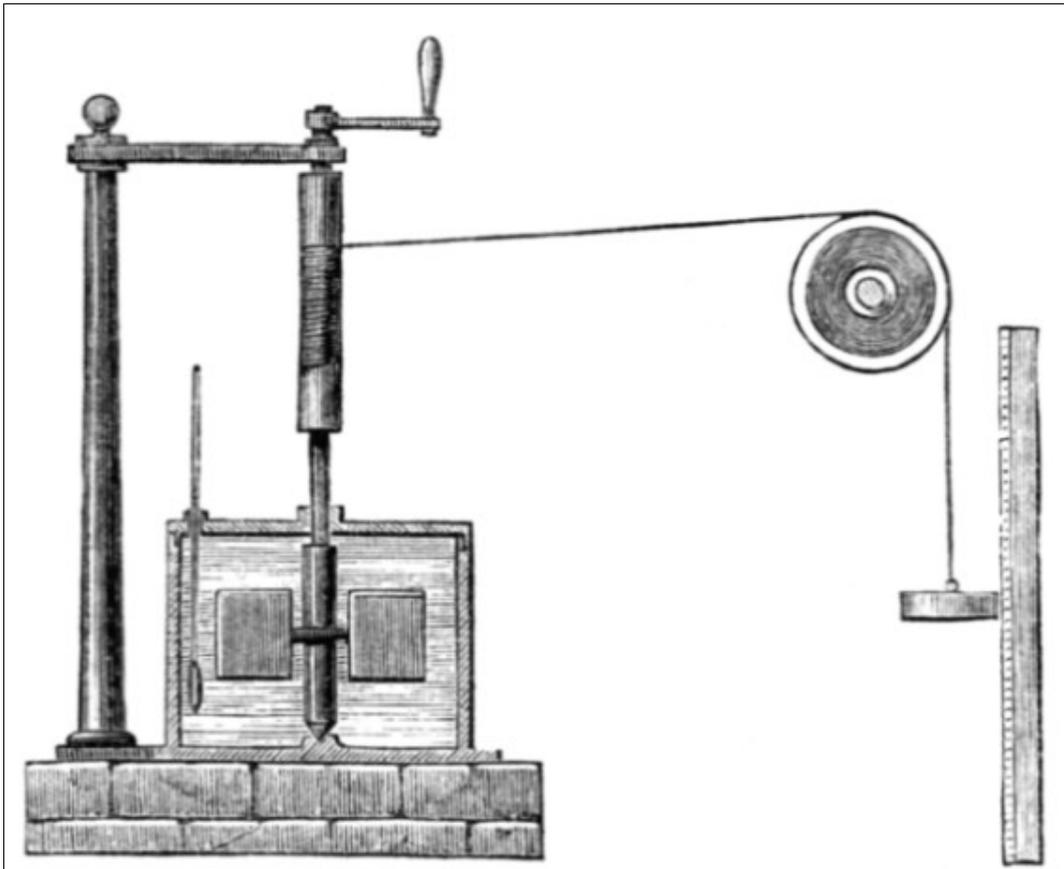


Thermodynamique



Thermodynamique

Notes de Cours destinées aux étudiants SMC1 – SMA1
Faculté des Sciences – Université Ibn Zohr – Agadir

Professeur A. Elanique

Département de Physique, FSA, Agadir
Décembre 2018

Dispositif ayant servi dans
l'expérience de Joule (1849)
pour mesurer l'équivalent
mécanique de la chaleur.

Préface

Ces notes de cours de Thermodynamique sont destinées aux étudiants des filières *Sciences de la Matière Chimie* (SMC) et *Sciences Mathématiques et Applications* (SMA) de la Faculté des Sciences d'Agadir (FSA).

La thermodynamique, science *expérimentale des transferts thermiques*, est une discipline assez récente, née au début du XIX siècle. Il s'agit de l'étude de la matière et de ses transformations dans tous les cas où intervient la température. Plus généralement, la thermodynamique est la science traduisant les rapports entre l'énergie calorifique « chaleur » et l'énergie non calorifique « mécanique ».

Lorsque les étudiants abordent l'étude de la Thermodynamique, ils ne savent à peu près rien sur cette partie de la physique. Le présent cours est structuré de la manière suivante :

- Le **chapitre zéro** rappelle les notions mathématiques de dérivées et différentielles des fonctions à une ou plusieurs variables. Le but de ce chapitre étant d'introduire la notion de fonction d'état et des différentielles totales exactes ;
- Le **premier chapitre** regroupe des très nombreuses définitions et généralités ayant pour but de bien poser le vocabulaire de la thermodynamique ;
- Le **chapitre deux** présente les notions de quantité de chaleur et travail des forces de pression ; il décrit également brièvement une partie expérimentale de la thermodynamique : la calorimétrie ;
- Le **chapitre trois** énonce le premier principe de la thermodynamique, appelé également principe de conservation de l'énergie totale ;
- Le **chapitre quatre** introduit les coefficients calorimétriques inclus dans l'expression générale de la chaleur ;
- Le **chapitre cinq** énonce le second principe de la thermodynamique ; dit aussi principe d'évolution. Il présente sommairement le cycle de Carnot, les cycles dithermes moteur et récepteur ainsi que la fonction entropie.

Nous espérons que ces notes de cours constitueront pour les étudiants concernés un outil de travail efficace et pratique.

Prof. A. Elanique
Département de physique, FSA
Agadir, Décembre 2018

Table des matières :

Préface	iii
Chapitre 0 : Outils mathématiques pour la physique	1
1. Fonctions à plusieurs variables.....	1
2. Différentielle et forme différentielle.....	2
3. Relation traduisant l'existence d'une équation d'état.....	4
	6
Chapitre 1 : Généralités sur la Thermodynamique	
Partie A : Définitions	6
1. But de la Thermodynamique.....	6
2. Aspects microscopiques et macroscopiques.....	6
3. Système et Milieu extérieur.....	7
4. Equilibre Thermodynamique et Variables d'état d'un système.....	7
5. Caractère intensif et extensif des variables d'état.....	8
6. Equation d'état.....	8
7. Transformation d'un système.....	9
Partie B : Thermométrie et Température	11
1. Thermométrie.....	11
2. Propriétés thermoélastique d'un fluide homogène.....	13
3. Loi des Gaz Parfait.....	14
4. Diagramme d'Amagat et diagramme de Clapeyron.....	15
Chapitre 2 : Notions de Chaleur et Travail	16
1. Notion de Chaleur.....	16
2. Calorimétrie.....	20
3. Notion de Travail.....	21
Chapitre 3 : Premier Principe	25
1. Equivalence historique travail, chaleur.....	25
2. Enoncé du premier principe.....	25
3. Energie interne comme fonction d'état.....	26
4. Fonction Enthalpie H.....	27
5. Cas des Gaz parfaits.....	27
Chapitre 4 : Coefficients Calorimétriques	31
1. Coefficients calorimétriques.....	31
2. Relation entre les coefficients calorimétriques.....	31
3. Courbes représentatives d'une isotherme et d'une adiabatique	32
Chapitre 5 : Second Principe	34
1. Insuffisance du Premier Principe.....	34
2. Second principe de la thermodynamique.....	34
3. Cycle de Carnot et théorème de Carnot.....	35
4. Relation et Intégrale de Clausius.....	38
5. Applications du second principe.....	39
6. Entropie.....	41
Bibliographie	47

Chapitre 0 : Outils mathématiques pour la physique

1. Fonctions de plusieurs variables

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

1.1. Dérivée partielle.

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

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

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

- la dérivée partielle de y par rapport à la variable x , en gardant z constante, $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$
- la dérivée partielle de x par rapport à la variable y , en gardant z constante, $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$
- la dérivée partielle de y par rapport à la variable z , en gardant x constante. $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$

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

1.2. Les dérivées partielles secondes

Elles peuvent être également calculées :

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

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

Le Théorème de Schwarz implique :

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

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

On calcule les dérivées premières et secondes et on vérifie les égalités entre les dérivées secondes croisées ;

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 2x \cos y \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 2x \cos y \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

1.3. Fonctions composées :

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

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

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial x} &= \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} &= \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial y}\end{aligned}$$

2. Différentielle et forme différentielle

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

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

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

Par analogie, on appelle *forme différentielle* $\delta\omega$ une fonction du type :

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

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

Si cette fonction existe :

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

Dans ce cas, on peut écrire :

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

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

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

La condition nécessaire et suffisante pour que $\delta\omega$ soit la différentielle d'une fonction f s'écrit :

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

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

Exemple : Soit la forme différentielle suivante :

$$\delta\omega = 2x \sin y \, dx + (x^2 \cos y - 1) \, dy$$

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

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

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

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 2x \cos y \quad ; \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = 2x \cos y \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \Rightarrow \text{Donc } \delta\omega \equiv df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) dy$$

Par conséquent on peut écrire que :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = Q$$

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

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

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

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

Ainsi on peut déterminer $g(y)$.

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

d'où :

$$g'(y) = -1 \Rightarrow g(y) = \int -dy = -y + cte$$

Soit finalement:

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

exemple : la différentielle de la pression d'un gaz est donnée par l'équation relative à une mole dans un intervalle de pression donné :

$$dP = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) dV + \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) dT$$

- Vérifier que c'est une différentielle totale, et en déduire l'équation d'état du gaz $P(V,T)$ dans l'intervalle de pression considéré.

$$\text{Posons } F(V, T) = \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) \text{ et } G(V, T) = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{R}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) \text{ et } \frac{\partial G}{\partial V} = -\frac{R}{V^2} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + \frac{R}{V} \left(-\frac{A}{V^2}\right) = -\frac{R}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right)$$

Du fait que $\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial G}{\partial V}$, alors ces dérivées sont continues, et on peut écrire que dP est

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

Cherchons l'équation d'état de ce gaz (exemple)

$$\text{On sait que } F(V, T) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

$$\Rightarrow P(V, T) = \int F(V, T) dV = \int -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) dV = \frac{RT}{V} + \frac{ART}{V^2} + P(T)$$

Calculons cette constante $P(T)$ à l'aide de la fonction $G(V, T)$:

$$G(V, T) = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + P'(T) = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right)$$

$$\Rightarrow P'(T) = 0, \text{ d'où } P(T) = \text{Cte.}$$

$$\text{Finalement : } P(V, T) = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + \text{Cte}$$

3. Relation traduisant l'existence d'une équation d'état

Soit un système à l'équilibre caractérisé par les variables d'états x, y et z :

Soit $f(x, y, z) = 0$ l'équation d'état de ce système.

Chacune des variables peut être considérée comme une fonction des deux autres :

$$x = x(y, z) ; y = y(x, z) \text{ et } z = z(x, y)$$

On définit la différentielle dx de la variable x par :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot dz \quad (1)$$

De même y est une fonction de x et z , sa différentielle s'écrit :

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \cdot dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot dz \quad (2)$$

Remplaçons dans (1) dy par son expression (2), il vient :

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

Regroupons les termes en dx et en dz :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \cdot dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] \cdot dz \quad (3)$$

La relation (3) doit être vérifiée quels que soient dx et dz .

- Il vient donc :

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

$$\text{soit : } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

- et

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] = 0$$

Or $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$; s'ensuit que :

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

On retiendra, *par exemple*, que pour un fluide dont l'équation d'état s'écrit : $f(P, V, T) = 0$

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

Chapitre 1 : Généralités sur la Thermodynamique

A. Définitions :

1. But de la Thermodynamique

La thermodynamique est la science traduisant les rapports entre *la chaleur* et *la mécanique*.

La chaleur s'intéresse aux phénomènes physiques se manifestant soit par élévation de température, soit par un changement d'état physique. La mécanique, en revanche, s'occupe des mouvements des corps.

La thermodynamique étudie les échanges d'énergie. On l'utilise autant en physique qu'en chimie. Elle nous permet de comprendre et de prévoir les variations d'énergie entre différents systèmes en interaction grâce à des principes fondamentaux.

