

1^{er} et 2nd principe de la thermodynamique.

Prérequis.

- Notion de système thermodynamique, de variables d'état, de transformations.
- Modèle des gaz parfaits.
- Modèle des phases condensées idéales.

Introduction.

Le premier principe de la thermodynamique est un **principe de conservation**.

Si l'on considère le point de vue de la thermodynamique : Depuis le début du cours de thermodynamique, on a décrit l'état d'équilibre d'un système thermodynamique grâce à ses variables d'état telles que la pression P, la température T et le volume V. On cherche ici à introduire une nouvelle fonction d'état permettant de faire des bilans énergétiques.

Si l'on considère le point de vue de la mécanique : C'est en mécanique que nous avons introduit la notion d'énergie (énergie cinétique, énergie potentielle, énergie mécanique). L'énergie mécanique d'un système soumis uniquement à des forces conservatives se conserve. Dans le cas contraire E_m ne se conserve pas :

$\Delta E_m = W(\vec{F}_{int}^{NC}) + W(\vec{F}_{ext}^{NC})$. On cherche donc ici à introduire une grandeur énergétique qui se conserve même en présence de forces non conservatives.

Le second principe de la thermodynamique est un **principe d'évolution**.

Si l'on considère un système isolé subissant une transformation irréversible d'un état a vers un état b , alors l'expérience montre que l'évolution de a vers b est spontanée alors que celle de b vers a ne l'est pas (contact thermique entre deux solides, mélange de deux gaz...). Le 1^{er} principe ne rejette pas l'évolution de b vers a , il est donc insuffisant pour décrire l'évolution spontanée du système de a vers b . Le 2nd principe, grâce à la fonction entropie, permet de prévoir le sens d'évolution spontané du système.

Étude préliminaire.

Variation d'une grandeur caractéristique d'un système - grandeur conservative.

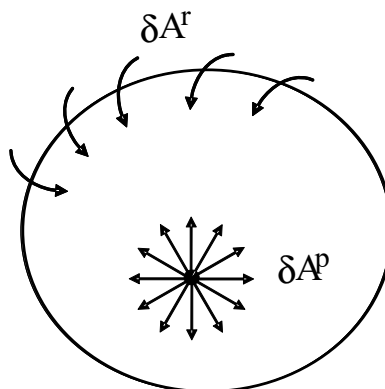
Soit A une grandeur caractérisant un système (S), alors toute variation élémentaire de A s'écrit :

$$dA = \delta A^r + \delta A^p$$

où δA^r est la variation de A due à ce qui est reçu par (S) et δA^p est la variation de A due à la production de A au sein du système. Notons que dA est une différentielle totale exacte (dte), alors que δA^r et δA^p sont des formes différentielles.

Alors :

La grandeur A est une grandeur conservative si le terme de production δA^p est nul



La grandeur A est conservative si δA^p est toujours nul.

Pour une transformation finie, la variation de la grandeur A s'écrit : $\Delta A = A^r + A^p$. Les grandeurs A^r et A^p dépendent du chemin suivi alors que la variation ΔA ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

➤ Citer des grandeurs conservatives que vous connaissez.

1 Premier principe de la thermodynamique.

1.1 Énoncé.

- A tout système fermé est associé une fonction d'état \mathcal{E} appelée énergie, extensive et conservative c'est à dire qui reste constante lorsque le système n'échange pas d'énergie avec l'extérieur.
⇒ On a alors : $d\mathcal{E} = \delta\mathcal{E}^r$ ($\delta\mathcal{E}^p$ toujours nulle car il n'y a pas création spontanée d'énergie)
- Pour une transformation finie, on a alors : $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}^p$

1.2 Énergie interne.

1.2.1 Approche macroscopique.

- Soit un système fermé d'énergie \mathcal{E} , alors \mathcal{E} peut s'écrire :

$$\mathcal{E} = U + E_{c,macro} + E_{p,ext}$$

Où : $E_{c,macro}$ est l'énergie cinétique macroscopique du système correspondant à un déplacement « visible »

$E_{p,ext}$ est l'énergie potentielle des forces extérieures conservatives agissant sur le système.

