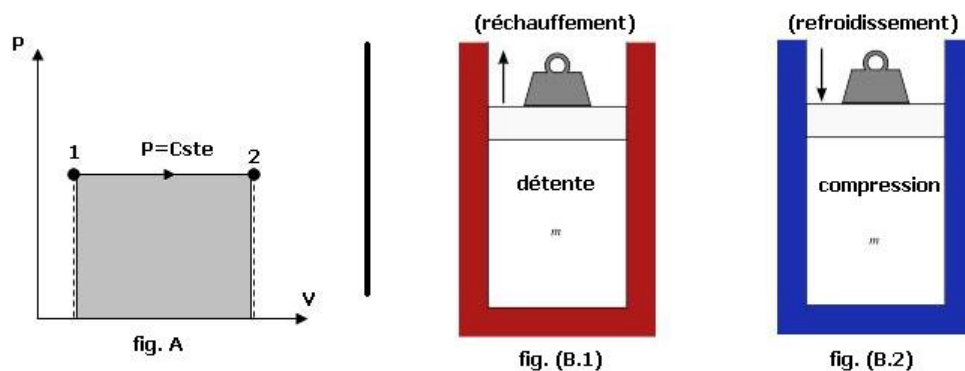


FIGURE 3.4 – Fig.A : Évolution isobare d'un gaz parfait. Fig (B.1,2) représente un exemple de système fermé, le piston exerce une force constante tout au long de l'évolution.

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P(v_2 - v_1)$$

où, v est le volume massique [$m^3.kg^{-1}$]

◇ La quantité de chaleur Q :

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U - W = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= H_2 - H_1 = \Delta H \\ &= mC_p\Delta T \end{aligned}$$

◇ La quantité de chaleur massique q :

$$q = \Delta h = C_p\Delta T$$

3.5.3 Transformation isochore $V = C^{st}$

L'équation caractéristique d'une transformation isochore d'un gaz parfait est donnée par la loi de *Charles Amontons* :

$$\frac{P}{T} = C^{st} = \frac{nR}{V} \quad (3.8)$$

◇ Le travail W :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 PdV = 0 \quad \text{et} \quad w = 0$$

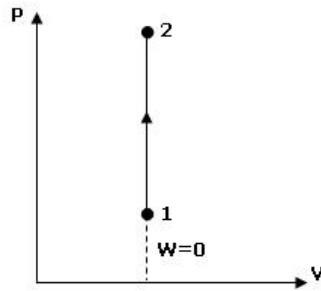


FIGURE 3.5 – Travail de forces de pression d'un échauffement isochore dans un système fermé

◇ La quantité de chaleur Q :

$$Q = \Delta U = mC_v\Delta T \quad \text{et} \quad q = \Delta u = C_v\Delta T$$

3.5.4 Transformation adiabatique

Par définition, une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur $\delta Q = 0$. En utilisant les relations 2.20 et 2.21, on obtient :

$$\delta Q \begin{cases} = n(c_v dT + l dV) = 0 \\ = n(c_p dT + h dP) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_v dT = -l dV & (1) \\ c_p dT = -h dP & (2) \end{cases}$$

Le rapport des deux équations 1 et 2 donne :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{c_v}{c_p} = \frac{C_v}{C_p} = \frac{l dV}{h dP}$$

En utilisant les expressions de l et h de l'équation 2.27, on obtient :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{-P dV}{V dP} \Leftrightarrow \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

On intègre la dernière équation :

$$\ln P = -\ln(V^\gamma) + Cst \quad \Leftrightarrow \quad \ln(PV^\gamma) = C = \ln K$$

On en déduit finalement :

LA LOI DE LAPLACE

$$PV^\gamma = K = C^{ste} \quad (3.9)$$

Cette loi est appliquée uniquement dans le cas d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.

Remarque :

La quantité PV^γ est constante au cours d'une transformation adiabatique réversible. Si la transformation a lieu entre deux états A et B, on aura :

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

Introduisons maintenant l'équation des gaz parfaits 2.1 dans l'équation 3.9 on obtient :

$$PV^\gamma = K \Rightarrow \frac{nRT}{V} \times V^\gamma = K \Rightarrow TV^{\gamma-1} = K' \text{ avec } K' = \frac{K}{nR}$$

Entre deux états A et B on aura :

$$P_A V_A^{\gamma-1} = P_B V_B^{\gamma-1}$$

On peut repartir de l'équation 3.9 en remplaçant V par $V = \frac{nRT}{P}$ on aura dans ce cas :

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{ste}$$

En résumé :

LA LOI DE LAPLACE

Au cours d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, les quantités demeurant constantes sont :

$$\begin{cases} PV^\gamma & = C^{ste} \\ TV^{\gamma-1} & = C^{ste} \\ T^\gamma V^{1-\gamma} & = C^{ste} \end{cases}$$

Chapitre 4

Notions de transfert de chaleur

Ce chapitre est un chapitre introductif aux transferts thermiques. On va se limiter à donner quelques notions fondamentales liées aux transferts thermiques par conduction, convection et rayonnement.

4.1 Introduction

La thermodynamique permet de prévoir la quantité totale d'énergie qu'un système doit échanger avec l'extérieur pour passer d'un état d'équilibre à un autre. La thermique (ou thermo-cinétique) se propose de décrire quantitativement (dans l'espace et dans le temps) l'évolution des grandeurs caractéristiques du système, en particulier la température, entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final. Les deux notions fondamentales en transferts thermiques (ou transfert de chaleur) sont la température et la chaleur. La température (T) caractérise l'état d'un corps ; la chaleur (Q) exprime un échange énergétique.

4.2 Flux de chaleur

On définit le flux de chaleur par la quantité de chaleur δQ échangée entre deux corps de températures différentes T_1 et T_2 avec ($T_1 > T_2$) entre deux instant t_1 et t_2 .

- **Flux de chaleur instantané :**

$$\Phi = \frac{\delta Q}{dt} \quad [Watt] \quad (4.1)$$

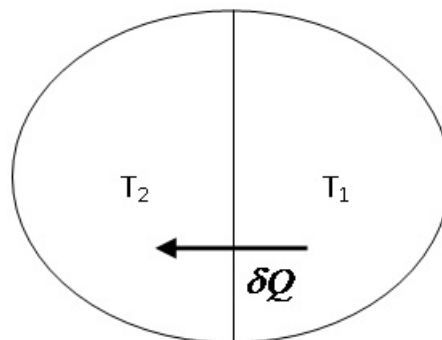


FIGURE 4.1 – Flux de chaleur entre deux corps en contact

- **Densité de flux de chaleur :**

$$\varphi = \frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt} \quad [W.m^{-2}] \quad (4.2)$$

Le flux de chaleur à travers une surface S , est défini comme étant la quantité de chaleur qui traverse la surface par unité de temps.

4.3 Formulation d'un problème de transfert de chaleur

Il est plus pratique de définir dans un premier temps le système étudié (S) par ses limites dans l'espace et il faut ensuite établir l'inventaire des différents flux de chaleur qui influent sur l'état du système et qui peuvent être schématisés comme suivant :

Avec :

$$\begin{aligned} \Phi_e & \text{ flux entrant} \\ \Phi_s & \text{ flux sortant} \\ \Phi_g & \text{ flux genere} \\ \Phi_{st} & \text{ flux stocke} \end{aligned}$$

Le bilan d'énergie est obtenu par application du 1^{er} principe de la thermodynamique pour établir le bilan d'énergie par unité de temps (en W) du système (S), on écrit :

$$\Phi_e + \Phi_g = \Phi_{st} + \Phi_s \quad (4.3)$$

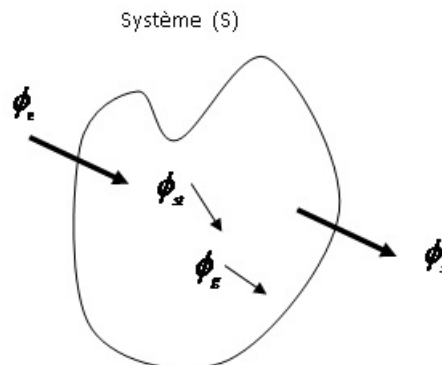


FIGURE 4.2 – Inventaire des flux de chaleur dans le système (S)

Énergie stockée

Le stockage d'énergie dans un corps correspond à une augmentation de son énergie interne au cours du temps d'où (à pression constante) :

$$\Phi_{st} = \rho c V \frac{\partial T}{\partial t} \quad [W] \quad (4.4)$$

T (température en K) ρ (masse volumique en $kg.m^{-3}$), V (volume en m^{-3}) et c (chaleur spécifique en $J.kg^{-1}.K^{-1}$) sont supposés constants, le produit $\rho c V$ est appelé la *capitance thermique* du corps.

Énergie générée

Elle intervient lorsqu'une autre forme d'énergie (chimique, électrique, mécanique, nucléaire) est convertie en énergie thermique. Nous pouvons l'écrire sous la forme :

$$\Phi_{st} = \dot{q} V \quad (4.5)$$

4.4 Transfert de chaleur par conduction

C'est le transfert de chaleur dans la masse d'un milieu matériel, sans déplacement de matière, sous l'influence d'une différence de température. La propagation de la chaleur par conduction à l'intérieur d'un corps s'effectue selon deux mécanismes distincts : une transmission par les *vibrations d'atomes ou molécules* et une *transmission par les électrons libres*.

La forme algébrique du flux de chaleur unidirectionnel s'écrit :

$$\Phi = -\lambda.S.\frac{dT}{dx} \quad [W] \quad (4.6)$$

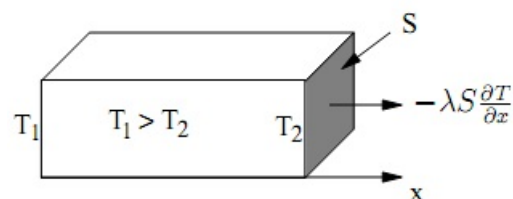


FIGURE 4.3 – Transfert de chaleur par conduction : loi de Fourier

où,

Φ : Flux de chaleur transmis par conduction en $[W]$

λ : Conductivité thermique du milieu, son unité est $[W.m^{-2}.K^{-1}]$

S : Aire de la section de passage du flux de chaleur en $[m^2]$

4.5 Transfert de chaleur par convection

C'est le transfert de chaleur entre un *solide* et un *fluide*, l'énergie étant transmise par déplacement du fluide. Le mouvement du fluide peut avoir deux causes. Ou bien il est imposé de l'extérieur par une machine (pompe, ventilateur, compresseur) ; c'est la convection forcée. Ou bien le contact du fluide avec la surface du solide (paroi) plus chaude ou plus froide crée des différences de masse volumique, génératrices de mouvement au sein du fluide ; c'est la convection naturelle.