La thermodynamique est basée sur quatre principes¹ fondamentaux :

- *Le Principe Zéro* qui concerne la notion d'équilibre thermique ;
- *Le Premier Principe ou principe d'équivalence* qui concerne le caractère conservatif de l'énergie ;
- *Le Deuxième Principe ou principe de Carnot*, qui concerne la notion d'irréversibilité et le concept d'entropie ;
- *Le Troisième Principe ou principe de Nernst*, qui concerne les propriétés de la matière dans le voisinage du zéro absolu.

Les applications de la thermodynamique sont nombreuses. On peut citer entre autres les machines thermiques (moteurs de voiture, réfrigérateur, pompe à chaleur, climatiseur, turbine à gaz ou à vapeur,...).

2. Aspects microscopiques et macroscopiques

La thermodynamique peut s'intéresser soit aux propriétés de la matière prise dans son ensemble, c.à.d. déterminée sur des échantillons de matière de taille humaine. Dans ce cas, la thermodynamique s'intéresse à l'aspect macroscopique des phénomènes. Il s'agit alors de la *thermodynamique classique*.

La thermodynamique peut aussi s'intéresser à l'aspect individuel des atomes ou des molécules constituant la matière. Mais, étant donné le très grand nombre de ces entités ($\sim 10^{23}$), les grandeurs que l'on pourra observer ne pourront qu'être des moyennes portant sur un nombre considérable d'atomes ou de molécules.

¹ *Principe*: résultat non démontrable (ou non encore démontré) que l'on admettra car toutes les conséquences qui en découlent sont vérifiées par l'expérience.

Cette façon de considérer la thermodynamique en s'intéressant à l'aspect microscopique de la matière nécessite l'emploi de méthodes de calcul statistiques ; souvent on appelle cette branche de la thermodynamique, *thermodynamique statistique*.

3. Système et Milieu extérieur

En thermodynamique, on est amené à s'intéresser au *système*, lequel subit des transformations avec échanges d'énergie et éventuellement de la matière. Tout ce qui n'est pas système constitue *le milieu extérieur*.



Fig.1 : Système, milieu extérieur et frontière.

La frontière entre le système et le milieu extérieur, peut être matérielle (ex. gaz enfermé dans un piston) ou seulement imaginaire (ex. masse d'air se déplaçant dans une conduite).

- Le système est dit *fermé*, lorsqu'il ne peut échanger avec l'extérieur que de l'énergie.
- Il est dit *ouvert*, lorsqu'il peut échanger entre autres, avec l'extérieur, de la matière.
- Le système est dit *isolé*, lorsqu'il n'échange avec l'extérieur ni matière, ni énergie.

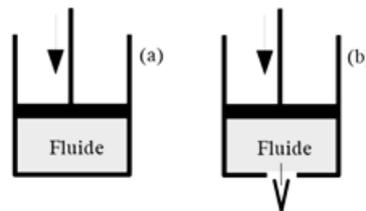


Fig.2 : Exemples de système fermé (a) et système ouvert (b).

4. Equilibre Thermodynamique et Variables d'état d'un système

Supposons que l'on ait réalisé une expérience sur un système Thermodynamique, et que l'on ait pu déterminer le nombre nécessaire et suffisant de paramètres permettant de décrire ce système macroscopiquement. Lorsque ces paramètres changent de valeurs, soit spontanément soit sous l'action d'une influence extérieure, on dit que *le système évolue*.

On dit qu'un système a atteint un état d'équilibre lorsqu'il n'est le siège d'aucune transformation. Dans un système en équilibre, les valeurs des variables d'états² (par ex. P, V, T,...) sont les mêmes en tout point du système et restent fixes au cours du temps.

On distingue trois types d'équilibre en thermodynamique :

- Equilibre thermique signifie que la température du système reste constante au cours du temps ;
- Equilibre mécanique signifie que la pression du système reste constante au cours du temps ;
- Equilibre chimique signifie que la composition de chaque phase constituant le système reste constante dans le temps.

² Le terme *variable d'état* représente en thermodynamique toute grandeur physique macroscopique suffisante permettant de décrire un système en équilibre.

Quand ces trois types d'équilibre sont réalisés, le système est dit en *équilibre thermodynamique*. Les variables d'état du système ne peuvent être connues que lorsque celui-ci est dans un état d'*équilibre thermodynamique*. A ce moment-là, une variable donnée a une valeur identique en tous les points du système.

5. Caractère intensif et extensif des variables d'état

Les variables d'état peuvent être classées en deux groupes :

- Les variables, qui ne dépendent pas de la masse du système, sont dites à *caractère intensif* ; par exemple : la pression, la température.
- Les variables, qui dépendent de la masse du système ; sont dites à *caractère extensif* ; par exemple : volume, nombre de moles. Elles sont susceptibles d'additivité et sont proportionnelles à la taille du système.

On appelle *variables conjuguées*, un couple de deux variables vérifiant les propriétés suivantes :

- ✓ L'une est intensive et l'autre est extensive ;
- ✓ Leur produit est homogène à une énergie.

Par exemple :

- ✓ la pression (var. intensive) est la variable conjuguée du volume (var. extensive),
- ✓ la température (var. intensive) est la variable conjuguée de l'entropie (var. extensive),
- ✓ la tension (var. intensive) est la variable conjuguée de la charge (var. extensive),
- ✓ la force (var. intensive) est la variable conjuguée de la distance (var. extensive).

Point méthode : Comment distinguer une variable intensive d'une variable extensive ?

Notre système étant défini, on imagine un second système identique au premier. On réunit ces deux systèmes de telle sorte que l'on obtienne un seul système : on les met côte à côte et on fait une ouverture entre les deux sous-systèmes :

Certaines variables voient leur valeur augmenter : ce sont des variables extensives ; les autres conservent la même valeur, ce sont les variables intensives.

6. Equation d'état

6.1. Phase

On appelle phase, toute partie homogène d'un système, c.à.d. toute partie dont la composition est la même en tous les points.

6.2. Notion d'Equation d'état

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

Dans le cas d'un fluide de masse et de nature données, il existe une relation liant les variables P, V et T telle que :

$$f(P, V, T) = 0$$

Cette dernière relation est dite équation d'état du système.

Exemple : l'équation d'état d'un Gaz Parfait (G.P.) s'écrit : $PV - nRT = 0$; Remarquons que dans ce cas, il n'y a que deux variables indépendantes ; d'où $P = P(V, T)$; $V = V(P, T)$; $T = T(P, V)$.

7. Transformation d'un système

7.1. Définition

Une *transformation* ou un *processus* est un phénomène physique ou chimique qui produit la variation d'au moins une variable d'état du système.

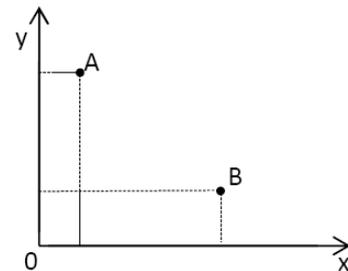
Une transformation se produit entre deux états d'équilibre thermodynamique, l'état initial et l'état final. On dit que le système évolue de l'état initial jusqu'à l'état final.

7.2. Représentation d'une transformation

Soit un système subissant une transformation le faisant passer de l'état d'équilibre initial A à l'état d'équilibre final B. Supposons que les variables d'états du système soient x et y.

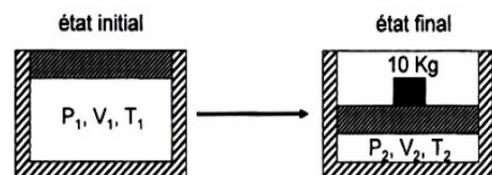
Dans le plan (x,y), on peut alors placer les points A et B représentatifs des deux états. En effet ces états étant des états d'équilibre, les variables d'état x et y prennent en A et B des valeurs parfaitement déterminés.

Dans le cas général, les états intermédiaires entre A et B ne sont pas des états d'équilibre de sorte que l'on ne peut pas représenter la transformation AB par une courbe dans le plan (x,y). En effet pour ce faire, il faudrait connaître à chaque instant, les valeurs des deux variables x et y ; or cela n'est pas possible si les états ne sont pas d'équilibre.



7.3. Transformation irréversible

C'est une transformation rapide et brutale hors équilibres. Toutes les transformations naturelles sont irréversibles. Il s'agit d'une brusque rupture d'un état d'équilibre initial. *Il n'est pas alors possible de définir les variables d'état du système à tout instant.* On ne connaît précisément que leurs valeurs initial et final.

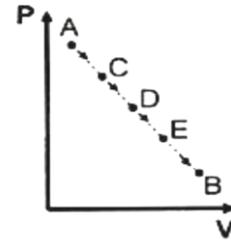


Exemple : une masse de 10 Kg déposée sur un piston en une seule fois.

7.4. Transformation quasi-statique

C'est une transformation lente composée d'une suite continue d'états d'équilibre infiniment voisins (A, C, D, E, ..., B).

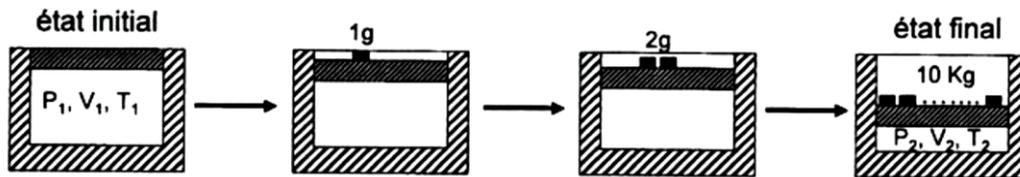
Remarque : entre deux états voisins, on ne sait pas définir les valeurs des variables d'états.



7.5. Transformation réversible

C'est une transformation lente qui passe par une succession d'états d'équilibres. La lenteur est une condition nécessaire mais non suffisante pour qu'une transformation soit réversible. *Il faut en plus qu'il soit possible d'inverser exactement la transformation sans qu'il y ait des modifications ni dans le système ni dans le milieu extérieur.*

Les transformations réversibles ne sont pas réelles, mais c'est le cas idéal pour les calculs en thermodynamique. Dans la pratique, on considère qu'une transformation très lente est réversible ; ceci constitue évidemment une approximation.



7.6. Transformation infinitésimale

Il s'agit d'une transformation qui fait passer le système d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre infiniment voisin.

7.7. Quelques transformations particulières

- Transformation isotherme : transformation s'effectuant à température constante.
- Transformation adiabatique : transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur.
- Transformation isobare : transformation s'effectuant à pression constante.
- Transformation isochore : transformation s'effectuant à volume constant.
- Transformation cyclique : transformation telle que l'état final *coïncide* avec l'état initial. De ce fait, elle peut être répétée indéfiniment.

7.8. Cause principale d'irréversibilité

L'une des causes principales de l'irréversibilité d'une transformation est *la présence au sein du système de forces de frottement*, lesquelles dégagent de l'énergie sous forme de chaleur.

B. Thermométrie et Température

Alors que très tôt dans son histoire, l'homme s'est révélé capable de mesurer des *distances* ou des *durées*, il lui a été impossible d'évaluer quantitativement une température. Pendant très longtemps, on a confondu *température* et *chaleur*, il a fallu attendre la fin du 18^{ème} siècle pour que le physicien Joseph Black prouve la distinction entre ces deux notions.

La température est une notion physique fondamentale qui entre en compte dans toutes les études thermodynamiques.

Elle est la traduction macroscopique de *l'énergie d'agitation thermique des molécules*. La température est d'origine physiologique (*sensation du "chaud" et du "froid"*). Cette sensation tactile (toucher) est fortement subjective car *non fidèle*³ et *manque de sensibilité*⁴. Il est donc nécessaire de la repérer à l'aide d'une grandeur mesurable, c'est le but de la thermométrie.

1. Thermométrie

Du fait que cette notion de température est imparfaite, alors nous aurons besoin d'introduire un *phénomène physique*. En effet, l'expérience montre qu'un grand nombre de grandeurs physiques ont des mesures qui dépendent de la température, par exemple : *la dilatation d'un solide, d'un liquide, d'un gaz, la résistance électrique d'un fil*.