U est l'énergie interne du système.

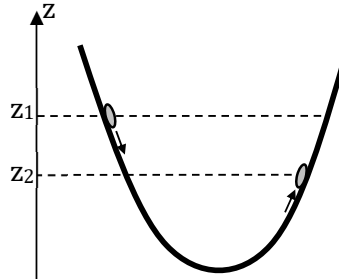
⇒ L'énergie interne du système est une grandeur intrinsèque au système.

- Pour les systèmes au repos et non soumis à des champs extérieurs, on a : $U = \mathcal{E}$
- Pour les systèmes possédant une énergie cinétique macroscopique constante et soumis à des champs extérieurs constants, on a : $\Delta U = \Delta\mathcal{E}$
⇒ Ce cas est un cas souvent rencontré.

➤ Citer des exemples de systèmes tels que $\Delta U = \Delta\mathcal{E}$

1.2.2 Approche qualitative (ou contenu physique)

- Soit un palet glissant sur une piste depuis une altitude z_1 .
En l'absence de frottements, le palet s'arrête également en z_1 sur la face opposée.
En présence de frottements, le palet s'arrête à une altitude z_2 inférieure à z_1 .



- L'application du théorème de l'énergie mécanique au palet entre ces deux positions extrêmes donne :

$$\Delta E_m = E_m(z_2) - E_m(z_1) = \Delta E_c + \Delta E_p = \Delta E_p = mg(z_2 - z_1) < 0 = W(\vec{F}_{\text{frottements}})$$

⇒ L'énergie mécanique du palet n'est pas conservée.

- Sachant que les frottements ont dégagé de la chaleur dans le palet et la piste, introduisons le système thermodynamique correspondant au palet et à la piste et utilisons la conservation de son énergie \mathcal{E} :

$$\mathcal{E}_1 = U_{1,\text{palet}} + E_{p1,\text{palet}} + U_{1,\text{piste}}$$

$$\mathcal{E}_2 = U_{2,\text{palet}} + E_{p2,\text{palet}} + U_{2,\text{piste}}$$

$$\Rightarrow \Delta \mathcal{E} = 0 = \Delta U_{\text{palet}} + \Delta U_{\text{piste}} + \Delta E_m$$

$$\Rightarrow \Delta E_m = -(\Delta U_{\text{palet}} + \Delta U_{\text{piste}}) < 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{palet}} + \Delta U_{\text{piste}} > 0 :$$

⇒ Les énergies internes du palet et de la piste ont augmenté en raison de la chaleur dégagée par les frottements.

- *Considérons l'expérience du pendule simple. Initialement le pendule est frappé, il se met alors à osciller puis s'arrête sous l'effet des frottements. Où est passée l'énergie cinétique initiale ?*

1.2.3 Approche microscopique.

- L'énergie interne se définit de manière microscopique grâce à la relation :

$$U = E_{c, \text{micro}} + E_{p, \text{micro}} + A.$$

Où : $E_{c, \text{micro}}$ est la valeur moyenne de l'énergie cinétique microscopique du système. Cette grandeur dépend de la température du système. Ainsi lorsque la température T du système varie, l'énergie interne varie (Cf. exemple du palet glissant sur la piste).

$E_{p, \text{micro}}$ est la valeur moyenne de l'énergie potentielle associée à toutes les forces internes au système (forces exercées entre les particules). Sachant que cette énergie potentielle ne dépend que de la distance entre les particules, on en déduit que lorsqu'un système est déformé, son énergie interne varie.

A est l'énergie de masse du système. Dans le cadre de notre cours, cette énergie sera considérée comme constante. Ainsi elle n'apparaîtra pas dans l'expression de U (définie à une constante près).

- Dans le cas des gaz parfaits, $E_{p,micro} = 0$ (pas d'interaction entre les particules), on retrouve donc le résultat de la théorie cinétique des gaz parfaits : $U = E_{c,micro} = \langle E_c \rangle = N \langle e_c \rangle$.
- D'après votre cours sur la théorie cinétique des gaz parfaits, que vaut $\langle e_c \rangle$?
- Quelle interaction fondamentale intervient dans $E_{p,micro}$?