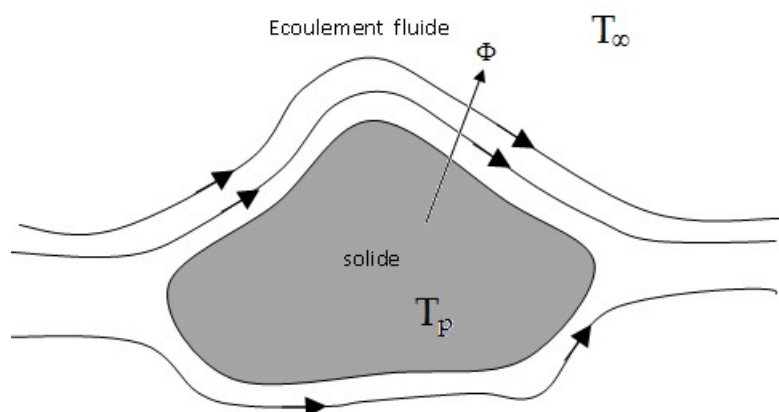


FIGURE 4.4 – Transfert de chaleur par convection : loi de Newton

Ce mécanisme de transfert est régi par la loi de *Newton* :

$$\Phi = hS(T_p - T_\infty) \quad [W] \quad (4.7)$$

Avec :

Φ : Flux de chaleur transmis par convection en $[W]$

h : Coefficient de transfert thermique par convection $[W.m^{-2}.K^{-1}]$

S : Aire de la surface de contact fluide/solide $[m^2]$

T_p : Température de surface du solide $[K]$

T_∞ : Température du fluide loin de la surface de contact $[K]$

La valeur du coefficient de transfert de chaleur par convection h est fonction de la nature du fluide, de sa température, de sa vitesse et des caractéristiques géométriques de la surface de contact solide/fluide.

4.6 Transfert de chaleur par rayonnement

C'est une transmission d'énergie à distance, entre deux corps séparés ou non par un milieu matériel. C'est le cas de l'énergie qui nous vient du soleil par exemple. Le rayonnement entre un solide et le milieu environnant et dans ce cas est donné par la relation :

$$\Phi = \sigma\epsilon_p S(T_p^4 - T_\infty^4) \quad [W] \quad (4.8)$$

Avec :

Φ : Flux de chaleur transmis par rayonnement en $[W]$

σ : Constante de Stephane = $5.67.10^{-8} [W.m^{-2}.K^{-4}]$

S : Aire de la surface de contact fluide/solide $[m^2]$

T_p : Température de surface du solide $[K]$

T_∞ : Température du milieu environnant $[K]$

ϵ_p : Facteur d'émission de la surface

4.7 Combinaison des modes de transfert de chaleur

En réalité le transfert de chaleur ou transfert thermique se réalise généralement par une combinaison de plusieurs mode. Par exemple, le système de chauffage central, combine la convection (en général forcée : pompe) pour chauffer le fluide dans la chaudière, la conduction pour chauffer les parois du radiateur et la convection (en général naturelle) pour chauffer l'air autour du radiateur. Dans le cas du chauffage d'un solide (non transparent au sens strict du terme) par radiation, la transmission de chaleur sera une combinaison de radiation et de conduction. C'est le cas du verre chauffé par le rayonnement solaire. Dans ce cas, le transfert pourra être également combiné avec une convection naturelle derrière la vitre d'une pièce. On notera que parfois le transfert thermique s'accompagne d'un transfert de matière. Par exemple, c'est le cas de l'ébullition où une partie du liquide subit une transformation de phase et le gaz ainsi créé se déplace.

Chapitre 5

Le second principe de la thermodynamique & Entropie

5.1 Transformations : réversible et irréversible

5.1.1 Pourquoi la nécessité d'un deuxième principe ?

Par le premier principe, la chaleur est une forme d'énergie équivalente aux autres formes d'énergies. Ce principe d'équivalence ne précise en rien la possibilité de transformation de l'énergie mécanique en énergie calorique et inversement. En fait, les transformations réversibles ne sont qu'un cas idéal, la réalité de ces transformations fait apparaître des processus irréversibles.

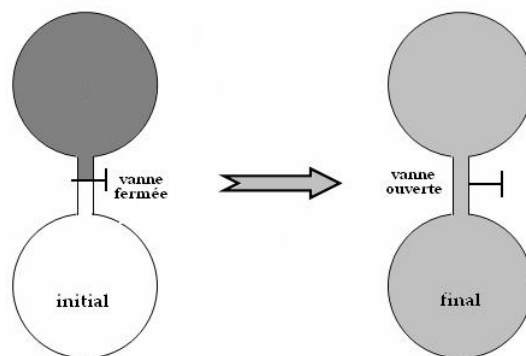


FIGURE 5.1 – *Détente adiabatique dans le vide.*

Le premier principe de la thermodynamique est insuffisant dans des biens des cas. Il

est nécessaire de prendre en compte le sens de l'évolution et les irréversibilités, par exemple :

- Dans la réalité, la transmission de chaleur entre les corps se fait toujours du corps chaud vers le corps froid, le premier principe de la thermodynamique n'interdit pas la transformation inverse. La transformation inverse est toutefois possible si on apporte de l'énergie.
- Une balle de tennis lâchée d'une certaine hauteur, après quelques rebonds, va s'immobiliser au sol. Elle ne peut pas spontanément repartir d'une position d'équilibre au sol pour se mettre à rebondir de plus en plus haut être venir dans la main. Les frottements de l'air sur la balle rendent le phénomène irréversible.

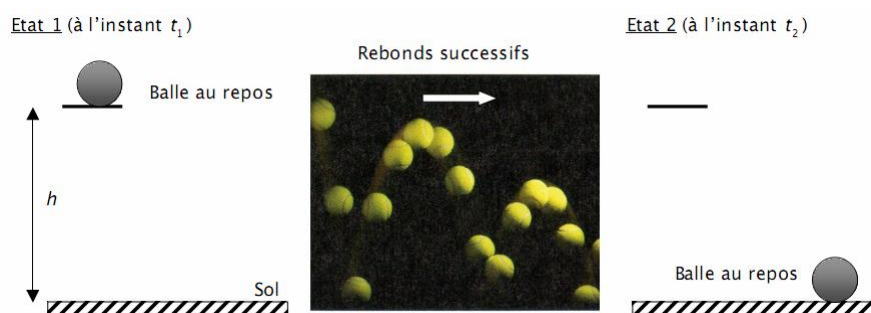


FIGURE 5.2 – *Bondissement d'une balle sur le sol.*

Pour permettre de prévoir dans quel sens se fera l'évolution d'un système thermodynamique, il est donc nécessaire de disposer d'un principe d'évolution : c'est le deuxième principe de la thermodynamique.

5.1.2 Irréversibilité

Une évolution est réversible s'il est possible de passer par les mêmes états intermédiaires dans un sens et dans l'autre de l'évolution. Parmi les principales causes d'irréversibilité on trouve : Les réactions chimiques, les frottements, les ondes de chocs... Une condition nécessaire donc pour que le phénomène soit réversible est que l'évolution soit effectuée de manière quasi-statique, c'est-à-dire très lentement.

5.2 Deuxième principe de la thermodynamique

5.2.1 Énoncé moderne : Ilya Prigogine

Il existe plusieurs énoncés équivalents du second principe en particulier les énoncés historiques de *Carnot* (1824), de *Clausius* (1850), et de *Thomson* (*Lord Kelvin*) (1852), nous allons en reparler. Nous allons commencer par l'énoncé moderne du prix Nobel de chimie belge *Ilya Prigogine* (1950) qui repose sur un bilan d'entropie.

ÉNONCÉ :

Soit un système fermé de frontière Σ . On postule l'existence d'une fonction d'état extensive l'entropie ΔS telle qu'au cours d'une transformation entre deux états d'équilibre, la variation d'entropie ΔS du système s'écrit :

$$\Delta S [J.K^{-1}] = \underbrace{S_{\text{échange}}}_{\text{Entropie échangée avec l'extérieur}} + \underbrace{S}_{\text{création}}$$

Avec :

$$S_{\text{échange}} = \int_{E.I}^{E.F} \frac{\delta Q}{T_{\text{frontière}}}$$

$S_{\text{création}} > 0$ Pour une transformation **irréversible**.

$S_{\text{création}} = 0$ Pour une transformation **réversible**.

δQ est la chaleur échangée avec le milieu extérieur et $T_{\text{frontière}}$ est la température à la frontière entre Σ et le milieu extérieur.

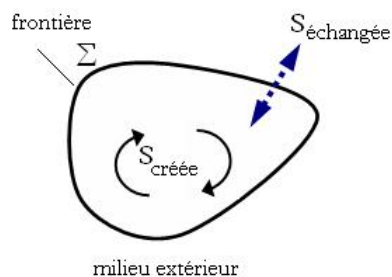


FIGURE 5.3 – Entropie d'un système fermé.

5.2.2 Échange et création d'entropie

- Pour une transformation infinitésimale (élémentaire), le second principe s'écrit :

$$dS = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{création}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{frontière}}} + \delta S_{\text{création}}$$

L'entropie est une grandeur (fonction) d'état, c'est-à-dire que sa variation ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial ($E.I$) et de l'état final ($E.F$) (comme l'énergie interne U et l'enthalpie H).

- Le bilan entropique est la seule façon de calculer l'entropie créée (comme le premier principe permet de calculer le transfert thermique), on ne sait pas déterminer de façon directe l'entropie créée. On écrit :

$$S_{\text{création}} = \Delta S - S_{\text{échange}}$$

Le calcul de S échangée est donné par la formule :

$$S_{\text{échange}} = \int_{E.I}^{E.F} \frac{\delta Q}{T_{\text{frontière}}}$$

On verra comment déterminer ΔS en utilisant des transformations réversibles fictives. Le résultat obtenu sera correct car ΔS est indépendante du chemin suivi.