On appelle *thermomètre*, un dispositif basé sur un phénomène physique dépendant de la température et convenablement gradué, qui sert à repérer la température d'un corps grâce au principe zéro de la thermodynamique.

1.1. Principe Zéro

Pour comparer la température de deux corps A et B, il n'est pas nécessaire de les mettre en contact. On peut utiliser un troisième corps C (dont les dimensions sont petites) que l'on applique successivement contre A et B.

Si le corps C est en équilibre thermique avec A et B séparément, alors A et B sont forcément en équilibre thermique :

$$\text{Si } T_C = T_A \text{ et } T_C = T_B \text{ alors } T_A = T_B$$

1.2. Points fixes

Toutes les échelles de température possèdent des *points fixes* qui correspondent à certaines conditions expérimentales que l'on peut facilement reproduire et auxquelles on attribue arbitrairement une certaine valeur de température.



³ Une mesure est dite fidèle lorsqu'elle redonne toujours le même résultat, lorsqu'elle est effectuée dans les mêmes conditions.

⁴ On ne distingue au « toucher » que des températures très différentes.

1.3. Echelle de température

L'échelle de température se réalise de la manière suivante : on choisit un thermomètre (c.à.d. un dispositif traduisant la variation d'une grandeur physique avec la température), et des points fixes auxquels on attribue des valeurs particulières. L'intervalle étudié est divisé en parties égales. Chaque intervalle est appelé **degrés** de l'échelle considérée.

Ainsi, on a pu définir plusieurs échelles de température, comme :

- **Echelle Celsius ou Centésimale** (le plus connu) : les points fixes sont la fusion de la glace à 0 °C et l'ébullition de l'eau sous pression atmosphérique normale à 100 °C ;
- **Echelle de Fahrenheit**⁵ (pays Anglophones) : les points fixes sont la fusion de la glace à 32 °F et l'ébullition de l'eau sous pression atmosphérique normale à 212 °F.
- **Echelle Thermodynamique** (dite Absolu) : c'est une échelle à *un seul point fixe*. On choisit pour point fixe le *point triple* de l'eau c.à.d. point où sont en équilibre les phases liquides, solide et vapeur d'eau. On attribue à ce point fixe la température de 273,16 K. le Kelvin (K) étant l'unité dans laquelle on exprime la température thermodynamique.

On définit les relations de passage par :

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15 \quad T(^{\circ}F) = \frac{9}{5} \cdot t(^{\circ}C) + 32$$

Kelvin	°Celsius	
0	-273,15	Zéro absolu (par définition)
10.10 ⁻¹¹	-273,1499999999	Température la plus basse jamais atteinte (quelques particules seulement)
4,22	-268,93	Ébullition de l'hélium à pression atmosphérique
273,15	0	Fonte de l'eau à pression atmosphérique
373,15	100	Ébullition de l'eau à pression atmosphérique
485	210	Auto-inflammation du carburant diesel
2500		Filament d'une lampe à incandescence
5800		Surface du soleil

Tableau 1– Quelques exemples de températures.

1.3.1. Types de thermomètre

Plusieurs phénomènes physiques se produisent lorsqu'on fait varier la température d'un corps :

- La plupart se dilatent⁶ en augmentant la température ;
- La résistance électrique de la matière varie avec T ;
- La couleur de la lumière change avec T.

Il existe de ce fait plusieurs types de thermomètres :

⁵ L'échelle **Fahrenheit** a été choisie pour éviter des valeurs négatives de températures hivernales. Fahrenheit a fixé la valeur de 32° à la fusion de la glace et 96° à la température du corps humain.

⁶ Un barreau de fer s'allonge lorsqu'on le chauffe, c'est pourquoi on installe des joints de dilatations à intervalles réguliers dans les voies ferrées de train.

- **Thermomètre à gaz** : le plus précis ($0,001^\circ$) ;
- **Thermomètre à liquide** (alcool coloré, mercure Hg) : très répandu ;
- **Thermocouple** : basé sur l'effet Seebeck c.à.d. une différence de température entraîne une différence de potentiel électrique ;
- **Thermomètre à radiation (pyromètre)** : la température du corps dépend de l'émission d'un rayonnement électromagnétique.

2. Propriétés thermoélastique d'un fluide homogène

Il est évident qu'un gaz se comprime ou se dilate plus facilement qu'un liquide. Ceci est perçu en comparant la variation relative de leurs volumes, ce qui permet de distinguer le comportement de deux gaz (ou deux liquides) différents soumis aux mêmes contraintes extérieures.

C'est pourquoi on introduit, en thermodynamique, un certain nombre de coefficients thermoélastiques liés aux déformations élastiques de fluides suite à une variation de leurs paramètres thermométriques P, V et T.

2.1. Coefficients thermoélastiques

- **coefficient de dilatation isobare** : il représente la variation relative de son volume par degré de variation de sa température à pression constante :

$$\alpha_p = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

- **coefficient d'augmentation de pression isochore** : il représente la variation relative de sa pression par degré de variation de sa température à volume constant :

$$\beta_v = \left(\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

- **coefficient de compressibilité isotherme** : il représente la variation relative de son volume par unité de variation de sa pression à température constante :

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

2.1.1. Ordre de grandeur des coefficients α , β et χ

A pression atmosphérique, $T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

- **pour les gaz** : $\alpha = \beta \approx 1/T_0 = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $\chi \approx 1/P_0 = 10^{-5} \text{ Pa}$
- **pour les liquides** : $\alpha \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $\chi \approx 10^{-9} \text{ Pa}$

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

2.1.2. Relation entre les coefficients α , β et χ

Rappelons la relation qui existe entre les dérivées partielles dans le cas d'une fonction implicite $f(P, V, T) = 0$

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

Par conséquent

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

D'où pour un fluide d'équation d'état $f(P, V, T) = 0$, on trouve :

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

Remarque :

- Ce résultat montre que ces coefficients thermoélastiques ne sont pas **indépendants** ;
- Si l'on connaît l'expression de deux de ces coefficients, il est souvent possible de **retrouver l'équation d'état** du système étudié.

3. Loi des Gaz Parfait

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

3.1. Hypothèses du Gaz Parfait

D'après la théorie cinétique des gaz, le gaz parfait satisfait les trois hypothèses suivantes :

- Les particules (molécules) du gaz sont assimilés à des masses ponctuelles ;
- Les molécules sont **sans** interaction entre elles ; c.à.d. l'énergie potentielle d'interaction est nulle $E_{pi}=0$;
- La pression est due aux nombreux chocs des particules sur les parois de l'enceinte.

3.2. Equation d'état du Gaz parfait

Le comportement des gaz parfait est régi par une seule loi⁷, reliant pression, volume et température. C'est l'équation des gaz parfait :

$$PV = nRT$$

⁷ Les lois traduisant le comportement des gaz parfait ont été établies expérimentalement à partir des gaz réels suffisamment dilués. On distingue **la loi de Boyle Mariotte** à $T = cte$, $PV = cte$; **la loi de Charles** à $V = cte$, $P/T = cte$; **la loi de Gay-Lussac** à $P = cte$, $V/T = cte$;

P : pression en Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$) ; V : volume en m^3 ; n : nombre de moles ; T : température absolu (K) ; R constante des gaz parfait $R = 8,31 \text{ J/K.mole}$.

4. Diagramme d'Amagat et diagramme de Clapeyron

Ces deux types de diagrammes permettent de représenter d'une manière simple et facilement exploitable, les transformations d'un gaz.

Dans le diagramme d'Amagat, on porte en ordonnées le produit PV et en abscisses la pression P .
Dans le diagramme de Clapeyron, on porte en ordonnées la pression P et en abscisses le volume V .

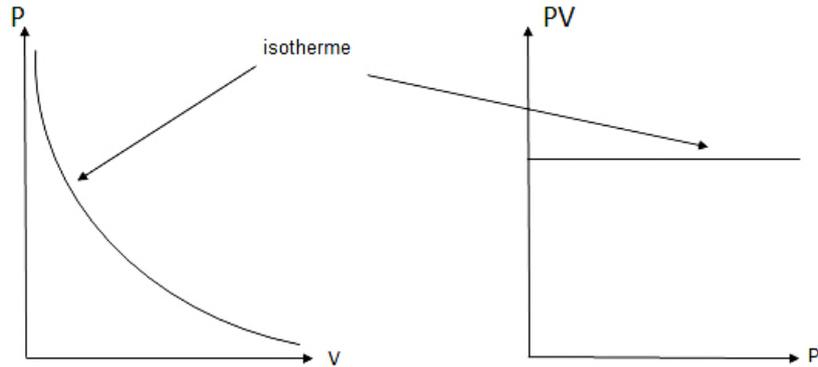


Fig.8 : Exemples de diagramme de Clapeyron (à gauche) et d'Amagat (à droite).

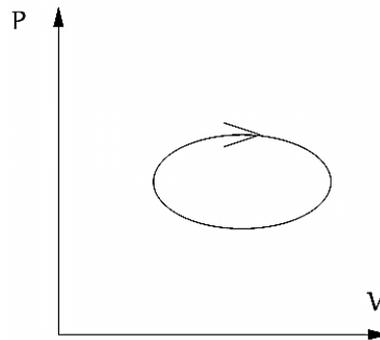


Fig.9 : Transformation cyclique : l'état initial est identique à l'état final.

Chapitre 2 : Notions de Chaleur et Travail

La base du premier principe de la thermodynamique est l'examen des différentes manières dont un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur. Il traduit d'une manière générale la **conservation de l'énergie**.

De ce fait, toute variation de l'énergie d'un système ne peut provenir que d'échanges avec le milieu extérieur, l'énergie reçue par le système est fournie obligatoirement par l'extérieur.

Lorsque le système échange de l'énergie avec l'extérieur, ces échanges d'énergie peuvent être sous deux formes : soit ils s'effectuent sous forme de travail W , qui constitue un échange d'énergie macroscopique, soit sous forme de chaleur Q .

1. Notion de Chaleur

Dans le langage courant, les mots chaleur et température ont un sens équivalent : « quelle chaleur ! » est une expression qui signifie que la température est élevée.

Cependant en thermodynamique, la chaleur Q et la température T sont deux notions différentes. En effet, un échange de chaleur peut se faire **sans variation de température** ($\delta Q \neq 0$ et $dT=0$) ; c'est le cas de tous changements d'état d'un corps pur (fusion, solidification, vaporisation, condensation, sublimation...). Il peut y avoir une variation de température **sans échange de chaleur** ($\delta Q=0$ et $dT \neq 0$) ; c'est le cas des transformations adiabatiques.

Ainsi, on constate qu'un apport de chaleur peut :

- élever la température du corps, dans ce cas la chaleur est dite **sensible**.
- permettre le changement d'état (ou de phase) d'un corps pur à température constante. Exemple ; fusion de la glace à $t=0^\circ\text{C}$. On parle de chaleur **latente**.

1.1 Modes de transfert de chaleur

Il existe trois modes de transfert de chaleur :

- La conduction : la chaleur passe d'un corps solide « chaud » à un autre corps solide « froid » par simple contact matériel⁸.
- La convection : dès qu'il y a contact entre un solide et un fluide, la chaleur est alors évacuée par le fluide.
- Le rayonnement : la chaleur est portée, à travers le vide ou un milieu transparent, par les ondes électromagnétiques ; c'est grâce à ce mode que le soleil, par exemple, communique aux planètes la chaleur

⁸ Certains corps, tels les métaux sont de bons conducteurs de la chaleur ; d'autres en revanche sont de mauvais conducteurs de chaleur ; on les appelle isolants thermiques.

1.1.1 Chaleur sensible

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

D'où pour une transformation infinitésimale, elle s'écrit : $\delta Q = m \cdot C \cdot dT$

Où C désigne la **capacité thermique (calorifique) massique** du corps considéré ($J/Kg \cdot K$). Elle désigne la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter d'un Kelvin la température d'un kilogramme de ce corps.