1.2.4 Expressions de l'énergie interne.

- Pour un gaz parfait, l'énergie interne est fonction uniquement de la température (1^{ère} loi de Joule). Pour une transformation élémentaire, on peut donc écrire :

$$dU = C_v(T)dT$$

Si, sur la plage de température étudiée (entre T_1 et T_2), on peut considérer C_v constante, alors :

$$\Delta U = U(T_2) - U(T_1) = C_v \Delta T$$

Avec :

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}; \quad c_v = \frac{R/M}{\gamma - 1} = \frac{C_v}{m}; \quad C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{C_v}{n} = c_v M$$

- Quelles sont les unités de ces trois capacités calorifiques ?
- Pour une phase condensée idéale, de capacité $C = C_v = C_p^1$ constante, on a :

$$dU = C dT$$

$$\Delta U = C \Delta T$$
- Pour un système thermodynamique quelconque mais homogène, l'énergie interne est fonction de la température et du volume : $U(T, V)$, ainsi :

$$dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}}_{C_v(T,V)} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV = C_v(T, V)dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

2 Échanges d'énergie.

2.1 Travail.

2.1.1 Définition.

- Le travail reçu par le système au cours d'une transformation est le travail des forces extérieures au système s'exerçant sur lui lors de la transformation. C'est une grandeur algébrique (>0 si le travail est effectivement reçu et <0 si le travail est en réalité cédé). C'est un échange d'énergie de type macroscopique car c'est le travail de forces qui sont définies à l'échelle macroscopique.

¹ Voir rappels sur l'enthalpie paragraphe 5.3

- Il existe plusieurs sortes de travail : travail des forces de pression, travail électrique fourni lors d'une réaction électrochimique de pile, travail de la composante magnétique de la force de Lorentz...
⇒ Par la suite on ne s'intéressera qu'au travail des forces de pression.

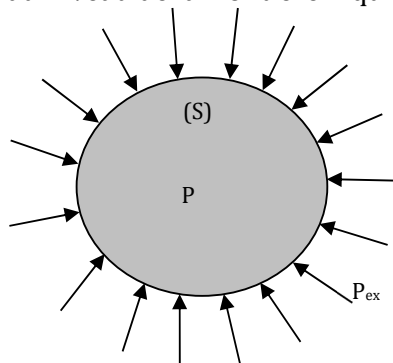
➤ Quelle interaction fondamentale intervient dans tous ces travaux ?

2.1.2 Pression extérieure

Définition.

Remarque : La pression P d'un système varie d'un point à un autre en raison du champ de pesanteur. Cependant, si le système n'est pas trop étendu, on peut considérer que $P \approx cste$.

- Quelle est la loi d'évolution de la pression dans un liquide incompressible ? dans une atmosphère isotherme ?
- Pour un système quelconque on peut définir la pression extérieure P_{ex} : C'est la pression qu'exerce le milieu extérieur sur le système au niveau de la frontière Σ qui les sépare.



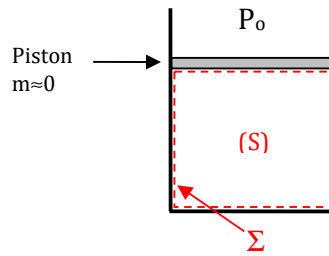
- Pour un système thermodynamique à l'équilibre, Cette pression extérieure est égale à la pression du système : $P = P_{ex}$ à l'équilibre.

Exemples de calcul de P_{ex} :

Principe : Pour calculer P_{ex} , on se place dans le cas où l'équilibre mécanique du système est réalisé : On peut alors utiliser $P = P_{ex}$.