- Le second principe permet de distinguer les deux formes d'échange d'énergie qui sont le travail W et la chaleur Q . En effet, la chaleur intervient directement dans l'entropie d'échange, pas le travail. La chaleur est la forme la plus dégradée, la plus désordonnée, d'échange d'énergie.
- On peut aussi énoncer le second principe sous la forme plus littéraire suivante :

⌈ *L'entropie d'un système isolé ne peut pas diminuer. L'entropie croît jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre ou si le système est déjà à l'équilibre, l'entropie reste constante.* ▮

En effet, l'entropie d'un système peut diminuer s'il n'est pas isolé, c'est-à-dire s'il peut échanger de l'énergie et/ou de la matière avec l'extérieur. C'est le cas des organismes vivants qui sont très « ordonnés » et qui doivent en permanence diminuer leur entropie par des échanges d'énergie et de matière avec leur environnement.

5.3 Bilan entropique : Cas particuliers

1. Système en régime stationnaire

En régime stationnaire, les grandeurs d'état sont indépendantes du temps donc $\Delta S = 0$ ce qui donne $S_{\text{échange}} + S_{\text{création}} = 0$. Il y a une compensation permanente entre l'entropie d'échange et l'entropie créée.

2. Système isolé

Dans ce cas $S_{\text{échange}} = 0$ donc $\Delta S = S_{\text{création}} \geq 0$. L'entropie du système ne peut que croître.

3. État d'équilibre thermodynamique

Le système cesse d'évoluer, l'entropie S est maximale. Le système est stationnaire, $\Delta S = 0$, en l'absence d'échange avec le milieu extérieur $S_{\text{échange}} = 0$. L'entropie créée est donc nulle à l'équilibre thermodynamique $S_{\text{création}} = 0$.

4. Transformation réversible

La transformation étant réversible, elle est quasi-statique, il y a donc équilibre à chaque instant entre le système et le milieu extérieur. La température T du système est parfaitement définie à chaque instant et $T = T_{\text{frontière}} = T_e$ (température du milieu extérieure). $S_{\text{échange}} = 0$ et le bilan entropique s'écrit :

$$dS = \delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{Soit} \quad \Delta S = \int_{E.I}^{E.F} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

5. Transformation cyclique

Nous allons reparler de ces transformations dans l'étude des machines thermiques qui fonctionnent de façon cyclique. Sur un cycle $S_{\text{initial}} = S_{\text{final}}$ donc $\Delta S = 0$.

5.4 Énoncés historiques du second principe

Les énoncés historiques sont contenus dans le second principe tel que nous l'avons écrit sous forme de bilan entropique. Nous justifierons les énoncés historiques à partir du bilan entropique dans le cours sur les machines cycliques.

5.4.1 Énoncé de Rudolf Clausius (1822-1888)

▮ *La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud* ▮

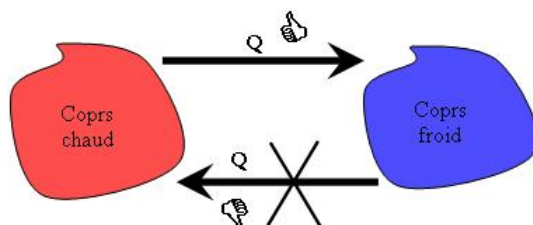


FIGURE 5.4 – *Second principe selon Clausius.*

5.4.2 Énoncé de William Thomson connu sous le nom de Kelvin (1824-1907)

▮ *Un système en contact avec une seule source thermique parfaite ne peut, au cours d'une transformation cyclique, que recevoir du travail et fournir de la chaleur* ▮

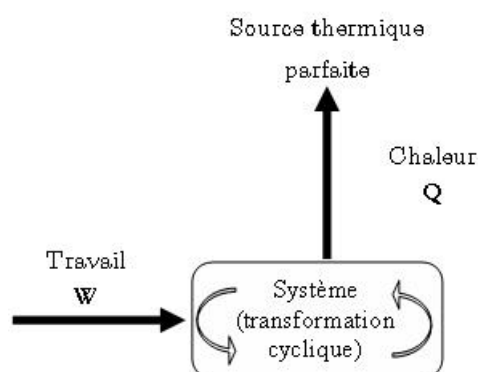


FIGURE 5.5 – *Second principe selon Kelvin.*

Remarque :

Si on suppose que l'énoncé de Kelvin n'était pas valable, dans ce cas il serait possible à un bateau d'avancer en gelant la mer dans son sillage. En effet, On pourrait prendre la chaleur de la mer, ce qui aurait pour effet d'abaisser sa température puis de la faire changer d'état physique et ensuite récupérer du travail pour faire avancer le bateau.

5.4.3 Identités thermodynamiques

Le deuxième principe est énoncé en fonction d'une fonction d'évolution S nommée entropie du système thermodynamique. L'entropie S s'exprime en J/K . Elle vérifie les identités thermodynamiques suivantes :

$$dU = TdS - PdV$$

Cette dernière équation ramène facilement au calcul de S en écrivant :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (5.1)$$

Il est aussi possible d'utiliser l'enthalpie H au lieu de l'énergie interne en exprimant la différentielle dH en fonction de dS , on écrit :

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ \Rightarrow dH &= dU + d(PV) \\ dH &= (TdS - PdV) + (PdV + VdP) \\ dH &= TdS + VdP \end{aligned}$$

On peut facilement tirer l'expression de S en fonction de l'enthalpie :

$$dS = \frac{dH}{T} - V\frac{dP}{T} \quad (5.2)$$

5.4.4 Inégalité de Clausius

En appliquant les premier et deuxième principes de la thermodynamique a un système quelconque, on peut écrire respectivement :

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

$$dU = TdS - PdV$$

En résumé pour une *évolution réversible* :

$$\delta W_{rev} = -PdV$$

$$\delta Q_{rev} = TdS$$

Or, ces relations ne sont plus valables dans le cas d'une *transformation irréversible* :

$$\delta W_{irrev} \neq -PdV$$

$$\delta Q_{irrev} \neq TdS$$

Dans le cas d'une évolution irréversible, on peut admettre que l'on a :

$$dS = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{création}}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{échange}}} + \delta S_{\text{création}} \quad (5.3)$$

L'entropie échangée avec le milieu extérieur s'effectue par l'intermédiaire du transfert thermique avec :

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T_{\text{échange}}}$$

Il reste alors de déterminer cette température $T_{\text{échangée}}$ qui est la température d'échange. Dans le cas d'un thermostat (système dont la température ne varie pas, quel que soit l'importance des échanges thermiques qu'il subit.), cette température d'échange est celle du thermostat $T_{\text{échangée}} = T_{\text{thermostat}}$; il vient alors :

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T_{\text{thermostat}}}$$

En partant de la relation (5.3) et de $S_{\text{création}} \geq 0$ (second Principe) on trouve finalement l'inégalité de *Clausius* :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{échange}}} \quad (5.4)$$

5.4.5 Conséquence importante du 2^{me} principe

Considérons deux solides incompressibles (S_1) et (S_2) et de températures différentes, respectivement T_{S_1} et T_{S_2} avec $T_{S_1} < T_{S_2}$. L'ensemble ($S_1 + S_2$) est *isolé et fermé*. L'énergie interne est une fonction d'état extensive d'où : $U_{S_1+S_2} = U_{S_1} + U_{S_2}$. Il en va de même pour l'entropie : $S_{S_1+S_2} = S_{S_1} + S_{S_2}$.

De plus, pour (S_1) seul :

$$dU_F = T_F dS_F - P_F dV_F = T_F dS_F$$

Car le volume de (S_1) reste constant $V_F = \text{Cst}$.

De même pour (S_2) seul, on écrit :

$$dU_C = T_C dS_C$$

Pour l'ensemble $S1 + S2$:

$$\begin{aligned} dU_{F+C} &= dS_F + dS_C \geq 0 \\ &= \frac{dU_F}{T_F} + \frac{dU_C}{T_C} \geq 0 \end{aligned}$$

L'énergie interne pour le *système isolé* ($S1 + S2$) : $dU_{F+C} = dU_F + dU_C = 0$

Finalement on obtient :

$$dU_F \left(\frac{1}{T_F} + \frac{1}{T_C} \right) \geq 0 \quad (5.5)$$

Ceci explique clairement que le corps froid ne peut que recevoir de l'énergie thermique provenant du corps chaud. Ce qui explique pourquoi l'eau chaude en contact avec de l'eau plus froide la refroidie.

5.5 Entropie d'un gaz parfait

Un gaz parfait subit une évolution d'un état initial de température T_I , pression P_I , volume V_I à un état final de température T_F , pression P_F , volume V_F . L'objectif est ici de calculer la variation d'entropie ΔS subit par le gaz.

Récapitulons les formules dont nous disposons pour un gaz parfait (*Cf. Chap.II*).

- Pour un gaz parfait : $PV = nRT$
- La 1^{re} loi de Joule s'écrit : $dU = C_v dT$
- La 2^{re} loi de Joule s'écrit : $dH = C_p dT$

La variation d'entropie est reliée à l'énergie interne par la relation (second principe) :

$$dU = TdS - PdV$$

Ou encore on relie l'entropie à l'enthalpie :

$$dH = TdS + VdP$$

◆ **Variation de l'entropie ΔS en fonction de la température T et du volume V :**

D'après ce qui précède on peut exprimer cette variation sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \\ &= \frac{C_v}{T}dT + \frac{P}{T}dV \end{aligned}$$

D'après la loi des gaz parfait, on obtient :

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

En intégrant cette dernière équation on obtient la variation de l'entropie sous la forme :

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) \quad (5.6)$$

Remarque importante :

Ce résultat est valable quel que soit le type d'évolution effectuée, qu'elle soit *réversible* ou *irréversible*. Ceci est normal, car l'entropie est une *fonction d'état* (dépend de l'état initial et final et non du chemin suivi).

◆ **Variation de l'entropie ΔS en fonction de la température T et de la pression P**

De la même manière que précédemment on exprime cette variation :

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) - nR \ln \left(\frac{P_F}{P_I} \right) \quad (5.7)$$

◆ **Variation isentropique : Loi de Laplace**

Une évolution *isentropique* est une évolution qui garde l'entropie constante $S = C^{ste}$. Une évolution peut-être isentropique par exemple s'il n'y a pas d'échange thermique (donc pas d'échange d'entropie) et que l'évolution est réversible (donc quasi-statique).