Lorsque le système⁹ subit une transformation finie entre l'état (1) et l'état (2), la quantité de chaleur échangée se calcule en intégrant la relation précédente, d'où :

$$Q = \int_1^2 m \cdot C \cdot dT = m \cdot C \int_1^2 dT = mC(T_2 - T_1) = m \cdot C \cdot \Delta T \quad (1-a)$$

Remarque :

On a considéré que la capacité thermique est constante mais en général elle dépend de la température. Entre deux températures, on peut faire intervenir une capacité thermique moyenne.

Exemple :

La capacité calorifique massique de l'acier solide est constante (indépendante de la température) et a pour valeur $C = 475 J/KgK$, combien faut-il de chaleur pour faire passer un bloc de 50 Kg d'acier depuis une température $T_A = 5^\circ C$ jusqu'à une température $T_B = 18^\circ C$?

Solution : Par application de la formule (1-a), il vient :

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta T = m_{\text{acier}} \cdot C_{\text{acier}} \cdot (T_B - T_A)$$

$$A.N. : \quad Q = 50 \times 475 \times (18 - 5) = 3,0810^5 \cdot J$$

1.1.2 Chaleur latente :

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

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

Pour une masse m donnée : $Q = m \cdot L$;

⁹ Les **solides et les liquides** subissent de **faibles variations** de volume, on parle de capacité calorifique C ; En revanche, pour les **gaz**, les variations de volume et de pression sont **importantes**, on parlera dans ce cas des capacités thermiques à volume constant C_V et à pression constante C_p . Ces deux capacités se déduisent l'une de l'autre mais c'est la mesure de la capacité thermique à pression constante C_p qui est le plus facilement accessible.

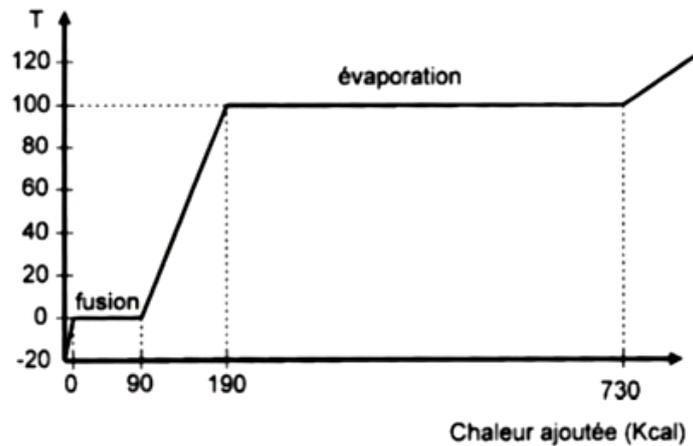
Remarque :

La chaleur latente est une grandeur **algébrique** : elle peut être positive ou négative. Un apport d'énergie à un corps pur permet toujours de le faire passer à un état plus dispersé et désordonné :

- les chaleurs latentes de fusion (solide → liquide) et de vaporisation (liquide → vapeur) sont positives ;
- la liquéfaction d'un corps (vapeur → liquide) s'accompagne par un dégagement de chaleur, dans ce cas la chaleur latente sera négative.

Exemple :

Lorsqu'on veut vaporiser 1 Kg de glace, initialement à $T_i = -20^\circ\text{C}$, on commence par chauffer la glace pour amener sa température à $T_0 = 0^\circ\text{C}$ en fournissant une quantité de chaleur sensible $Q_1 = m_g C_g (T_0 - T_i)$. Pour transformer la glace en eau (fusion), il faut une quantité de chaleur latente de fusion $Q_F = m_g L_F$. Ensuite, on chauffe jusqu'au point d'ébullition $T_2 = 100^\circ\text{C}$, nécessitant une quantité de chaleur $Q_2 = m_e C_e (T_2 - T_0)$. De même, le passage de l'état liquide à l'état vapeur est accompagné par l'absorption d'une quantité de chaleur (chaleur latente de vaporisation : $Q_V = m_L L_V$). Avec : $L_F = 80 \text{ cal/g}$ et $L_V = 540 \text{ cal/g}$.



Soit finalement :

$$\begin{aligned}
 Q &= Q_1 + Q_F + Q_2 + Q_V + Q_3 \\
 &= m_g C_g (T_0 - T_i) + m_g L_F + m_e C_e (T_2 - T_0) + m_L L_V + m_V C_p (T_f - T_V)
 \end{aligned}$$

1.2 Expression général de la chaleur et coefficients calorimétriques

Comme le travail, la chaleur n'est pas une fonction d'état, ce n'est pas une différentielle totale exacte et son intégration dépend du chemin, elle peut s'écrire sous les formes suivantes, en utilisant deux parmi les trois variables P, V ou T. la troisième n'est pas nécessaire car elle est liée aux autres par une équation d'état.

$$\delta Q = C_V dT + l dV \quad (1)$$

$$\delta Q = C_P dT + h dP \quad (2)$$

$$\delta Q = \mu dV + \lambda dP \quad (3)$$

- $C_V, C_P, l, h, \lambda, \mu$ sont appelés coefficients calorimétriques ;
- C_V : capacité calorifique ($J.K^{-1}$) ou chaleur massique à volume constant ($J.K^{-1}.Kg^{-1}$):

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

- C_P : capacité calorifique ($J.K^{-1}$) ou chaleur massique à pression constante ($J.K^{-1}.Kg^{-1}$):

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

- l : coefficient de chaleur de détente à T constante (Pa);
- h : coefficient de chaleur de compression à T constante ($m^3.Kg^{-1}$)
- λ et μ n'ont pas de noms particuliers

Selon la masse du fluide considéré, nous adopterons les notations suivantes :

- c_p et c_v pour les chaleurs massiques ($J.K^{-1}.Kg^{-1}$) ;
- C_p et C_v pour les capacités calorifiques d'une masse m donnée : ($J.K^{-1}$).

1.3 Capacités calorifiques des solides et des liquides

Les solides et les liquides subissent de faibles variations de volume. On parle généralement de la capacité calorifique C d'un solide :

$$\delta Q = C dT$$

1.4 Capacités calorifiques des gaz

Pour les gaz, les variations de volume et de pression sont importantes lors de variation de température. Il existe deux capacités calorifiques pour caractériser l'échange de chaleur : C_V et C_P .

1.5 Relation entre les coefficients calorimétriques

En exprimant les différentielles dV en fonction des variables T et P et dT en fonction de V et P , on peut déduire¹⁰ facilement les relations liant les six coefficients calorimétriques et les dérivés partielles $(\partial T/\partial V)_P$; $(\partial T/\partial P)_V$.

¹⁰ Ce point sera traité sous forme de travail dirigé (TD).

2. Calorimétrie

2.1 Définition et Principe général

C'est une partie expérimentale de la thermodynamique consistant en la *mesure des quantités de chaleur* en général, des chaleurs massiques, des chaleurs latentes et des chaleurs des réactions chimiques en particulier.

D'une manière générale, la mesure d'une quantité de chaleur s'effectue comme suit :

Au moyen d'un dispositif approprié, on apporte (*au sens algébrique du terme*) une quantité de chaleur, parfaitement connu, au système. Cette quantité de chaleur provoque une transformation de celui-ci (exemple : échauffement, changement de phase, etc...) et on détermine expérimentalement l'état final du système.

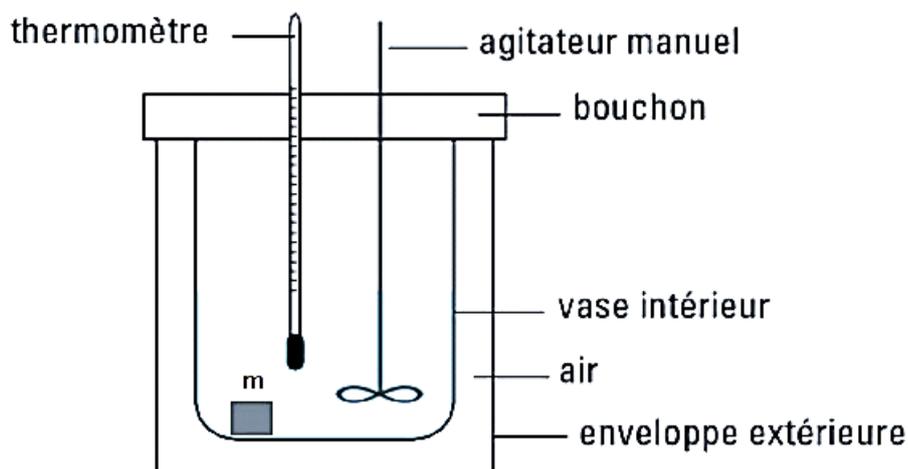
Dans une première approche, on admet que la quantité de chaleur apportée au système est entièrement captée par celui-ci, c.à.d. qu'il n'y a **aucune** de perte de chaleur.

2.2 Méthode des mélanges

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

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

On introduit dans le calorimètre (voir fig.) un corps de masse m à T_1 ($T_1 \neq T_0$). Après un certain temps, l'équilibre thermique de l'ensemble s'établit à la température T_2 .



But : déterminer la chaleur massique C_p à pression constante du corps étudié.

On note C_0 la chaleur massique de l'eau et μ la masse d'eau équivalente au calorimètre et ses accessoires (thermomètre & agitateur) ; μ est dite aussi « valeur en eau » du calorimètre et ses accessoires : $\mu C_0 = (mC)_{\text{agitateur}} + (mC)_{\text{thermomètre}} + (mC)_{\text{calo.}} + \dots$

Le calorimètre et accessoires (système 1) et la masse m du solide (système 2) forment un ensemble isolé thermiquement. Il s'ensuit que :

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$(M + \mu) \cdot C_0 \cdot (T_2 - T_1) + m \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) = 0$$

Soit :

$$C_p = \frac{(M + \mu) \cdot C_0 \cdot (T_2 - T_1)}{m \cdot (T_1 - T_2)}$$

3. Notion de Travail

3.1 Définition

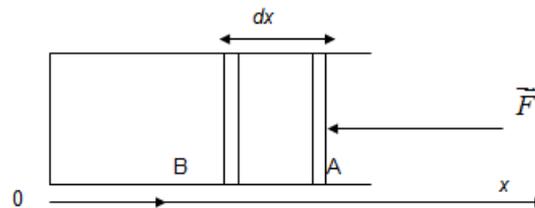
Le travail ou « énergie mécanique » est un mode de transfert d'énergie. Il intervient dès qu'il y a mouvement. En thermodynamique, seuls les travaux échangés entre le système et le milieu extérieur sont considérés. Il s'exprime en Joule (ou Calorie)

A l'échelle microscopique, le travail est une énergie échangée de façon **ordonnée**. La thermodynamique ne s'intéresse pas en revanche au travail échangé entre divers parties d'un même système.

Le travail reçu par le système est compté positivement, il est noté W ; tandis que le travail cédé par le système sera compté négativement.

3.2 Travail élémentaire d'une force de pression

Considérons un cylindre contenant un fluide soumis à l'action d'une pression extérieure P_{ext} .



Pour calculer le travail, exerçons une force constante extérieure sur le système. Le piston a une surface S et à l'état initial, il se trouve en A. Si on fait subir une compression infinitésimale, le piston arrive en B, il s'est déplacé d'une distance dx . Calculons le travail de la force.

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

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

Soit :

$$\delta W = F \cdot dl = -F \cdot dx = -P_{ext} \cdot S \cdot dx$$

Le signe – dans l'expression de δW est la conséquence du fait que la force est orientée dans la direction opposée de l'axe des x.