- **Exemple 1 :**
À l'équilibre, la pression du gaz dans le piston est égale à P_{ex} .
L'équilibre mécanique du piston se traduit par la relation : $P_{ex} \cdot S - P_o \cdot S = 0$
D'où :

$$P_{ex} = P_o$$

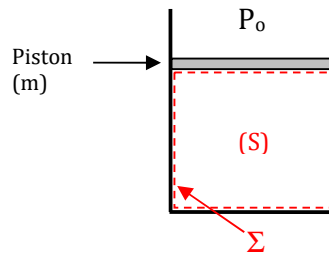


▪ **Exemple 2 :**

A l'équilibre, la pression du gaz dans le piston est égale à P_{ex} .

L'équilibre mécanique du piston se traduit par la relation : $P_{ex} \cdot S - P_o \cdot S - m \cdot g = 0$

D'où : $P_{ex} = P_o + \frac{mg}{S}$



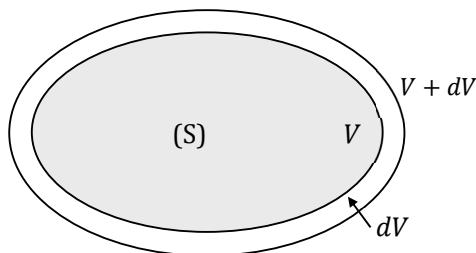
➤ Si un opérateur exerce une force \vec{F} sur le piston, la pression extérieure est-elle changée ?

2.1.3 Travail des forces de pression

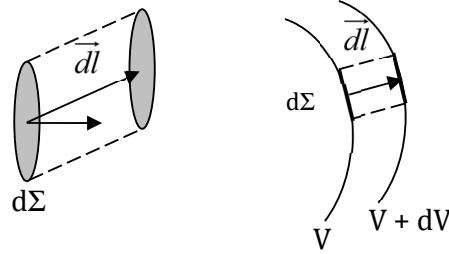
Expression

Soit un système (S) décrivant une transformation faisant varier son volume de V_1 à V_2 .

- Considérons l'étape élémentaire où le volume du système passe de V à $V + dV$.
- Soit la surface élémentaire $d\Sigma$ sur la surface Σ délimitant le système (S) lorsque son volume est V , et soit $\vec{d\Sigma}$ le vecteur surface associé.



- Lorsque le volume varie de dV , la surface $d\Sigma$ se déplace de \vec{dl} . On note $d\tau = \vec{d\Sigma} \cdot \vec{dl}$ le volume balayé par la surface $d\Sigma$ au cours de son déplacement.
- Au cours de son déplacement, la surface $d\Sigma$ est soumise à la force : $\vec{dF}_{ex} = -P_{ex} \vec{d\Sigma}$
- Le travail élémentaire reçu au cours du déplacement élémentaire \vec{dl} est : $\delta^3 W = \vec{dF}_{ex} \cdot \vec{dl} = -P_{ex} d\tau$



- Le travail élémentaire reçu par le système (S) lorsque son volume varie de V à $V + dV$ est donc :

$$\delta W = - \int_{\Sigma} P_{ex} d\tau = -P_{ex} dV$$

- Pour obtenir le travail des forces de pression lorsque le volume du système (S) passe de V_1 à V_2 , il suffit d'ajouter tous les travaux élémentaires :

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

Attention ! En général P_{ex} n'est pas constante au cours de la transformation ! On ne peut donc pas la sortir de l'intégrale !

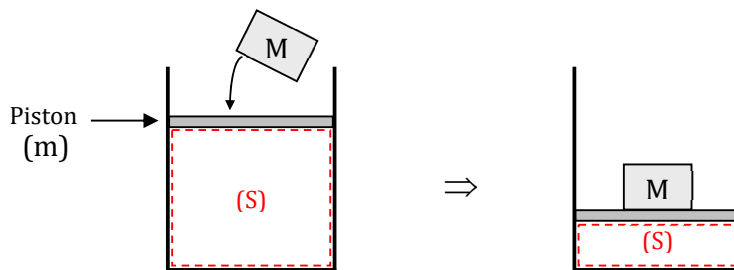
- *Un astronaute en sortie dans l'espace, vide une bouteille de gaz. Que vaut P_{ex} au cours de la détente du gaz ?*

Cas particuliers

- Pour une transformation réversible, on a : $P_{ex} = P$. On a donc : $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$ (Attention $P \neq cste$!)
- Pour une transformation monobare, on a : $P_{ex} = cste$. On a donc : $W = -P_{ex} \Delta V$

Exemples

- Exemple 1**



La transformation décrite par (S) est monobare : une fois la masse M posée, la pression extérieure reste constante.