En résumé une évolution est dite *isentropique* si elle est **adiabatique** et **réversible**. En partant de l'équation :

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0$$

Car l'entropie reste constante : $dS = 0$, on obtient finalement :

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= C^{ste} \\ PV^{\gamma} &= C^{ste} \\ T^{\gamma} V^{1-\gamma} &= C^{ste} \end{aligned}$$

5.6 Énergie libre F, Enthalpie libre G

1. Énergie libre F

On appelle fonction énergie libre ou fonction de *Helmholtz* la fonction d'état définie par la relation :

$$F = U - TS \quad (5.8)$$

Dans le cas d'un fluide homogène, la différentielle dF a pour expression :

$$dF = -SdT - PdV$$

2. Enthalpie libre G

On appelle fonction enthalpie libre ou fonction de *Gibbs* la fonction d'état définie par :

$$G = H - TS \quad (5.9)$$

Dans le cas d'un fluide homogène, la différentielle dG a pour expression :

$$dG = -SdT + VdP$$

5.7 Troisième principe de la thermodynamique

Il a été énoncé par les savants Allemand *Walther Hermann Nernst* 1906 (prix Nobel de chimie en 1920), puis complété par *Max Karl Ernst Planck* en 1911 (prix Nobel de physique en 1918).

ÉNONCÉ :

▮ *Lorsque la température d'un corps pur tend vers 0K, son entropie tend vers une valeur limite qui est nulle si l'état est stable. Si l'état du corps n'est pas stable, son entropie est une constante qu'on peut prendre nulle par convention* ▮

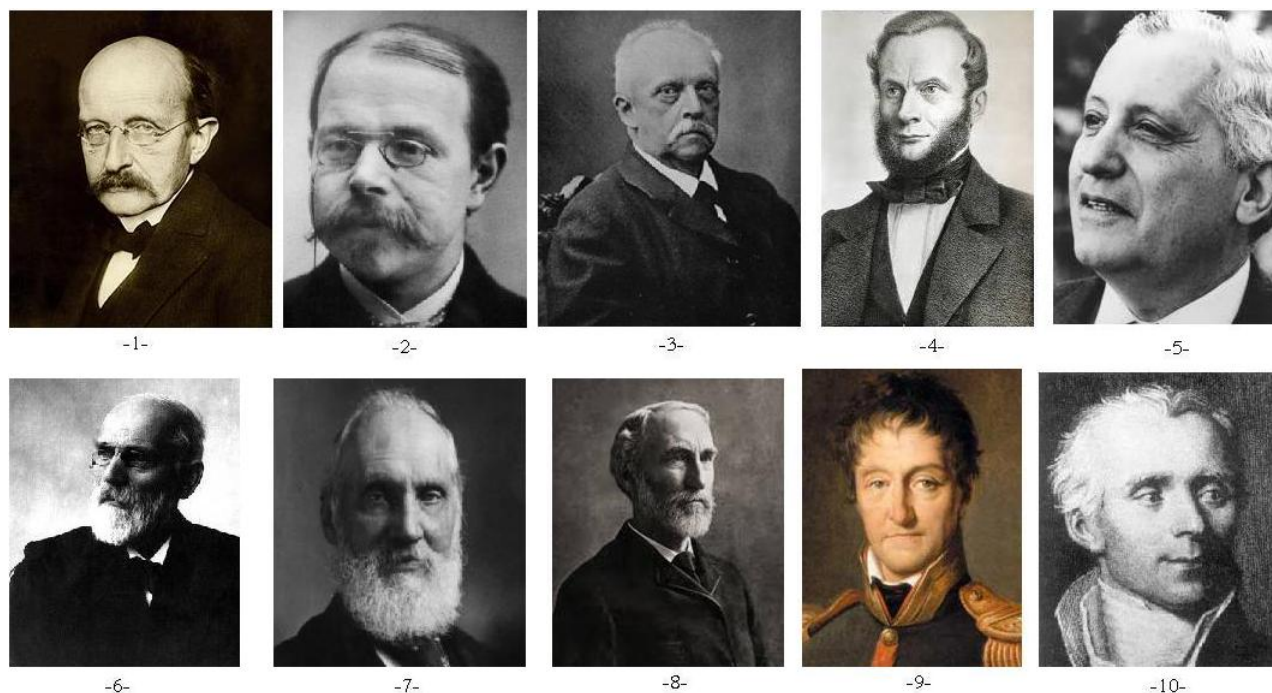


FIGURE 5.6 – Connaissez-vous ces savants ??

1. **Max Karl Ernst Ludwig Planck** (1858-1941) est un *physicien Allemand* (prix Nobel de Physique en 1918)
2. **Walther Hermann Nernst** (1848-1941) est un *Chimiste Allemand* (prix Nobel de chimie en 1920)
3. **Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz** (1821-1894) est un *physicien Allemand*
4. **Rudolf Julius Emmanuel Clausius** (1822-1888) est un *physicien Allemand*
5. **Ilya Prigogine** est un *chimiste belge* (prix Nobel de chimie en 1977)
6. **Johannes Diderik van der Waals** (1837-1923) est un *physicien néerlandais* (prix Nobel de Physique en 1910)
7. **William Thomson -Lord Kelvin-** (1824-1907) est un *physicien Britannique d'origine Irlandaise*
8. **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903) est un *physico-chimiste américain*
9. **Lazare Carnot** (1753-1823) est un *physicien Français*
10. **Pierre-Simon Laplace** (1749-1827) est un *physicien astronome Français*

Chapitre 6

Machines Thermiques

6.0.1 Introduction

Notre société de la technologie repose sur sa capacité à utiliser les sources d'énergie. Parfois l'énergie mécanique est directement disponible (chutes d'eau, moulins à vent). Mais la plupart de l'énergie utilisée provient de la combustion des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz), ressources limitées comme nous le savons tous ! aussi de l'énergie nucléaire. Ces énergies sont très souvent converties en énergie thermique pour chauffer les bâtiments, pour la combustion des aliments, pour les processus chimique. Mais très souvent, nous devons transformer ces énergies en énergie mécanique pour faire fonctionner nos machines, propulser nos véhicules etc... Il est fondamental de savoir comment convertir une forme d'énergie en une autre forme et ceci de la façon la plus efficace. La conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique est au cœur du fonctionnement des machines qui font « tourner » notre société. On appelle machine thermique tout dispositif capable de convertir de l'énergie thermique en énergie mécanique (et inversement) et subissant une transformation cyclique. Cela suppose que le système revient, après diverses transformations, dans son état initial. Nous allons restreindre notre étude aux cas particulier mais fondamental des machines thermiques dithermes (a besoin de deux sources thermiques). Il s'agit de machines thermiques qui au cours d'un cycle vont être en contact successivement avec deux sources thermiques parfaites, une source dite froide à T_F et une source dite chaude à T_C .

6.0.2 Étude d'une machine cyclique

6.0.3 Machine monotherme

C'est une machine dont le fluide n'est en contact qu'avec *une seule source de chaleur* (ou thermostat).

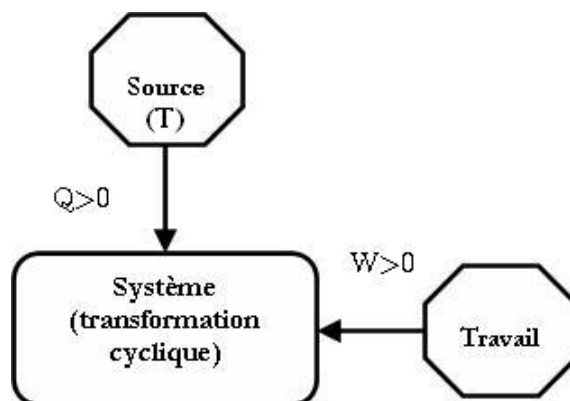


FIGURE 6.1 – Schéma d'une machine monotherme.

— L'application du premier principe au fluide moteur donne :

$$\Delta U = W + Q$$

Étant donné que la transformation soit cyclique implique que $\Delta U = 0$ et :

$$0 = W + Q$$

— L'application du deuxième principe de la thermodynamique donne :

$$\underbrace{\Delta S = 0}_{\text{Car cyclique}} = \underbrace{S_{\text{création}}}_{>0} + S_{\text{échange}} \quad \text{avec} \quad S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T} < 0$$

On conclut finalement :

$$W > 0 \text{ et } Q < 0$$

On retrouve (et on justifie) bien l'énoncé historique de *Thomson* (1852) qui dit qu'il n'existe pas de machine thermique monotherme *motrice*. Cette machine ne peut que recevoir du travail ($W > 0$) et céder de la chaleur ($Q < 0$).

Remarques :

- L'inexistence d'un moteur monotherme cela ne veut pas dire qu'une machine monotherme n'existe pas ou qu'elle n'est pas intéressante. L'exemple du radiateur reçoit de l'électricité (du travail électrique) et fournit de la chaleur.

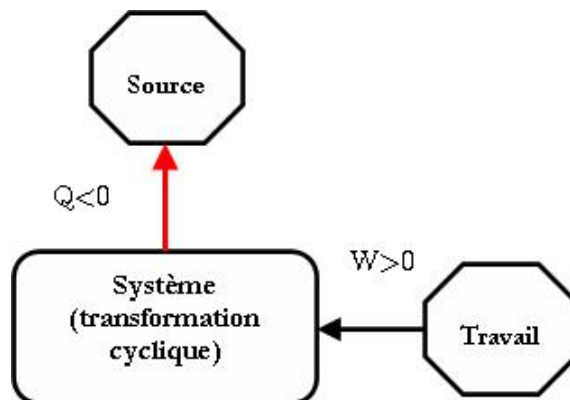


FIGURE 6.2 – Schéma d'un radiateur thermique.

- La machine est un **récepteur** si $W > 0$, est un **moteur** si $W < 0$.

6.1 Machine ditherme

C'est une machine dont le fluide est en contact qu'avec deux sources de chaleur une *chaude* et une autre *froide*. On distingue deux types de machines dithemes selon les schémas de principe suivants :

1. Moteurs thermiques réels (moteur à explosion) :

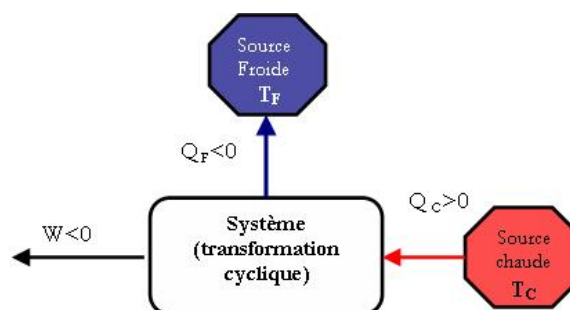


FIGURE 6.3 – Schéma de principe d'un moteur à explosion.