Remarquons également que le produit $S \cdot dxn'$ est autre que la variation du volume dV du gaz. Il vient alors :

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

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

Le long d'un trajet AB, le travail total W mis en jeu sera :

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

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

Notons quelques cas particuliers :

3.2.1 Cas d'une Transformation irréversible

Dans ce cas, la pression du gaz ne peut être définie que dans les états d'équilibres thermodynamique initial et final. Ainsi, pour une transformation *irréversible*¹¹ entre l'état 1 et 2, nous avons :

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

3.2.2 Cas d'une Transformation réversible

Dans ce cas, il y a équilibre mécanique à chaque instant entre la pression externe et la pression P du fluide :

$$P_{ext} = P_{fluide} = P$$

Il s'ensuit que :

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

- **Transformation isobare** ($P_{ext} = cte$) :

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

¹¹ Il faut bien se rappeler que, pour une transformation **irréversible**, la pression n'est pas bien définie entre l'état initial et l'état final. En particulier, il est hors de question d'écrire :

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

– **Transformation isochore** ($V = cte$)

$$W = 0 \text{ car } dV = 0$$

Remarque : Un système ne *possède* pas de travail : il échange une quantité de travail avec l'extérieur, le travail ne représente pas l'état d'un système, on dit encore que **le travail n'est pas une fonction d'état** (contrairement à la température, au volume, à la pression...).

3.3 Interprétation géométrique du travail

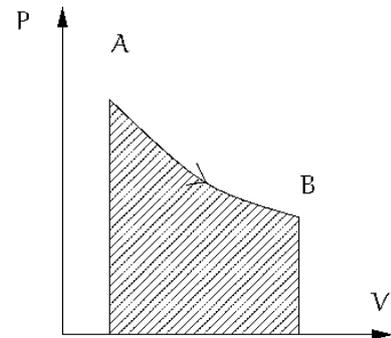
3.3.1 Transformation non cyclique

Soit un fluide qui subit une transformation réversible AB. Le travail échangé par le fluide est :

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

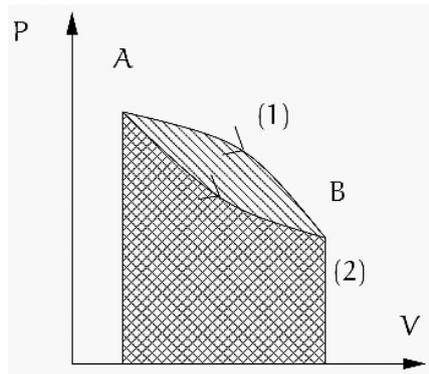
Cette quantité représente *l'aire de la surface hachurée* sur la figure suivante :

Aire de la surface hachurée = – travail de la force.

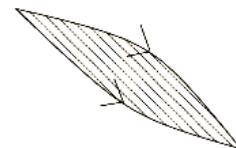


On voit bien que suivant le chemin utilisé pour aller de A vers B, l'aire sous la courbe n'est pas la même, et donc que le travail **dépend** du chemin suivi pour aller de A vers B, ce qui justifie a posteriori la notation δW .

Exemple :

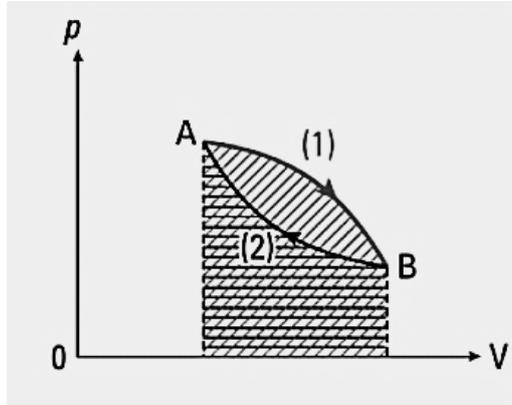


Le travail entre A et B le long du chemin (1) diffère de celui le long du chemin (2) par l'aire de la surface :



3.3.2 Transformation cyclique

Considérons une transformation cyclique, c'est adire telle que l'état initial coïncide avec l'état final. Si cette transformation est quasi-statique :



Le travail total du cycle $A1B2A$ est représenté par l'aire de la surface *hachurée à l'intérieur* du cycle.

Le travail échangé par un système au cours d'un cycle est :

- Négatif, lorsque le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre ;
- Positif, lorsque le cycle est décrit dans le sens trigonométrique.

Chapitre 3 : Premier Principe

Le principe que nous allons énoncer va généraliser les principes de conservation, connus pour les systèmes purement mécaniques (conservation de l'énergie totale) et pour les systèmes purement calorifiques (conservation de la quantité totale de chaleur¹²), à des systèmes thermodynamiques, c.à.d. des systèmes échangeant avec le milieu extérieur de l'énergie calorifique et de l'énergie non calorifique.

4. Equivalence historique travail, chaleur

L'expérience de Joule¹³ montra qu'il y a équivalence entre chaleur et travail. Joule utilise une masse qui entraîne une roue à pales dans un cylindre calorifugé appelé calorimètre rempli d'eau dont l'élévation de température est mesurée au moyen d'un thermomètre et il trouve l'équivalent mécanique de la chaleur :

$$1 \text{ calorie} = 4,18 \text{ Joules}$$

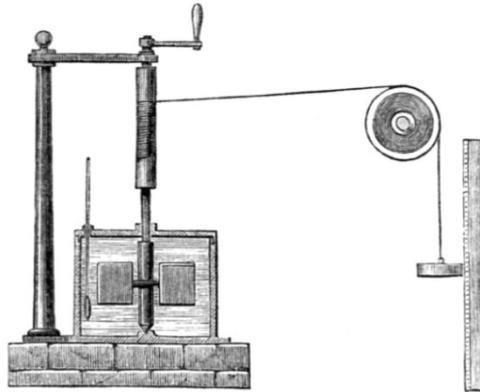


Fig.1 : Dispositif ayant servi dans l'expérience de Joule pour mesurer l'équivalent mécanique de la chaleur.

Plus généralement, l'énergie non calorifique (dite travail) peut être transformé en énergie calorifique (exemple freinage des roues, chauffage, climatisation par Pompes à chaleur). De la même manière, la transformation réciproque est possible bien que plus difficile à réaliser en pratique.

La chaleur est appelé forme dégradé de l'énergie tandis que le travail est qualifié de forme noble de l'énergie.

5. Enoncé du premier principe

A tout système fermé, est associée une fonction U ne dépendant que de ses variables d'état caractérisant le système ($P, V, T \dots$) et tel que pour toute transformation élémentaire réelle, on a :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

- δQ : quantité de chaleur échangée pendant la transformation
- δW : travail échangée pendant la transformation
- U : fonction énergie interne¹⁴ du système ; c'est une **fonction d'état**.

¹² Principe de base de la calorimétrie.

¹³ Réalisé en 1849, l'expérience de Joule mesure la variation d'énergie interne par transfert mécanique au calorimètre.

¹⁴ Les mesures directes d'énergie interne U sont *impossibles*. Seules les variations de l'énergie interne ΔU sont mesurables.

Définition : L'énergie interne U d'un système est égale à l'énergie totale **microscopique**, c'est la somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules.

A l'équilibre thermique, l'énergie interne U :

- S'exprime en Joule ;
- Possède une valeur bien définie à une constante près ;
- Caractérise le contenu ou niveau énergétique du système thermodynamique

dU est une différentielle totale exacte contrairement à δW et δQ On écrira donc :

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

$$dU = \delta Q - PdV$$

• Cas particuliers

- Lors d'une transformation cyclique d'un système fermé, la somme du travail échangé et de la chaleur échangée est nulle.

$$\sum_{\text{cycle}} (W_i + Q_i) = 0$$

Cette relation traduit le *principe de l'équivalence* entre travail et chaleur, au cours d'un cycle

$$(|W| = |Q|).$$

- Dans un système isolée (qui n'échange rien avec le milieu extérieur $W = 0$ et $Q = 0$) ; soit $U_1 = U_2$; l'énergie interne ne varie pas.
- Pour un système qui fournit du travail, sans recevoir de chaleur, on a :

$W < 0$ et $Q = 0$ soit $U_2 - U_1 < 0$: il y a donc diminution de l'énergie interne du système, jusqu'au moment où ses réserves d'énergie s'épuisent ; le système ne pourra donc pas fournir indéfiniment du travail. On dit que le premier principe s'oppose au mouvement perpétuel

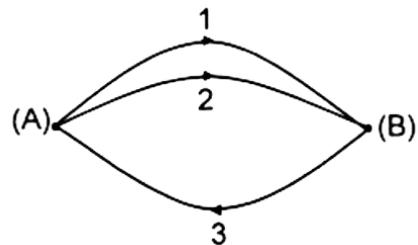
6. Energie interne comme fonction d'état

Un système thermodynamique est constitué de molécules ou d'atomes qui possèdent une réserve d'énergie, appelée énergie interne. Cette énergie totale est la somme de de deux énergies.

- L'énergie cinétique des molécules due à l'agitation thermique.
- L'énergie potentielle d'interaction entre les molécules. Cette énergie est nulle dans le cas d'un gaz parfait.

Montrons que l'énergie interne existe

Soit un système thermodynamique évoluant d'un état initial (A) vers un état final (B) par deux chemins différents 1 et 2. L'état est défini par deux variables d'états (par exemple P et T). On considère trois chemins 1, 2 et 3 (voir fig.) au cours desquels le système échange du travail W et de la chaleur Q avec le milieu extérieur.



L'application du premier principe : $\sum_{cycle} (W_i + Q_i) = 0$

Soit en considérant les cycles : $A1B3A$ et $A2B3A$:

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0 \text{ et } W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

D'où : $W_1 + Q_1 = -(W_3 + Q_3)$ et $W_2 + Q_2 = -(W_3 + Q_3)$

Enfin :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = cte$$

On remarque que cette somme est **indépendante** du chemin suivi et ne dépend que des états initial et final. Cette somme est justement l'énergie interne U du système. (C.Q.F.D).

7. Fonction Enthalpie H

C'est une fonction d'état définie à partir des variables P et V d'un système thermodynamique ainsi que de son énergie interne U par la relation : $H = U + PV$

Cette définition montre que H possède les propriétés suivantes :

- Elle s'exprime en Joules ;
- Elle est définie à une constante additive arbitraire près (qui est celle de U) ;
- Elle a un caractère extensif.

8. Cas des Gaz parfaits

Un gaz parfait est un fluide qui obéit aux deux lois de Joules :

8.1. Première loi de Joule

L'énergie interne d'un G.P. ne dépend que de la température ($U=U(T)$) ;

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

Comme $U=U(T)$ seulement alors :

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial P} = 0$$

Il s'ensuit que :

$$l = P \text{ et } dU = C_V dT$$

8.2. Deuxième loi de Joule

L'enthalpie d'un G.P. ne dépend que de la température ($H=H(T)$) ;

$$dH = \delta Q + VdP = C_p dT + h dP + VdP = C_p dT + (h + V)dP$$

Comme $H=H(T)$ seulement alors :

$$\frac{\partial H}{\partial V} = \frac{\partial H}{\partial P} = 0$$

Il s'ensuit que :

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

Remarque :

On peut déduire de ces deux lois de Joule que le produit PV dans la définition de H ne dépend que de la température : $PV = f(T) = nRT$

8.3. Relation de Mayer

Pour *une mole* de G.P.

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R \Rightarrow C_p = C_v + R$$

Soit

$$C_p - C_v = R$$

La différence entre la capacité calorifique à pression constante et la capacité calorifique à volume constant, pour un gaz parfait, est constante.

Pour *n moles* de G.P. :

$$C_p - C_v = nR$$

En introduisant le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, la relation de Mayer donne :

$$C_v = \frac{nR}{(\gamma - 1)} \text{ et } C_p = \frac{n\gamma R}{(\gamma - 1)}$$

Les *capacités calorifiques molaires* (n=1) sont donc :

$$C_v = \frac{R}{(\gamma - 1)} \text{ et } C_p = \frac{\gamma R}{(\gamma - 1)}$$

- Pour un gaz parfait monoatomique :

$$C_v = \frac{3}{2}nR ; C_p = \frac{5}{2}nR ; \gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$$

- Pour un gaz parfait diatomique (dont l'air) dans les conditions usuelles :

$$C_v = \frac{5}{2}nR ; C_p = \frac{7}{2}nR ; \gamma \approx \frac{7}{5} = 1,4$$

8.4. Transformations particulières

- Transformation *isotherme* (T=cte) : $PV=cte$; $U_2 - U_1 = 0$ et

$$W = -Q = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

- Transformation *isochore* (V=cte) : $W = 0$ et $U_2 - U_1 = \int_1^2 C_v dT$

La chaleur échangée à volume constant est indépendante des états intermédiaires, et elle est mesurée par la variation d'énergie interne.