Pour la déterminer, on utilise l'équilibre final du piston. En effet, à l'état final, la pression de (S) est P_{ex} .

⇒ L'équilibre mécanique du piston se traduit donc par la relation : $-P_o \cdot S - mg - Mg + P_{ex} S = 0$.

²Pour simplifier l'intégration, on suppose que la pression extérieure est la même en tout point de la surface Σ . Ce qui est un cas rencontré fréquemment.

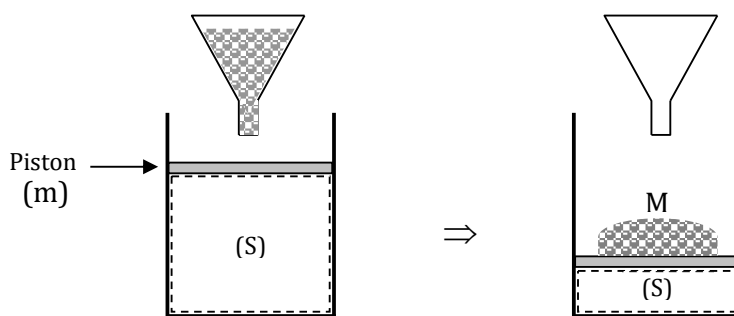
⇒ On a donc : $P_{ex} = P_o + \frac{(m + M)g}{S} = cste !$

⇒ Le travail des forces de pression au cours de la compression de (S) est donc : $W = -P_{ex} \cdot \Delta V$

Remarque : La chute du piston est une transformation très rapide. Elle aboutit à l'équilibre mécanique de (S) avec le piston. Cependant, l'équilibre thermique, s'il est possible, n'a pas eu le temps de se réaliser (voir 2.2) : le système (S) peut donc encore évoluer après l'équilibre mécanique du piston.

➤ Comment traduire le fait que l'équilibre thermique n'ait pas eu le temps de se réaliser ?

▪ **Exemple 2.**



Au cours de la transformation, la masse sur le piston n'est pas constante : la pression extérieure n'est donc pas constante !

Cependant, à tout instant l'équilibre mécanique du piston est réalisé : on a donc à tout instant $P = P_{ex}$

⇒ Le travail reçu par (S) au cours de la compression est donc : $W = -\int_{V_i}^{V_f} P dV$.

Attention ! $P \neq cste$

Remarque :

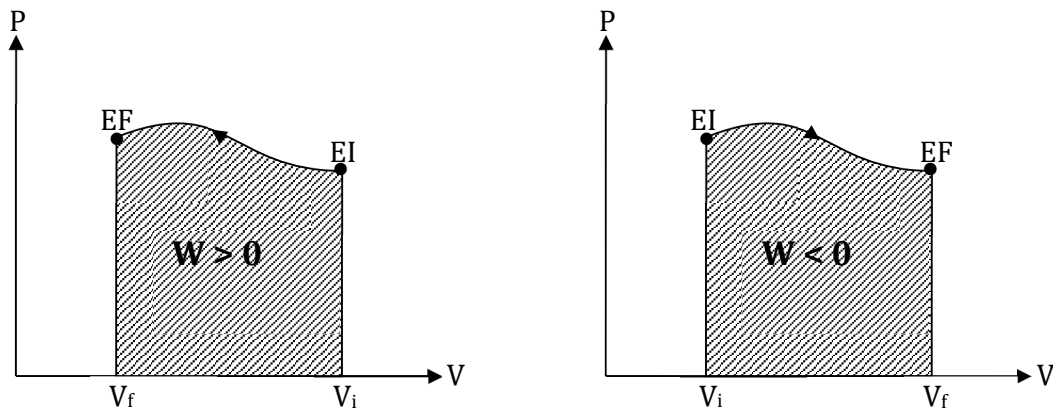
Dans le cas où (S) est un gaz parfait, on a : $P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$. Ainsi dans le cas d'une

transformation isotherme d'un gaz parfait, on peut facilement calculer l'intégrale : $W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

Représentation du travail dans le diagramme de Clapeyron.