2. Machine frigorifique (ou climatiseur) et pompe à chaleur.

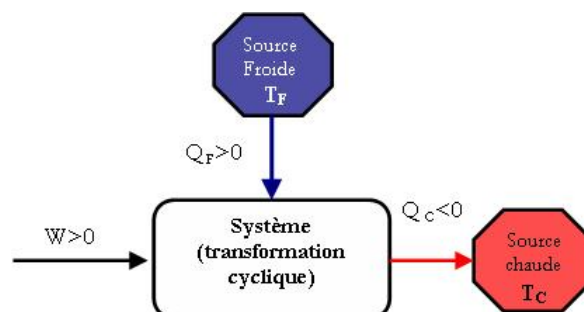


FIGURE 6.4 – Schéma de principe d'une machine frigo et pompe à chaleur.

Dans les paragraphes suivants nous allons développer plus en détail les différents types de machines dithermes, notamment les moteurs à explosion (moteurs réels), les machines frigorifiques et/ou climatiseurs et finalement les pompes à chaleur.

6.2 Moteur réversible : Cycle de Carnot

Il est préférable de rappeler qu'un cycle réversible est un cycle pour lequel le système d'étude est constamment en équilibre thermodynamique avec son environnement (*milieu extérieur*) : pour les systèmes simples que l'on étudie cela se traduit par un *équilibre thermique* (égalité des températures intérieure et extérieure lors des contacts thermiques) et *mécanique* (égalité des pressions intérieure et extérieure). Le seul cycle *ditherme réversible* possible est donc le cycle composé de 2 *isothermes* et de 2 *adiabatiques* (qui permettent, sans contact avec les sources, de passer de l'isotherme chaude T_C à l'isotherme froide T_F) : ce cycle est appelé *cycle de Carnot*. Les chaleurs échangées lors du cycle Q_C et Q_F sont alors forcément échangées sur les isothermes puisque les adiabatiques n'échangent pas de chaleur avec les sources (par définition d'une adiabatique). Le cycle de *Carnot* est le cycle ditherme réversible : il assure le rendement maximal du moteur en contact avec 2 sources.

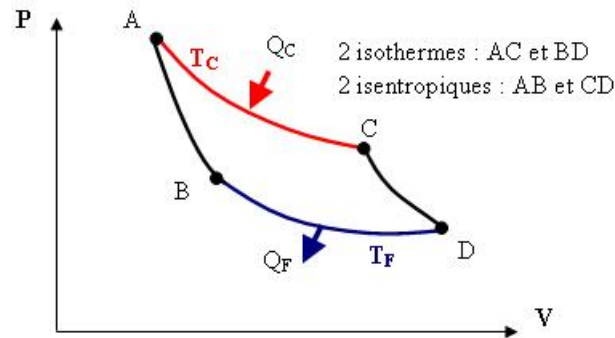


FIGURE 6.5 – Cycle de Carnot.

On souhaite que la machine thermique cède du travail c'est-à-dire $W < 0$. Cela va imposer des conditions sur le signe de Q_C et de Q_F que nous allons déterminer par application des principes de la thermodynamique.

— Le premier principe implique :

$$\underbrace{\Delta U = 0}_{\text{Car cyclique}} = W + Q_C + Q_F \Rightarrow Q_F = -W - Q_C$$

— Le deuxième principe implique :

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} < 0 \Leftrightarrow \frac{-W - Q_C}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} < 0 \Leftrightarrow \underbrace{\frac{-W}{T_F}}_{>0} < Q_C \underbrace{\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C}\right)}_{>0} \Rightarrow Q_C > 0$$

On a encore,

$$\begin{aligned} W = -Q_C - Q_F &\Leftrightarrow \frac{Q_C + Q_F}{T_F} < Q_C \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C}\right) \Leftrightarrow \frac{Q_F}{T_F} < -\frac{Q_C}{T_C} \\ &\Rightarrow Q_F < -Q_C \frac{T_F}{T_C} < 0 \end{aligned}$$

On retient finalement :

$$W < 0 \Rightarrow Q_C > 0 \text{ et } Q_F < 0$$

Pour que la machine cède du travail, elle doit recevoir de la chaleur de la source chaude et céder de la chaleur à la source froide.

Remarque :

Nous allons voir que pour un *moteur à explosion* (essence ou diesel), le **système dans ce cas est l'air admis** dans les cylindres par les soupapes d'admission, la source chaude est créée in situ (dans son environnement) par injection et combustion

d'un carburant et la source froide est l'atmosphère ambiante.

• **Rendement énergétique (ou thermodynamique) :**

L'efficacité thermodynamique (grandeur définie toujours positive et notée η) est le rapport de ce que l'on gagne sur ce qu'on perd. Dans le cas présent, elle vaut, par définition :

$$\eta = -\frac{W}{Q_C}$$

Le signe " - " pour avoir un rendement positif. ($0 < \eta < 1$)

Cherchons à trouver une valeur maximale de η en fonction des seules températures des sources thermiques.

D'après le 2^{me} principe on a :

$$-W = Q_C + Q_F \Leftrightarrow -\frac{W}{Q_C} = \frac{Q_F}{Q_C} + 1 \text{ et } \frac{Q_F}{Q_C} < -\frac{T_F}{T_C} \Rightarrow -\frac{W}{Q_C} < 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Finalement, on exprime l'efficacité par :

$$\eta < 1 - \frac{T_F}{T_C} \text{ et } \eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

L'égalité est obtenue quand la *machine est réversible* ce qui correspond à l'*efficacité maximale théorique* que l'on peut atteindre. On appelle cette efficacité l'efficacité de *Carnot*.

Le résultat obtenu par *Carnot* est fondamental. En effet, quelle que soit la technologie utilisée, on ne peut pas obtenir une efficacité plus grande que celle de *Carnot*. Ce résultat connu comme le théorème de Carnot (1824). En résumé :

THÉORÈME DE CARNOT

L'efficacité d'un moteur ditherme cyclique réel est inférieure à l'efficacité de Carnot correspond au cycle réversible. L'efficacité de Carnot est indépendante du système thermodynamique qui évolue, elle ne dépend que de la température des sources.

6.3 Moteur thermique réel « moteur à explosion » : Cycle de Beau de Rochas ($W < 0$)

Un moteur de *Carnot* tel que l'on avait expliqué dans le paragraphe précédent, est très compliqué à réaliser, pour des raisons techniques et non théoriques (isothermes difficiles à assurer, pressions élevées, frottements..). On fabrique donc des moteurs (voir figure) plus simples mais non réversibles (donc avec un rendement plus faible).

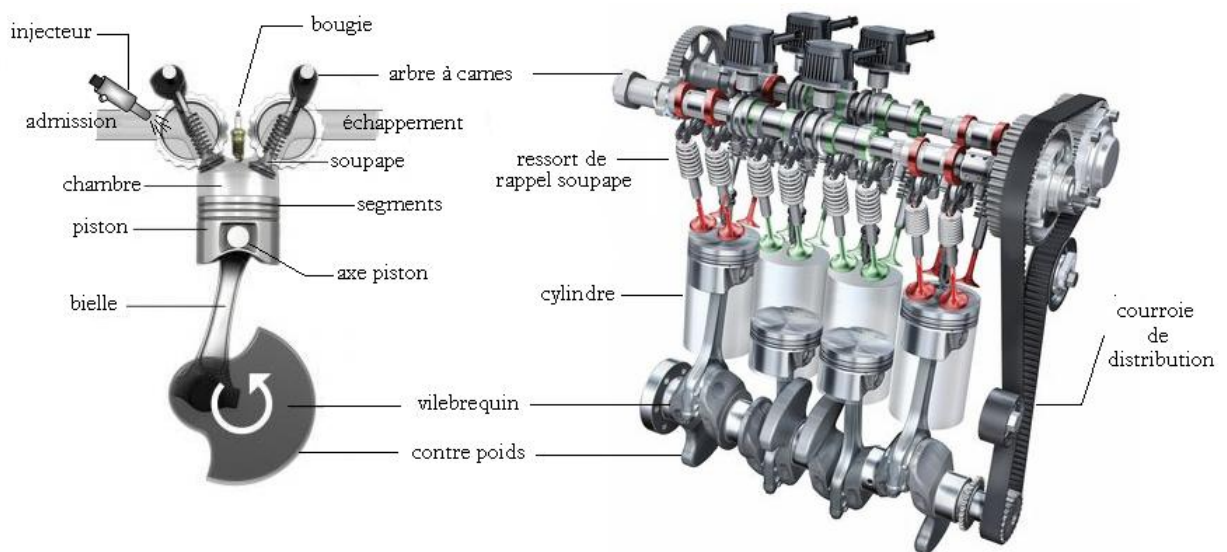


FIGURE 6.6 – Schéma d'un moteur à essence.

L'allure du diagramme du cycle réel de Watt (P,V) est présenté sur la figure suivante :

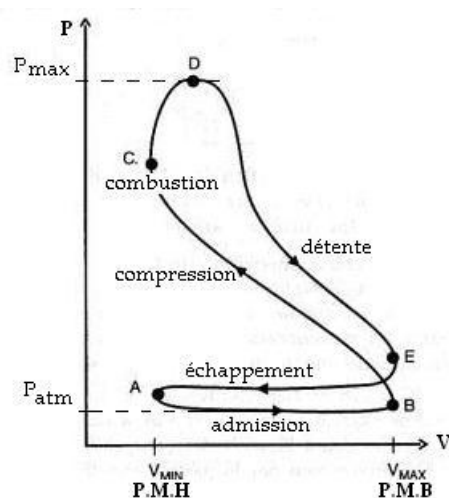


FIGURE 6.7 – Cycle réel d'un moteur à essence. *P.M.H* : Point Mort Haut ($V = V_{min}$); *P.M.B* : Point Mort Bas ($V = V_{max}$).