- Transformation *adiabatique réversible* : si $\gamma = cte$ on a
 $PV^\gamma = cte$ ou $TV^{\gamma-1} = cte$ ou $T^\gamma P^{1-\gamma} = cte, Q = 0$ et

$$U_2 - U_1 = W_{ad.} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} = C_v (T_2 - T_1)$$

Le travail adiabatique est indépendant des états intermédiaires.

- Transformation *isobare* ($P=cte$) ; $H_2 - H_1 = Q_p = \int_1^2 C_p dT$

La chaleur échangée à pression constante est *indépendante* des états intermédiaires, et elle est mesurée par la variation d'enthalpie.

Remarque

Les relations que l'on vient d'obtenir pour les transformations

- Adiabatique : $\Delta U = U_2 - U_1 = W_{ad.}$;
- Isochore : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q_V$;
- Isobare : $\Delta H = Q_P$,

ont été établies indépendamment des hypothèses du gaz parfait, et sont donc *valables pour n'importe quel système qui ne reçoit du travail que des forces de pression*.

➤ *Démonstration des relations de Laplace d'une transformation adiabatique : $TV^{\gamma-1}=cte$*

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \Rightarrow C_v.dT = -P.dV \Rightarrow C_v.dT = -nR.T.dV/V \Rightarrow C_v.dT/T = (C_v - C_p).dV/V \\ \Rightarrow C_v \times \ln(T_2/T_1) &= (C_v - C_p) \times \ln(V_2/V_1) \Rightarrow \ln(T_2/T_1)^{C_v} = \ln(V_2/V_1)^{(C_v-C_p)} \Rightarrow T_2/T_1 = \\ (V_2/V_1)^{1-\gamma} &= (V_1/V_2)^{\gamma-1} \Rightarrow T_1.V_1^{\gamma-1} = T_2.V_2^{\gamma-1} \end{aligned}$$

8.5. Travail de deux transformations réversible vs irréversible

Soit **une mole** d'un G.P., subissant deux transformations *isothermes*, l'une réversible et l'autre irréversible :

- Pour la transformation réversible :

$$W_{rév.} = -Q = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

- Pour la transformation irréversible :

$$W_{irrév.} = -P_2(V_2 - V_1)$$

Or $P_2 V_2 = P_1 V_1 = RT$ donc :

$$W_{irrév.} = -P_2 \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right) = RT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

Comparons $W_{rév.}$ et $W_{irrév.}$?

$$W_{irrév.}/W_{rév.} = RT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) / RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

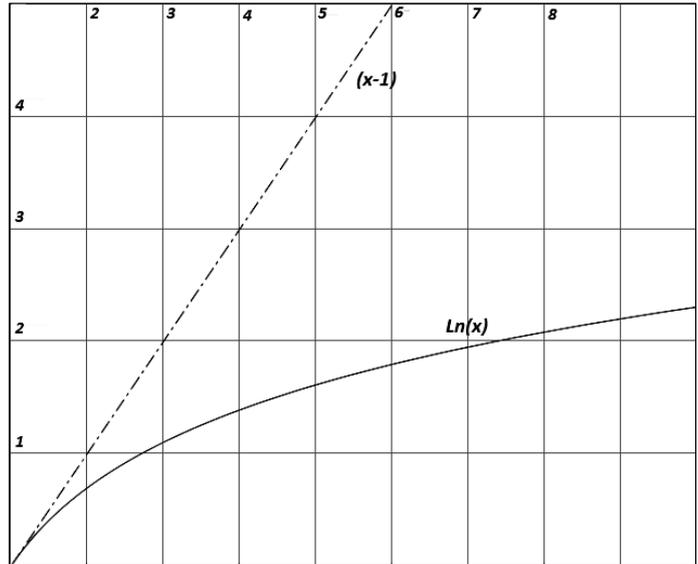
En posant $\frac{P_2}{P_1} = x$

alors $W_{irrév.}/W_{rév.} = RT(x - 1)/\ln x$;

On voit d'après la figure que la fonction

$(x-1) > \ln(x)$ pour $x > 1$. Il s'ensuit que :

$$W_{irrév.} \geq W_{rév.}$$



Conclusion : le travail reçu par le gaz lors d'une transformation irréversible est plus *important* que celui d'une transformation réversible (voir fig.).

Chapitre 4 : Coefficients Calorimétriques

7. Coefficients calorimétriques

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

$$\delta Q = C_V dT + l dV \quad (1)$$

$$\delta Q = C_P dT + h dP \quad (2)$$

$$\delta Q = \mu dV + \lambda dP \quad (3)$$

Où C_V et C_P sont les capacités calorifiques à pression et à volume constant ;
 l est la chaleur latente de dilatation ($l > 0$) ;
 h la chaleur latente de compression ($h < 0$).

8. Relation entre les coefficients calorimétriques

2.1. Cas général

La différentielle de dV en fonction des variables T et P :

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

Dans

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

(1):

En égalisant (1') et (2), il vient :

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

- A volume $V = \text{cte}$ ($dV = 0$) ;

(1) implique :

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

(3) devient :

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

- A pression $P = \text{cte}$ ($dP = 0$) ;

(3) et (2) donnent : $\mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$

2.2. Cas du Gaz parfait

Pour n moles d'un Gaz Parfait, on a :

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \text{ et } T = \frac{PV}{nR} \text{ et } C_V = \frac{dU}{dT} \text{ et } C_P = \frac{dH}{dT};$$

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

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

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

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

Sachant que : $C_P - C_V = nR$

$U = \frac{3}{2}nRT$ pour un G.P. monoatomique et $U = \frac{5}{2}nRT$ pour un G.P. diatomique, il vient :

	C_V	C_P	l	h	λ	μ	C_P/C_V
G.P. monoatomique	$\frac{3}{2}nR$	$\frac{5}{2}nR$	P	$-V$	$\frac{3}{2}V$	$\frac{5}{2}P$	$5/3$
G.P. diatomique	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{7}{2}nR$	P	$-V$	$\frac{5}{2}V$	$\frac{7}{2}P$	$7/5$

Tableau récapitulatif : valeurs des coefficients calorimétriques pour un G.P.

9. Comparaison des courbes représentatives d'une isotherme et d'une adiabatique :

Soit un point A dans le diagramme de Clapeyron intersection d'une isotherme ($PV = cte$) et d'une adiabatique quasi statique ($PV^\gamma = cte$).

Comparons les pentes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \text{ et } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{adia}$$

En différentiant ($PV^\gamma = cte$), il vient :

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

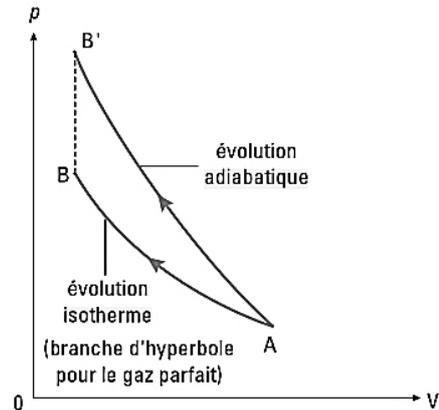


Fig. Comparaison des courbes d'une évolution Isotherme AB et d'une évolution Adiabatique AB'.

Soit :

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

En différentiant ($PV = cte$), il vient :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{dP}{dV}\right)_T = -\frac{P}{V}$$

Les deux courbes représentatives ont des pentes *négligatives* en coordonnées de Clapeyron. Le coefficient γ étant supérieur à 1, la pente de l'adiabatique est supérieure à la pente de l'isotherme (en valeur absolue) en un point donné A du diagramme de Clapeyron (fig.).

Chapitre 5 : Second Principe

1. Insuffisance du Premier Principe

Le premier principe appliqué à un système thermodynamique, qui évolue d'un état initial à un état final, permet d'écrire son bilan énergétique et de déterminer la variation de son énergie interne. Cependant, il est insuffisant pour exprimer le fait que certaines transformations satisfaisant à ce premier principe ne se produisent pas. Aussi a-t-il fallu rajouter un second principe qualifié de *principe d'évolution* et qui va nous indiquer dans quel sens vont se produire les transformations.

Exemples :

- Lorsqu'on place un corps chaud à l'air libre, il se refroidit pour atteindre à l'équilibre la température du milieu ambiant. Par contre il est impossible que ce même corps, supposé initialement en équilibre thermodynamique avec l'air libre, puisse se réchauffer et devenir chaud, bien que le premier principe le permette.
En mettant en contact 1L d'eau à 15°C et 1L d'eau à 5°C, l'application du premier principe nous permet de trouver au bout d'un certain temps 1L d'eau à 20°C et 1L à 0°C ! En réalité, c'est *impossible*.
- Lors du freinage d'une voiture, la température des freins augmente en raison du frottement. Inversement, il est *impossible* de mettre en marche une voiture en transférant de la chaleur aux freins !

Puisque le premier principe n'indique pas si le système doit passer de l'état (1) à l'état (2) ou l'inverse, il s'avère nécessaire de rechercher une autre loi qui permette de préciser le sens de la transformation. Le second principe précise justement le *sens d'évolution* de la transformation. Il traduit la notion d'*irréversibilité* liée aux transformations thermodynamiques réelles.

2. Second principe de la thermodynamique

2.1. Source de chaleur

Définition : Une source de chaleur¹⁵ est un milieu à capacité thermique infiniment grande. Il en résulte que tout échange de chaleur avec d'autres systèmes ne modifie pas sa température.

Parmi les exemples de sources de chaleur :

- Source naturelle : air atmosphérique, eau d'un lac ;
- Source artificielle : Four, chambre frigorifique.

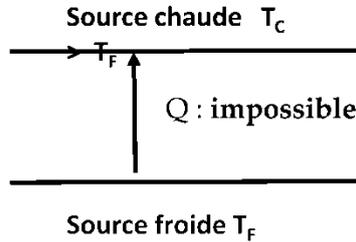
2.2. Enoncés historiques du second principe

Le second principe peut être exprimé de différentes façons toutes équivalentes, et qui introduisent la notion de source de chaleur.

¹⁵ On dira aussi *réservoir de température*.

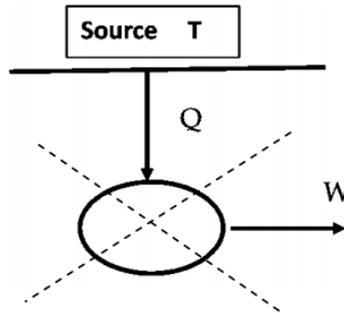
2.2.1. Enoncé de Clausius

« Une quantité de chaleur ne peut jamais être transférer spontanément d'une source froide vers une source chaude.»



2.2.2. Enoncé de Kelvin

« Il est impossible de prélever une quantité de chaleur Q d'une source d'énergie et de la transformer intégralement en travail »



Il est impossible de réaliser une machine motrice *monotherme*¹⁶

Cela veut dire qu'avec une seule source, le système est incapable de fournir du travail « cyclique » au milieu extérieur. Par conséquent, pour convertir de l'énergie calorifique en travail mécanique, il faut disposer d'un gradient de température c.à.d. d'une différence de température.

Lorsqu'un système est le siège de transformations monothermes, il ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir de l'énergie non calorifique et fournir de l'énergie calorifique :

→ Pour un cycle monotherme : $W > 0$ et $Q < 0$.

3. Cycle de Carnot et théorème de Carnot

3.1. Cycle ditherme

Définition : un système est *ditherme* lorsqu'il échange de la chaleur avec deux sources de chaleur.