▪ Soit un système thermodynamique décrivant une transformation réversible faisant varier son volume de V_i à V_f . Le travail des forces de pression vaut donc : $W = -\int_{V_i}^{V_f} P dV$

⇒ Dans le diagramme de Clapeyron, la valeur absolue de ce travail est donc l'aire balayée lorsque V varie.



2.2 Transfert thermique.

2.2.1 Définition.

- Le transfert thermique, appelé plus couramment chaleur, est un transfert d'énergie microscopique désordonnée. Cela correspond en réalité à un transfert d'agitation thermique entre particules, au gré des chocs aléatoires qui se produisent à l'échelle microscopique.
- L'exemple le plus courant de situation mettant en jeu un transfert thermique est le système constitué de deux corps en contact et ayant des températures différentes. Le corps le plus chaud cède de l'énergie sous forme de chaleur au corps le plus froid. Il y a transfert thermique entre les deux corps.
- De manière plus générale, il existe trois modes de transfert :
Conduction : la chaleur passe d'un corps à un autre, par contact.
Convection : un corps qui se déplace emmène avec lui, la chaleur qu'il contient.
Radiation (Rayonnement) : tous les corps émettent de la lumière, en fonction de leur température, et sont eux-mêmes chauffés par la lumière qu'ils absorbent.

Remarque : Pour les deux premiers modes, la présence de matière est indispensable pour qu'il y ait un transfert thermique à l'inverse du mode de transfert par rayonnement qui peut s'effectuer dans le vide.

- *Vous êtes assis au bord d'une cheminée. Quel mode de transfert thermique intervient dans la « chaleur » que vous ressentez ?*

2.2.2 Transformation adiabatique.

- Une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle il n'y a pas de transfert thermique.
- Pour interdire les échanges thermiques entre un système (S) et l'extérieur, on peut enfermer (S) dans une enceinte isolante constituée de matériaux très mauvais conducteurs de la chaleur (bois, laine de verre, polystyrène expansé...): On parle d'enceinte adiabatique. Par opposition, une enceinte permettant le contact thermique entre (S) et l'extérieur est appelée enceinte diatherme ou diathermane.

- Les transferts thermiques, de type conductif, étant en général lents à s'établir, ils peuvent être négligés dans le cas de transformations rapides. Le temps caractéristique de ces échanges thermiques est donné par la formule :

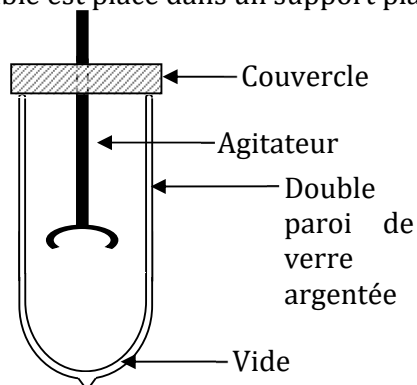
$$\tau = \frac{L^2}{D_{th}}$$

Où L est une longueur caractéristique et D_{th} est la diffusivité thermique du matériau.

- Dans l'expérience décrite paragraphe (2.1.3), A quel temps faut-il comparer τ , pour prévoir si la transformation est adiabatique ?

Exemple d'enceinte adiabatique : Le vase Dewar

Dewar inventa le cryostat, mieux connu sous le nom de vase Dewar ou «bouteille thermos » ; le récipient est constitué d'une double paroi de verre (ou de métal) dont l'intérieur est vidé³ d'air (afin de limiter les pertes par conduction et convection). La double paroi est métallisée pour constituer un miroir réfléchissant (afin de limiter les pertes par rayonnement). Le couvercle est généralement associé à un agitateur. L'ensemble est placé dans un support plastique.