Les points A , B , C , D , E correspondent aux extrema de la pression et du volume. On peut décomposer le cycle du moteur en quatre phases successives correspondant chacune à un aller simple du piston, deux des quatre phases correspondant à un volume croissant et les deux autres à un volume décroissant, on parle couramment des quatre temps du moteur. Le fluide utilisé est un *mélange air - essence*.

● **Les 4 temps du moteur sont :**

1. **le 1^{er} temps : Admission (AB)**

Le cylindre ayant son volume minimal (point A), la soupape d'admission s'ouvre, le mélange (air-essence) rentre dans le cylindre quasiment à pression atmosphérique constante et le piston se déplace jusqu'à ce que le volume du cylindre soit maximal (point B).

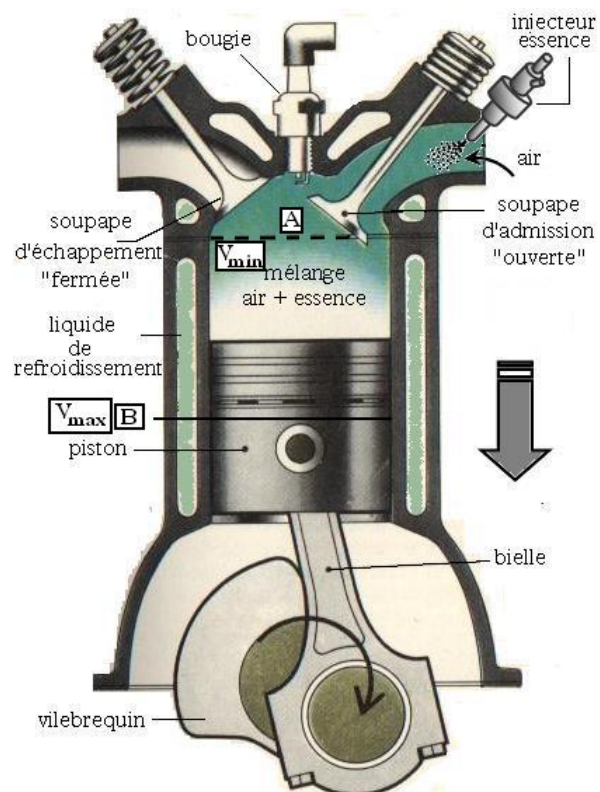


FIGURE 6.8 – 1^{er} temps : Admission (air + essence), mouvement du piston vers le bas ($V = V_{max}$).

2. 2^{ème} temps : Compression (BC)

La soupape d'admission se ferme et le piston comprime le mélange jusqu'à ce que le volume du cylindre soit minimal (point *C*).

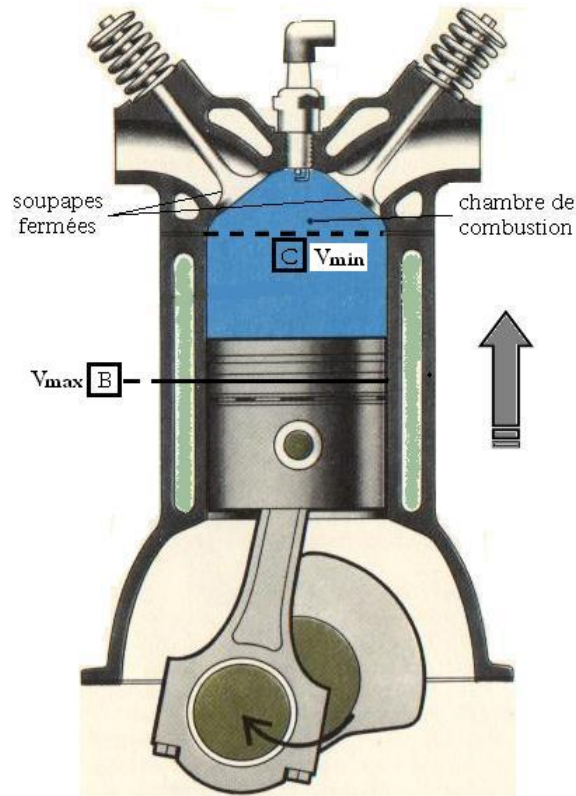


FIGURE 6.9 – 2^{ème} temps : Compression du mélange, mouvement du piston vers le haut ($V = V_{min}$).

3. 3^{ème} temps : Explosion (ou combustion) et détente (CDE)

Au point *C*, une étincelle électrique provoque l'inflammation puis la combustion (explosion) exothermique du mélange ; ceci a pour effet d'augmenter fortement la pression jusqu'à atteindre la pression maximale (point *D*). Les gaz d'échappement (produits de la combustion) se détendent ensuite, le piston se déplace jusqu'à ce que le volume du cylindre soit maximal (point *E* : P.M.B).

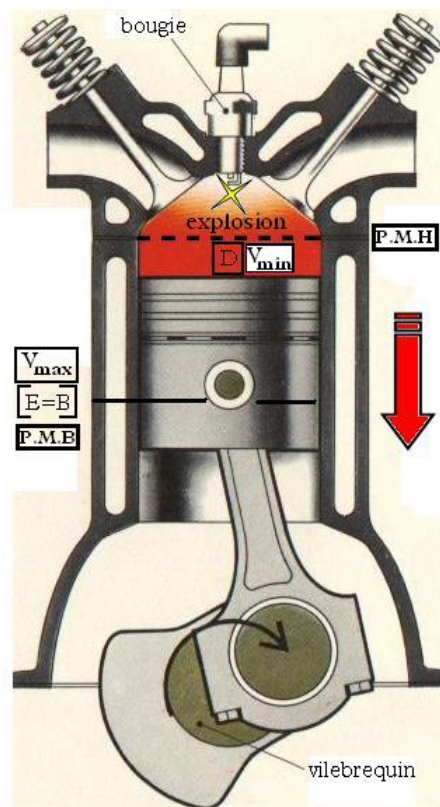


FIGURE 6.10 – 3^{ème} temps : Combustion et explosion du mélange, mouvement du piston vers le bas.

4. 4^{ème} temps : Échappement (*EA*)

Au point *E*, la soupape d'échappement s'ouvre sur l'atmosphère, l'expulsion des gaz d'échappement s'accompagne d'une baisse de la pression et du volume, jusqu'à ce que le volume du cylindre soit de nouveau minimal (point *A* : *P.M.B*). Alors la soupape d'échappement se ferme, la soupape d'admission s'ouvre et on est ramené au début du premier temps.

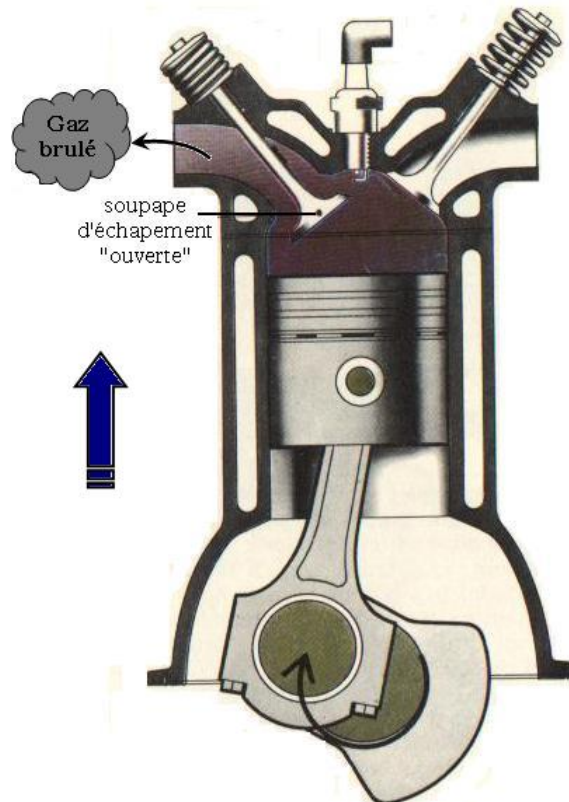


FIGURE 6.11 – 4^{ème} temps : Échappement du gaz brûlé, mouvement du piston vers le haut.

Remarque :

Sur les quatre temps du moteur à explosion, deux temps sont moteurs (évolution *AB* et *CDE*) et deux sont récepteurs (évolutions *BC* et *EA*). En couplant quatre cylindres dont les temps sont décalés, on obtient globalement un système qui est moteur à tout instant.

● **Efficacité d'un moteur à explosion :**

Nous souhaitons exprimer le rendement thermodynamique du moteur à explosion, pour cela il va falloir faire certaines hypothèses simplificatrices et utiliser le modèle suivant :

- Le fait que l'explosion soit isochore s'explique par le fait que l'explosion du mélange *air - essence* est très rapide (contrairement à l'explosion d'un mélange *air - gasoil* des diesel où l'explosion est provoquée par l'injection progressive et contrôlée du gasoil dans l'air).
- La compression et la détente sont adiabatiques du fait de la rapidité de la course du piston (course de 6cm en 10ms).
- Lors de l'ouverture de la soupape d'échappement, la pression est égale à la pression extérieure P_{atm} (pas de viscosité d'un gaz parfait).
- Pour finir le cycle est considéré comme quasi - statique (Cela se justifie par le fait que la vitesse des molécules d'air est de l'ordre de 700m/s à 600K (T_C), or la course du piston (6cm pour un moteur de 2 litres) s'effectue en 10ms , soit une vitesse de déplacement de $6\text{cm}/10\text{ms} = 6\text{m/s} \ll 700\text{m/s}$ que celui du gaz : la pression a donc le temps de s'équilibrer.)