¹⁶ Une transformation est dite *monotherme* si le système thermodynamique n'échange de la chaleur qu'avec une seule source.

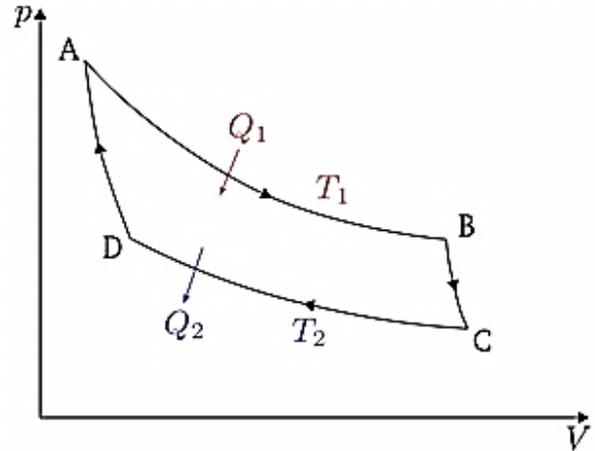
Il s'ensuit que : le système, dont le cycle est dithermes, se trouve en contact thermique avec deux sources distinctes. L'une chaude de température T_C et l'autre froide de température T_F avec ($T_F < T_C$)
Le cycle ditherme peut être soit moteur ($W < 0$) soit récepteur ($W > 0$).

Si Q_F et Q_C sont les quantités de chaleur échangées respectivement avec la source chaude et froide alors, le premier principe implique :

$$W = -(Q_C + Q_F)$$

3.1.1. Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot¹⁷ comprend théoriquement deux sources de chaleur aux températures constantes T_1 et T_2 et du gaz qui se détend en produisant le travail W dans un cylindre. C'est un cycle ditherme réversible schématisé dans le diagramme de Clapeyron par :



AB : détente isotherme à la température T_1 ;
BC : détente adiabatique de T_1 à T_2 ;
CD : compression isotherme à la température T_2 ;
DA : compression adiabatique de T_2 à T_1 .

Remarque : Pour avoir $W < 0$, le cycle doit être parcouru dans le sens ABCDA c.à.d. le sens des aiguilles d'une montre.

Dans la machine de Carnot,

- la chaleur Q_1 est reçue ($Q_1 > 0$),
- la chaleur Q_2 est cédée ($Q_2 < 0 \Rightarrow -Q_2 > 0$) ainsi que le travail ($W < 0 \Rightarrow -W > 0$)

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

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

3.1.1.1. Rendement du cycle moteur

On appelle *rendement* η d'un moteur la valeur absolue du travail crée (W) sur la quantité de chaleur reçue de la source chaude Q_C .

$$\eta = \frac{|W|}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} < 1$$

¹⁷ Ce cycle réversible, constitué de deux isothermes et deux adiabatiques n'a qu'un intérêt *théorique*. Aucune machine thermique ne fonctionne suivant ce cycle, car les transformations isothermes qu'il comprend sont irréalisables.

En effet, $Q_F < 0$ et $Q_C > 0$

Un bon moteur aura un fort rendement. Un rendement de 1 nous dirait qu'on a transformé l'ensemble de la chaleur Q_C en travail, et que donc $Q_F = 0$. Or notre postulat nous dit qu'aucune machine ne peut fonctionner avec $Q_F = 0$, donc $\eta < 1$ (*inégalité stricte*) pour tous les moteurs

3.1.2. Théorème de Carnot

Toutes les machines thermiques réversibles fonctionnant entre deux températures données T_1 et T_2 ont le même rendement quel que soit le gaz utilisé dans la machine et le cycle des transformations effectuées.

De plus, de toutes les machines possibles, ce sont les machines réversibles qui permettent d'obtenir le rendement maximal.

On montre que le rendement maximal η_{max} , ou rendement de Carnot d'une machine thermique réversible utilisant un gaz parfait, est donné par la relation :

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Où T_2 est la température de la source froide et T_1 celle de la source chaude.

Démonstration :

Le gaz étant parfait, on a :

- Au niveau des deux isothermes AB et CD :

$$P_A V_A = P_B V_B = nRT_1 \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{P_B}{P_A}$$

$$P_C V_C = P_D V_D = nRT_2 \Rightarrow \frac{V_D}{V_C} = \frac{P_C}{P_D}$$

- Au niveau des deux adiabatiques BC et DA, on a :

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \Rightarrow \frac{P_B}{P_C} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^\gamma$$

$$P_D V_D^\gamma = P_A V_A^\gamma \Rightarrow \frac{P_D}{P_A} = \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^\gamma$$

D'où

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{P_B P_C P_D}{P_C P_D P_A}$$

$$\Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^\gamma \frac{V_D}{V_C} \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^\gamma$$

$$\Rightarrow 1 = \left(\frac{V_C V_A}{V_B V_D}\right)^{\gamma-1}$$

Soit :

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

De plus, les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 des deux isothermes sont :

$$\delta Q_1 = C_V dT + PdV \Rightarrow Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0 \text{ car } V_B > V_A$$

et

$$\delta Q_2 = C_V dT + PdV \Rightarrow Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) < 0 \text{ car } V_D < V_C$$

Leur rapport vaut :

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

Comme

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

Finalement :

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

D'une façon plus symétrique, on a

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

Le rendement de Carnot s'écrit alors :

$$\eta_{max} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Remarque : l'expression de ce rendement, η_{max} , calculée dans le cas d'un G.P. est valable dans le cas d'un gaz quelconque pourvu que les transformations soient réversibles. Si les transformations ne le sont pas, le rendement a une valeur inférieure.

4. Relation et Intégrale de Clausius

4.1. Transformation avec deux sources

Soit une source chaude à la température T_1 , échangeant avec le système la quantité de chaleur Q_1 et une source froide à la température T_2 , échangeant avec ce même système la quantité de chaleur Q_2 .

- La relation : $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$ Valable pour les transformations **réversibles** est appelée relation de Clausius ;
- Si la transformation est **irréversible**, le rendement de la machine est inférieur à celui de Carnot et la relation de Clausius devient : $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} < 0$.

En résumé, quel que soit la transformation, nous avons :

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

Le signe « égale » étant limité à la transformation réversible.

4.2. Transformations avec n sources¹⁸

Soit un système échangeant de la chaleur avec n sources ($n > 2$). Soient T_1, T_2, \dots, T_n les températures de ces sources S_1, S_2, \dots, S_n .

¹⁸ Avec n sources de chaleur, on parlera de systèmes polythermes.

Imaginons que le système effectue un cycle de transformations au cours duquel il échange Q_1, Q_2, \dots, Q_n avec les sources. Ce cycle est formé de n transformations isothermes et n transformations adiabatiques *alternées*.

La relation de Clausius se généralise ainsi :

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0$$

- L'inégalité stricte ($<$) correspond au fonctionnement *irréversible*
- L'égalité ($=$) correspond au fonctionnement réversible.

4.3. Distribution continue de sources de chaleur

Supposons que le système puisse échanger de la chaleur avec une infinité de sources réparties continument entre deux températures T_i et T_f . Imaginons que le système échange *réversiblement* la quantité de chaleur δQ avec une source à la température T comprise entre T_i et T_f . La condition de réversibilité relative à la température impose que la température du système soit à tout instant égale à la température de la source avec laquelle il est en contact.

Les sources étant réparties continument, on pourra généraliser la relation de Carnot :

- pour un cycle *réversible* :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Ce dernier intégrale est appelé *intégrale de Clausius*.

- pour un cycle *irréversible*, alors

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

où T est la température de la source qui échange la quantité de chaleur δQ avec le système.

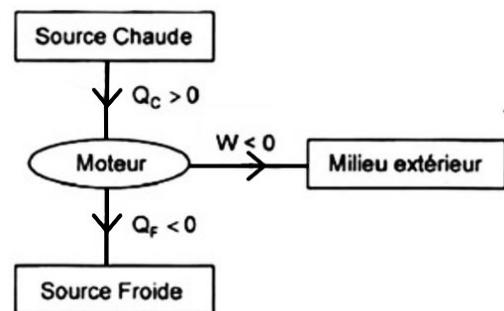
5. Applications du second principe

5.1. Cycles dithermes moteur

Le cycle ditherme peut être moteur lorsque le système transforme en travail cyclique ($W < 0$) une partie de la chaleur reçue ($Q_C > 0$) de la source chaude et cède le reste ($Q_F < 0$) à la source froide ($Q_C > |Q_F|$)

La machine thermique¹⁹ ditherme emprunte nécessairement de la chaleur à la source chaude et restitue une quantité de chaleur plus faible à la source froide. C'est la différence ($Q_C - |Q_F|$) qui apparaît sous forme de travail.

Le schéma ci-contre représente le fonctionnement d'un moteur :



¹⁹ La machine thermique est également appelé moteur thermique. Ici, on va considérer un **modèle très simplifié** de moteur (pas de bielle, pas de cylindre en V, 16 soupapes, etc.). On va juste supposer que notre moteur prend une quantité de chaleur Q_C à une source chaude, et en redonne une partie Q_F à une source froide.

Dans le moteur à explosion qui fait rouler les voitures, on peut imaginer que Q_C correspond à la chaleur obtenue lors de la combustion de l'essence, et Q_F correspond à la chaleur rejetée²⁰ dans l'atmosphère (point de basse température) par les gaz d'échappement.

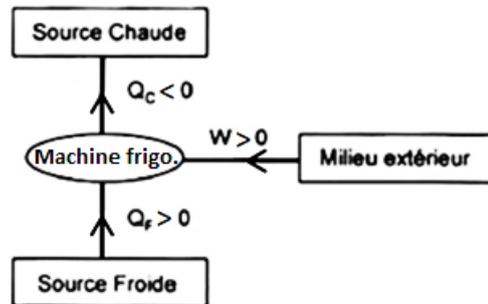
Un bon moteur, c'est un moteur qui transforme la plus grosse partie de la chaleur Q_C en travail (Q_F est le plus petit possible).

5.2. Cycle ditherme récepteur : Réfrigérateur

Un réfrigérateur possède un agent de transformation qui est un fluide pouvant se trouver soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide. Le fluide décrit un cycle à quatre transformations (compression, condensation, détente, vaporisation).

Le rôle de l'agent de transformation est d'enlever de la chaleur²¹ à la source froide ($Q_F > 0$) constitué par l'intérieur du réfrigérateur. Pour cela, on lui fournit du travail ($W > 0$) par l'intermédiaire d'un moteur électrique actionnant un compresseur.

Le schéma ci-contre représente le fonctionnement de la machine frigorifique :



L'efficacité d'un réfrigérateur sera d'autant plus grande qu'il enlèvera davantage de chaleur à la source froide pour un travail donné. On le caractérise par son *efficacité* ou *coefficient de performance* :

$$\varepsilon = \frac{Q_F}{W}$$

Si le réfrigérateur a un fonctionnement réversible :

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

Or au cours d'un cycle :

$$W + Q_C + Q_F = 0$$

$$\text{Soit } W = -Q_C - Q_F = Q_F \left(\frac{T_C}{T_F} - 1 \right)$$

L'efficacité²² s'écrit alors :

$$\varepsilon_r = \frac{Q_F}{W} = \frac{T_F}{T_C - T_F} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

ε_r : r pour réversible.

²⁰ Dans le cas **du cycle moteur**, la chaleur Q_F est bien évidemment une **pure perte d'énergie inévitable** imposée par le second principe.

²¹ Enlever de la chaleur à un milieu signifie « *produire du froid* ».

²² Ce terme est la traduction du terme anglais « *Coefficient of Performance (C.O.P)* ».

Cette relation montre que l'efficacité d'un réfrigérateur est d'autant *plus grande* que les températures T_1 et T_2 des deux sources sont plus *proches*. Lorsque cette condition est réalisée, il faut fournir un travail très faible pour faire la chaleur de la source froide à la source chaude.

Remarque : L'expression, de ε_r ci-dessus, est relative à un réfrigérateur *réversible*. Un réfrigérateur *réel* fonctionne toujours de manière *irréversible*. Son coefficient d'efficacité est inférieur²³ à ε_r .