La modélisation du cycle moteur à explosion réel par le diagramme modèle (*Cycle de Beau de Rochas*) :

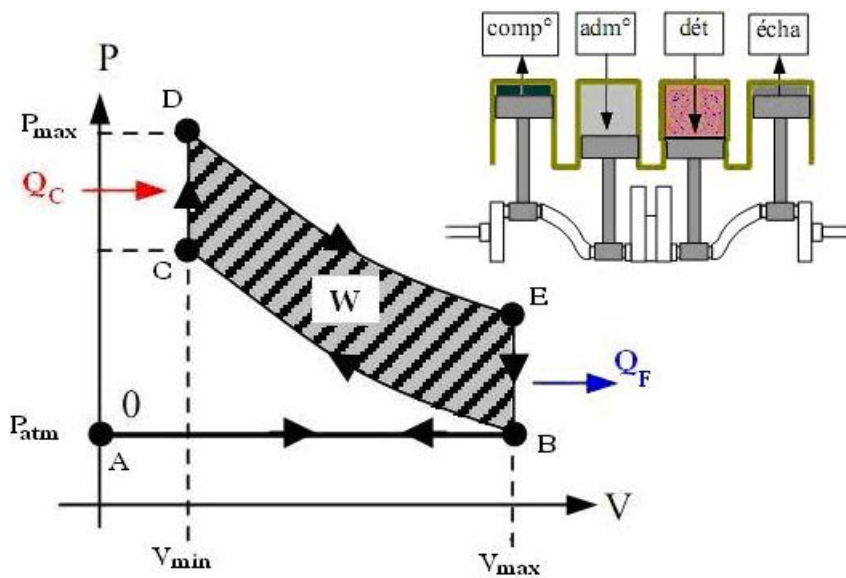


FIGURE 6.12 – Cycle de Beau de Rochas

L'admission est supposée isotherme et isobare à la pression atmosphérique P_{atm} au point (A).

La compression BC et la détente DE sont supposées adiabatiques (on néglige les pertes de chaleur à travers les parois du cylindre) et réversibles (on néglige notamment le frottements) : ces évolutions sont donc isentropiques.

La combustion est assez rapide pour que le piston n'ait pas le temps de se déplacer, l'évolution CD est donc modélisée par une évolution isochore.

L'ouverture de la soupape est rapide et ramène le gaz à pression atmosphérique sans que le piston ait le temps de se déplacer. L'évolution EB est donc isochore. Le gaz est enfin expulsé dans l'atmosphère à pression et température constantes.

L'expression de l'efficacité du moteur à explosion est donnée par :

$$\eta = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_E - T_B}{T_D - T_C}$$

Sachons que les évolutions BC et DE sont *isentropiques* (adiabatique et réversible), en appliquant la loi de Laplace :

$$T_B V_{max}^{\gamma-1} = T_C V_{min}^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_D V_{min}^{\gamma-1} = T_E V_{max}^{\gamma-1}$$

Finalement, on obtient :

$$\eta < 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}} \quad \text{et} \quad a = \frac{V_{max}}{V_{min}}$$

6.4 Pompe à chaleur ($Q_C < 0$)

La pompe à chaleur cède de la chaleur à la source chaude (la pièce que l'on souhaite chauffer). Cela va imposer des conditions sur le signe de Q_F et de W que nous allons déterminer par l'application des principes de thermodynamique.

— Le premier principe donne :

$$\underbrace{\Delta U = 0}_{\text{car cyclique}} = W + Q_C + Q_F = 0 \Rightarrow Q_F = -W - Q_C$$

— Le 2^{me} principe donne :

$$\underbrace{\Delta U = 0}_{\text{car cyclique}} = \underbrace{S_{création}}_{>0} + S_{échange} \quad \text{avec} \quad S_{échange} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} < 0$$

$$- \underbrace{Q_C}_{>0} \underbrace{\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right)}_{>0 \text{ car } T_C > T_F} < \frac{W}{T_F} \Rightarrow W > 0$$

Finalement, ce qui faut retenir :

$$Q_C < 0 \Rightarrow Q_F > 0 \text{ et } W > 0$$

L'efficacité de la pompe à chaleur est : Pour la pompe à chaleur, la grandeur essentielle est Q_C . On exprime donc l'efficacité en fonction des température des sources chaude et froide par :

$$\eta_{pompe} = \left| \frac{\text{Ce qu'on veut}}{\text{Ce qu'on dépense pour l'obtenir}} \right| = -\frac{Q_C}{W} > 0$$

$$\eta_{pompe} \leq \frac{T_C}{T_C - T_F} \quad (6.1)$$

Remarque :

L'égalité correspondant au cas réversible.

6.5 Machine frigorifique (Ou climatiseur) ($Q_F > 0$)

Comme pour la pompe à chaleur, la machine frigorifique capte de la chaleur à la source froide (le compartiment du réfrigérateur : aliments) pour que sa température demeure *froide*. Cela va imposer des conditions sur le signe de Q_C et de W que nous allons déterminer.

— Le premier principe donne :

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q_C = -W - Q_F$$

— Le 2^{ème} principe donne :

$$S_{echange} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} < 0 \Leftrightarrow \underbrace{Q_F}_{>0} \underbrace{\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right)}_{>0} < \frac{W}{T_C} \Rightarrow W > 0$$

Finalement, ce qui faut retenir :

$$Q_F > 0 \Rightarrow Q_C < 0 \text{ et } W > 0$$

L'efficacité du frigo :

$$\eta_{frigo} = \frac{Q_F}{W} > 0$$

$$\eta_{frigo} \leq \frac{T_F}{T_C - T_F} \quad (6.2)$$

Chapitre 7

Changement d'état d'un corps pur

7.1 Introduction

Un corps pur peut exister sous trois phases différentes : *solide*, *liquide* ou *vapeur*. Lorsqu'elles existent, ces phases se distinguent par des masses volumiques différentes et aussi par des indices lumineux différents ; elles sont donc séparées sous l'effet de la pesanteur et le dioptré entre les deux phases est visible. Nous nous intéressons dans ce chapitre aux propriétés thermodynamiques d'un corps pur sous deux phases. On appelle la transformation subie par un corps pur passant d'un état à un autre une *transition de phase* ou encore un *changement d'état*.

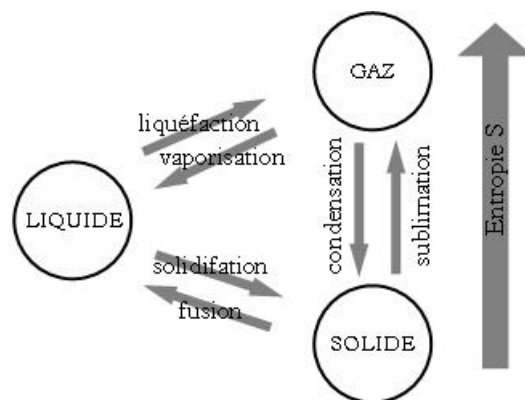


FIGURE 7.1 – Transitions de phase d'un corps pur, orientées selon un axe vertical correspondant aux entropies croissantes

7.2 Les états de la matière

Il existe 4 *états physiques* de la matière dans lesquels on peut trouver la matière. On les rappelle brièvement :

1. Dans l'état solide, il existe des liaisons permanentes fortes limitant la mobilité des molécules qui se répartissent périodiquement aux nœuds du réseau cristallin.
2. Dans l'état liquide, les liaisons intermoléculaires ne sont pas permanentes mais restent fortes. Il n'y a pas d'ordre global (d'où une perte de la dureté) mais un ordre local (qui engendre la viscosité).
3. Dans l'état gazeux, il n'y a quasiment pas de liaisons intermoléculaires. La phase gazeuse est une phase désordonnée.
4. Enfin, le plasma correspond à un gaz de température suffisamment élevée pour qu'au moins une partie de ses composants soit ionisée.

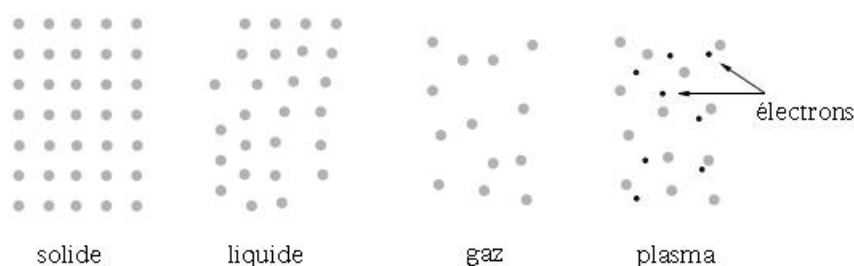


FIGURE 7.2 – Les quatre états physiques principaux de la matière

7.3 Transitions de phase d'un corps pur

7.3.1 Quelques définitions essentielles

↔ Un *corps* (ou système) est dit *pur* s'il est constitué d'une *seule espèce chimique*.

Exemple : L'eau

Contre exemple : L'air

↔ On appelle *phase* toute partie d'un système dont les paramètres d'états intensifs évoluent continûment avec la position.

↔ Un système comportant une seule phase est appelé *monophasé*. Un système comportant deux phases est dit *diphassé*.

7.3.2 Variance d'un système

On appelle variance d'un système, notée v , le nombre de paramètres d'état intensifs nécessaires et suffisants pour déterminer l'état d'équilibre thermodynamique du système. Elle indique le nombre de paramètres d'état intensifs indépendants. l'état d'équilibre d'un corps pur est donc déterminée par le triplet (P, V, T) ou encore un point dans l'espace ; l'ensemble des états d'équilibre forme alors une surface.

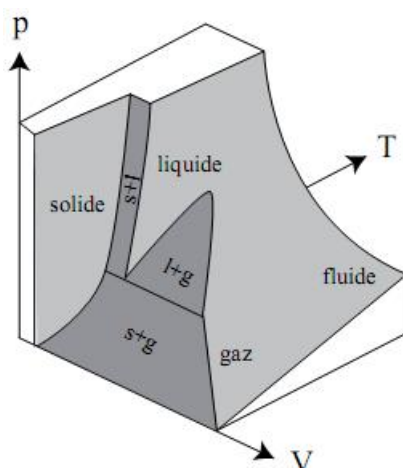


FIGURE 7.3 – Les états d'équilibre d'un système thermodynamique en $f(P, T, V)$

La variance d'un système est donnée par :

$$v = c + p - \varphi = \begin{cases} c & : \text{nombre d'espèces physico-chimiques indépendantes.} \\ & \text{Ici } c = 1 \text{ c'est le nombre d'espèces physico-chimiques présentes.} \\ p & : \text{nombre de paramètres d'état intensifs pouvant modifier le système} \\ & \text{(en général } P \text{ et } T \text{) : } p = 2 \\ \varphi & : \text{nombre de phases en équilibre (au maximum égal à 3)} \end{cases}$$

Remarques et exemples :

- Un corps pur ($c = 1$) sous une seule phase ($\varphi = 1$) sa variance : $v = 2$. Dans ce cas le système est dit *divariant*, deux paramètres d'état intensifs suffisent pour décrire l'état d'équilibre thermodynamique du système.
- Pour un corps pur ($c = 1$) en équilibre sous deux phases ($\varphi = 2$) sa variance : $v = 1$. Dans ce cas le système est dit *monovariant*, un seul paramètre d'état intensif (P ou T) suffit pour décrire l'état d'équilibre thermodynamique du système.

7.3.3 Titre massique

On considère un système constitué d'une masse m de *corps pur diphasé*, exemple : phase 1 est liquide, phase 2 est vapeur (gaz) :

$$m = m_L + m_V$$

- m_L : masse de corps pur liquide
- m_V : masse de corps pur vapeur

le titre massique en vapeur est défini par : $x_V = \frac{m_V}{m}$

7.3.4 Diagramme (P,V)

Le diagramme (P,T) de changement d'état permet de synthétiser et de généraliser les observations mentionnées précédemment. Si l'on trace en coordonnées (P,T) les courbes représentant la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre du corps pur diphasé, on partage le plan en trois domaines.

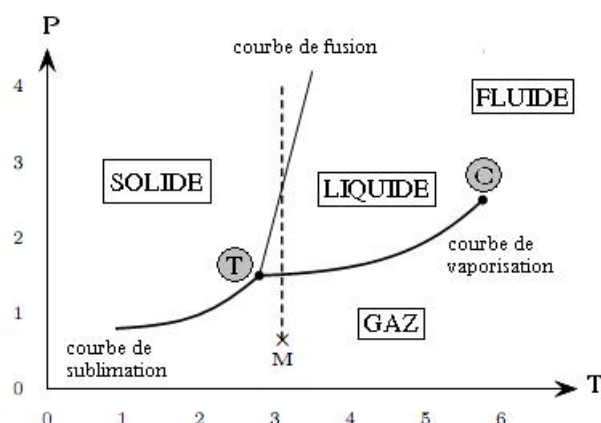


FIGURE 7.4 – Diagramme (P,T) de changement d'état

On peut remarquer sur la courbe que, pour des pressions différentes, on constate que la température de vaporisation T_{vap} dépend de la pression. Cela veut dire que l'on peut faire varier continûment P et noter pour chaque valeur la température T_{vap} associée. L'ensemble de ces points constitue la *courbe de vaporisation* de ce corps pur en diagramme (P,T) . On peut faire de la même manière pour les autres changements d'état (courbes de *fusion* et de *sublimation*).

⇒ Les trois courbes constituent le *diagramme d'état du corps pur* considéré.

Commentaires explicatifs :

- Pour un corps pur *monophasé* (le point représentatif de l'état est dans un des domaines solide, liquide ou gaz), on peut fixer indépendamment l'une des deux variables intensives T ou P , le système est *divariant*.
- Pour un corps pur en *équilibre biphasé* (le point représentatif de l'état est alors sur l'une des 3 courbes), P est fixée dès que T est choisie et réciproquement : le système est *monovariant*.
- On remarque que les courbes d'équilibre du corps pur biphasé se coupent en un même point : c'est le *point triple* T . En ce point, le corps pur est triphasé : les trois phases, solide, liquide et gazeuse coexistent. Le point triple est *caractéristique* du corps pur.
- On constate que la courbe de vaporisation se termine en un point, appelé *point critique* C . Au delà de ce point, on ne peut pas distinguer entre les 3 états d'équilibre (S, L ou G), on parle d'un *état fluide*.

7.4 Diagramme (P, V) pour l'équilibre Liquide-Gaz (ou Diag. de Clayperon)

7.4.1 Isotherme d'Andrews

L'intersection de la surface et d'un plan $T = cte$ donne dans le diagramme de *Clapeyron* une courbe appelée isotherme d'*Andrews*. On peut représenter plusieurs isothermes sur le même diagramme comme suivant.

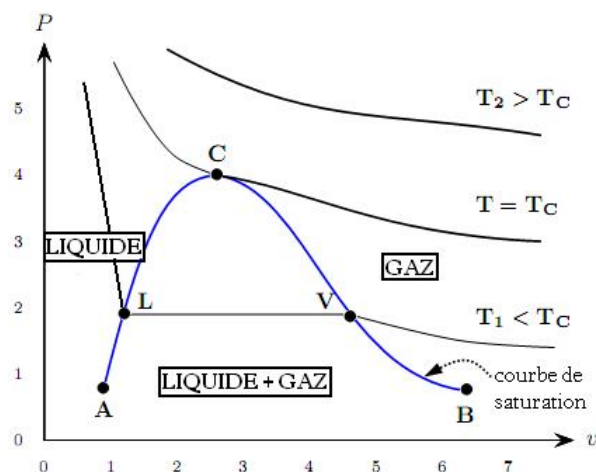


FIGURE 7.5 – Isothermes d'*Andrews*

Commentaires explicatifs :

Courbe de rosée : BC

Représente l'ensemble des points d'apparition des premières gouttes de liquide pour toutes les températures inférieures à T_C .

Courbe d'ébullition : AC

Représente l'ensemble des points de disparition de la dernière bulle de vapeur pour toutes les températures inférieures à T_C .

Courbe de saturation : AB

7.5 Théorème des moments

Considérons le diagramme en coordonnées de *Clayperon* (P, v) représentant les changements d'état d'un corps pur diphasé. L'avantage de cette représentation de transition *liquide – vapeur* est de faciliter la lecture de la position d'un point M sur le palier de changement d'état qui permet de déterminer la composition du corps pur diphasé, son *titre massique ou/et molaire* en liquide et en vapeur.

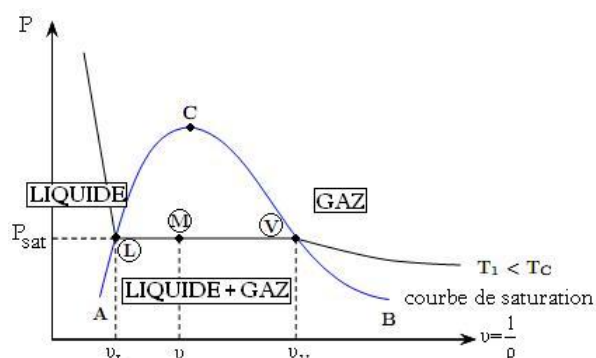


FIGURE 7.6 – Diagramme de *Clayperon* d'un corps pur biphasé

Le titre massique :

Le titre massique en vapeur (respectivement en liquide) d'un corps pur représente la proportion de masse de vapeur (respectivement de liquide) d'un corps et vaut :

$$x_v = \frac{\text{masse de vapeur}}{\text{masse totale}} = \frac{m_v}{m} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\text{masse de liquide}}{\text{masse totale}} = \frac{m_\ell}{m}$$

Le titre molaire :

Le titre molaire en vapeur (respectivement en liquide) d'un corps pur représente la proportion de masse de vapeur (respectivement de liquide) d'un corps et vaut :

$$x_v = \frac{\text{quantité de vapeur}}{\text{quantité totale}} = \frac{n_v}{m} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\text{quantité de liquide}}{\text{quantité totale}} = \frac{n_\ell}{m}$$

$$\text{masse totale : } m_{\text{totale}} = m_v + m_\ell$$

Remarques :

- Pour un corps pur, les deux titres (massique et molaire) ont la même valeur.
- La somme des titres en vapeur et en liquide égale à 1 : $x_v + x_\ell = 1$.

Théorème des moments :

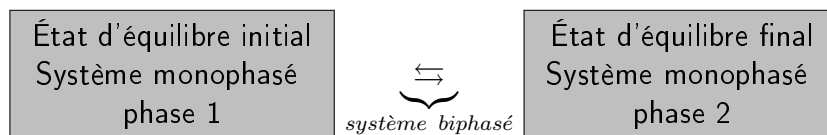
Soient v_ℓ et v_v les volumes massiques du liquide et de la vapeur et v le volume massique total occupé par le système diphasé :

$$v = x_\ell v_\ell + x_v v_v \quad \Rightarrow \quad v = x_v v_v + (1 - x_v) v_\ell$$

$$\begin{cases} x_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = \frac{LM}{LV} \\ x_\ell = \frac{v_v - v}{v_v - v_\ell} = \frac{MV}{LV} \end{cases}$$

7.6 Étude thermodynamique d'une transition de phase

Un changement d'état est une *transformation réversible*.



7.6.1 Variation de l'enthalpie de transition de phase

Définition :

On appelle *enthalpie de changement d'état* $\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T_0)$, ou *chaleur latente de changement d'état* $\ell_{1 \rightarrow 2}(T_0)$, la *variation d'enthalpie massique* du corps pur lors de la transition de la *phase 1* \mapsto *phase 2*.

Pour une masse m de corps pur, passant de l'état initial à l'état final suivants :



On peut alors calculer la *variation d'enthalpie* due au changement d'état :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T_0) = H_2 - H_1 = m\ell_{1 \rightarrow 2}(T_0) \quad [J.kg^{-1}]$$

La variation de l'enthalpie massique due ce changement d'état :

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T_0) = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T_0)}{m} = h_2 - h_1 = \ell_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2}(T_0) \quad [J.kg^{-1}]$$

Exemple : $\ell_{vaporisation}(T_0) = H_v(T) - H_l(T_0) = -\ell_{liquéfaction}$

Remarques :

- Les chaleurs latentes de vaporisation, de sublimation et de fusion sont positives car il faut fournir de l'énergie pour rompre les liaisons permettant de passer d'un état à un autre plus désordonné.

$$Fusion : \ell_{s-l} > 0; \quad Vaporisation : \ell_{l-v} > 0; \quad Sublimation : \ell_{s-v} > 0$$

- La variation d'enthalpie entre les phases 1 et 2 est l'opposé de la variation d'enthalpie entre les phases 2 et 1 :

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2} = -\Delta h_{2 \rightarrow 1}$$

7.6.2 Variation de l'entropie de transition de phase

Lorsqu'un corps passe de la phase 1 à la phase 2 à température $T = T_0$ et pression $P = P_0$ constante, sa variation d'entropie massique égale :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T_0) = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T_0)}{T_0} = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}(T_0)}{T_0}$$

Où : $\ell_{1 \rightarrow 2}(T_0)$ est la chaleur latente de changement de phase à la température T_0 .

Remarque :

Δs et ℓ sont de même signe. En effet, par exemple, pour rompre des liaisons permettant de passer d'un état à un autre plus désordonné, il faut *fournir de l'énergie* donc $\ell > 0$ et $\Delta s > 0$ également car le désordre augmente.