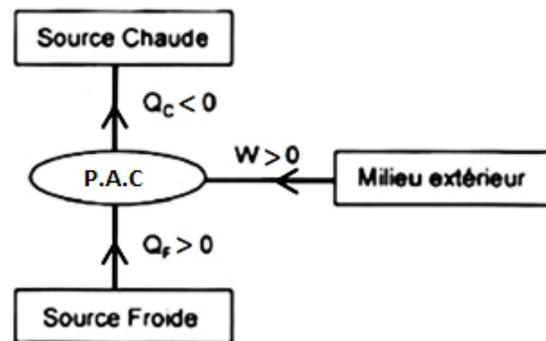
5.3. Cycle ditherme récepteur : Pompe à chaleur (PAC)

Une pompe à chaleur possède également un agent de transformation qui est un fluide pouvant se trouver soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide. Au moyen d'un compresseur actionné par un moteur électrique, on fournit à l'agent de transformation, du travail.

Le rôle de cet agent est alors de *fournir* de la chaleur Q_C à l'intérieur de la maison (source chaude) et prélever de la chaleur Q_F du milieu extérieur (source froide).

Aussi caractérisons-nous une PAC par son *efficacité* :

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



Q_C est la quantité de chaleur rendue par l'agent de transformation et W est le travail de compression reçu par l'agent de transformation.

Supposons le fonctionnement réversible. Au cours d'un cycle, on a :

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

$$W + Q_C + Q_F = 0$$

$$W = -Q_C - Q_F = -Q_C \left(1 - \frac{T_F}{T_C}\right)$$

D'où :

$$\varepsilon_r = \frac{-Q_C}{W} = \frac{T_C}{T_C - T_F} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Cette relation montre également que l'efficacité est d'autant plus grande que les températures des deux sources sont plus proches.

Une pompe à chaleur réelle a un fonctionnement **irréversible**. Son efficacité est notablement inférieure à ε_r .

6. Entropie

6.1. Bilan entropique : énoncé mathématique du second principe

Tout système fermé est caractérisé par une fonction d'état S (**extensive**) appelée **entropie**, telle que sa variation ΔS entre deux états successifs s'écrit :

²³ En général, inférieur à $\varepsilon_r/2$.

$$\Delta S = S_r + S_c$$

Où S_r est l'entropie **reçue** algébriquement par le système (*appelé aussi échangée*). Elle est due au couplage avec l'extérieur.

- le terme S_r est nul pour une transformation *adiabatique* ($S_r = 0$).
- ($S_r = \int_A^B \frac{\delta Q}{T_S}$) avec T_S température de la Source et δQ chaleur échangé par le système.

S_c est l'entropie *créée*²⁴ à l'intérieur du système au cours de sa transformation :

- $S_c > 0$ pour les processus réels (c.à.d. *irréversibles*);
- $S_c = 0$ pour les processus réversible ;

En résumé :

Signe de δS_c	Signification
$S_c > 0$	Transformation possible
$S_c = 0$	Transformation réversible
$S_c < 0$	Transformation impossible

La variation de l'entropie lors d'une transformation est égale à l'entropie reçue plus l'entropie créée à l'intérieur du système durant la transformation. S étant une fonction d'état, on peut alors écrire **le bilan entropique** :

$$\Delta S = S_r + S_c \text{ ou encore } dS = \delta S_r + \delta S_c$$

$$\Delta S = \oint dS = 0$$

sur un cycle. Comme $\oint \delta S_c \geq 0$

et donc

$$\oint dS_r = \oint \frac{\delta Q}{T_S} \leq 0$$

Et l'intégration **ne dépend pas du chemin** suivi : $\Delta S = \int_i^f dS = S_f - S_i$

Si la transformation est **réversible**, alors

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

On en déduit alors : $TdS = \delta Q_{rév.}$

²⁴ Due au caractère *irréversible* de l'évolution.

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

6.2. Propriétés de la fonction entropie

L'entropie est une *fonction d'état* définie à une constante additive arbitraire près. Seules peuvent être mesurées des variations d'entropie. L'unité de l'entropie est $(J \cdot K^{-1})$.

Une transformation au cours de laquelle l'entropie du système reste constante est dite *isentropique*.

6.3. Calcul de la variation d'entropie ΔS

Dans le cas d'une transformation **réversible**, on a :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév.}}{T} = \frac{\delta Q}{T}$$

Pour calculer la variation d'entropie d'un système passant d'un **état i** à un **état f** , il suffit d'intégrer dS le long **d'un chemin réversible**²⁵

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q_{rév.}}{T}$$

Puisque S est une **fonction d'état**, ΔS représente la variation d'entropie du système **quel que soit la transformation envisagée (réversible ou irréversible)** faisant passer le système de l'état i vers l'état f .

Exemple :

Un verre contenant 100g d'eau à 80°C est abandonné au contact de l'atmosphère à température constante 25°C. Après un certain temps, l'eau se met en équilibre thermique avec l'atmosphère. Calculer la création d'entropie S_c liée à cette transformation ? On donne $C_p(eau) = 4184 \left(\frac{J}{kgK}\right)$.

Calcul de ΔS :

On choisit un chemin **réversible imaginaire** admettant les mêmes états initial et final que la transformation réelle (irréversible).

- On calcule ΔS le long de ce chemin réversible :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{rév.}}{T} = \int_i^f \frac{mC_p dT}{T} = mC_p \ln \left[\frac{T_f}{T_i} \right]$$

A.N. :

$$\Delta S = 0,100 \cdot 4184 \cdot \ln \left[\frac{25 + 273}{80 + 273} \right] = 418,4 \cdot \ln \left(\frac{298}{353} \right)$$

$$\Delta S = -70,86 J/K$$

- La variation de l'entropie *reçue* S_r est :

²⁵ Même **imaginaire** reliant l'état i à l'état f

$$S_r = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{sour.}} = \frac{1}{T_{sour.}} \cdot \int_i^f mC_p dT = \frac{mC_p \Delta T}{T_{sour.}}$$

A.N. :

$$S_r = \frac{0,100 \cdot 4184 \cdot (298 - 353)}{298}$$

$$S_r = -77,2 \text{ J/K}$$

- Entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_r = -70,86 + 77,2 = 6,34 \text{ J/K}$$

La transformation étant *irréversible* donc $S_c > 0$

6.3.1. Transformation isotherme réversible

Pour **une mole de gaz parfait**, on a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{PdV}{T} = R \frac{dV}{V}$$

En intégrant entre deux états: initial i et final f ; on obtient:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = R \int_i^f \frac{dV}{V} = R \ln \left[\frac{V_f}{V_i} \right]$$

6.3.2. Transformation isochore réversible

$$dS = \frac{C_V dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = C_V \int_i^f \frac{dT}{T} = C_V \ln \left[\frac{T_f}{T_i} \right]$$

6.3.3. Transformation isobare réversible

$$dS = \frac{C_P dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = C_P \int_i^f \frac{dT}{T} = C_P \ln \left[\frac{T_f}{T_i} \right]$$

6.3.4. Transformation adiabatique réversible

Dans ce cas, $S_r = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{sour.}} = 0$ car adiabatique ($\delta Q = 0$) et $S_c = 0$ car réversible

Donc :

$$\Delta S = S_f - S_i = 0$$

S , est donc constante. Une transformation **adiabatique réversible** est dite **isentropique** ($S = cte$).

6.3.5. Système isolé

Dans ce cas, $S_r = 0$ car le système n'échange rien avec le milieu extérieur ;

Donc

$$\Delta S = S_c \geq 0$$

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

6.4. Diagramme entropique (T, S)

Le diagramme entropique (T, S) où l'entropie est en abscisse et la température en ordonnée, joue pour les transferts thermiques le rôle du diagramme de Clapeyron pour les échanges de travail.

Au même titre que le diagramme de Clapeyron, on ne peut y représenter que des **états d'équilibre du système**, et des **transformations réversibles**.

Un intérêt de ce diagramme, est qu'il permet une représentation graphique de la **chaleur échangée** par le système **lors d'une transformation réversible** :

Soit un système fermé constitué d'un fluide subissant une transformation « lente » c.à.d. évoluant par une suite continue d'états d'équilibre.

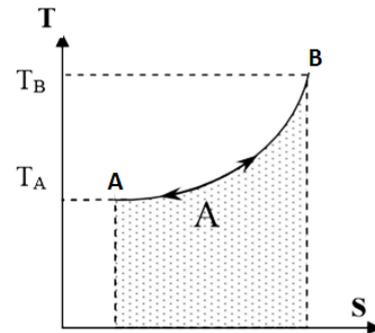
Dans ce cas, un échange thermique infinitésimal peut s'écrire : $\delta Q = TdS$

- Les variables T et S sont associées au transfert thermique $\delta Q = TdS$;
- Les variables P et V sont associées au travail échangé $\delta W = -PdV$.

$$Q_r = \int_A^B TdS$$

Ainsi,

- La **chaleur échangée** Q_r au cours d'une transformation **réversible** est égale en valeur absolue à l'**aire A** sous la **courbe AB** dans le diagramme (T, S) :
 - $Q_r > 0$ si on parcourt la courbe vers les S croissants ($S_{finale} > S_{initiale}$) de A vers B ;
 - $Q_r < 0$ dans le cas contraire ($S_{finale} < S_{initiale}$).
- Le système subit un cycle
 - Moteur²⁶, si on parcourt le cycle dans le sens horaire ;
 - Récepteur, si on parcourt le cycle dans le sens trigonométrique.

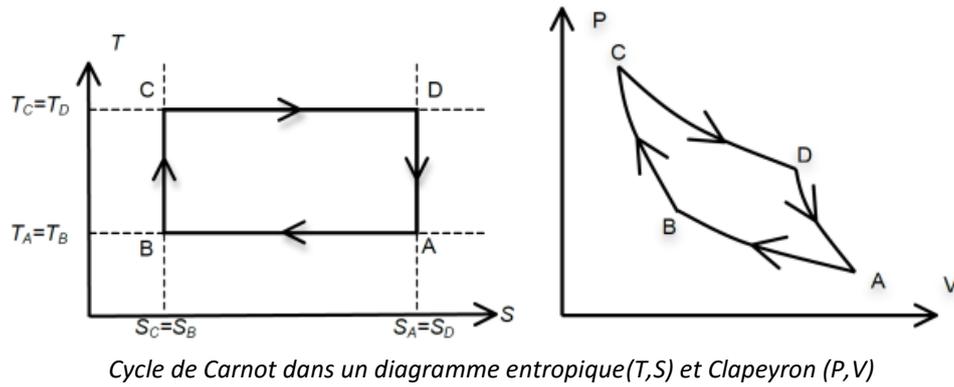


Les transformations caractéristiques dans le diagramme (T, S) sont :

- La transformation adiabatique réversible, ou **isentropique** → droite verticale
- La transformation isotherme réversible → droite horizontale.

Exemple : cycle de Carnot dans le diagramme entropique et dans le diagramme de Clapeyron :

²⁶ Rappel : les termes « **moteur** » et « **récepteur** » s'entendent au sens d'un travail fourni ou reçu.



6.5. Signification de l'Entropie

Au niveau microscopique, l'entropie du système s'interprète comme une *mesure de l'état du désordre de ce système*. Plus l'entropie du système augmente plus son désordre est grand. En effet, un système abandonné à lui-même tend vers un état de désordre de plus en plus grand.

Bibliographie

- [1] Précis de Physique, (Thermodynamique), Cours et Exo.; ed. Bréal, J. L. Queyrel,
- [2] Thermodynamique 1^{er} année MPSI-PCSI-PTSI, Hprépa; ed. Hachette sup.
- [3] Problèmes résolus de thermodynamique, H. Lumbroso.
- [4] Cours de Thermodynamique, IST Agral 1, M. Tissier, disponible sur la page web :
www.lptmc.jussieu.fr/user/tissier/agral_06/cours.pdf