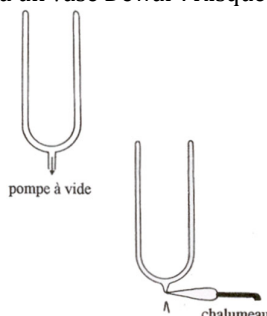
Unités et ordre de grandeur.

- Le transfert thermique, comme toute énergie s'exprime en joules (J).
- La calorie est une unité dérivée : 1 calorie correspond au transfert thermique nécessaire pour élever d'un degré la température d'un gramme d'eau liquide⁴ :
1 cal = 4,18 J

Attention ! 1Cal = 1 kcal = 4,18 kJ

- Ordre de grandeur : Pour porter 1 litre d'eau de 20°C à 100°C il faut environ 350 kJ

³ Principe de fabrication d'un Dewar : On vide l'air situé entre les deux parois de verre et on ferme en soudant le verre à l'aide de la flamme. Attention donc à lors de l'utilisation d'un vase Dewar : Risque d'implosion lors d'un choc !



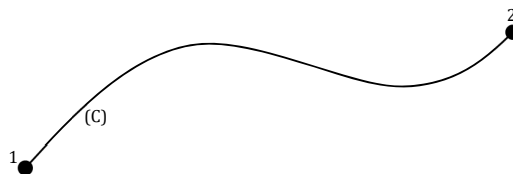
⁴ L'eau étant au départ à une température de 14,5 °C

3 Bilans d'énergie.

3.1 Expression du premier principe en termes de bilan d'énergie.

3.1.1 Cas général.

Soit un système (S) évoluant d'un état 1 vers un état 2 en suivant un chemin (C).



Alors la variation de l'énergie \mathcal{E} de (S) au cours de la transformation est :

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = W + Q$$

Où : W est le travail reçu par (S) au cours de la transformation.

Q est le transfert thermique reçu par (S) au cours de la transformation.

Pour une transformation élémentaire, la différentielle de l'énergie \mathcal{E} vaut :

$$d\mathcal{E} = \delta W + \delta Q$$

Où : δW est le travail reçu par (S) au cours de la transformation.

δQ est le transfert thermique reçu par (S) au cours de la transformation.

3.1.2 Cas usuel

Dans la pratique, les systèmes étudiés ont $E_{c,macro}$ et $E_{p,ext}$ constantes au cours de la transformation

⇒ On a alors $\Delta \mathcal{E} = \Delta U$

Ainsi, l'énoncé usuel du 1^{er} principe est donc :

Soit un système (S) évoluant d'un état 1 vers un état 2 en suivant un chemin (C).

Alors la variation de l'énergie interne de (S) au cours de la transformation est :

$$\Delta U = W + Q$$

Où : W est le travail reçu par (S) au cours de la transformation.

Q est le transfert thermique reçu par (S) au cours de la transformation.

Pour une transformation élémentaire, la différentielle de l'énergie interne U vaut :

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

Où : δW est le travail reçu par (S) au cours de la transformation.

δQ est le transfert thermique reçu par (S) au cours de la transformation

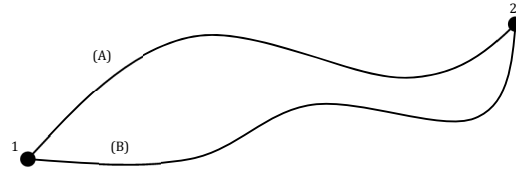
3.2 U est une fonction d'état.

3.2.1 Cas d'une transformation finie.

Soit un système (S) évoluant d'un état 1 vers un état 2 alors la variation de l'énergie interne de (S) est :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Soit A et B deux chemins différents pour aller de 1 vers 2, on note :
 W_A et Q_A le travail et transfert thermique reçu pour aller de 1 vers 2 en suivant le chemin A
 W_B et Q_B le travail et transfert thermique reçu pour aller de 1 vers 2 en suivant le chemin B



Alors, le 1^{er} principe de la thermodynamique nous donne :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_A + Q_A = W_B + Q_B$$

Ainsi, si le chemin A est le chemin réellement suivi, rien ne nous empêche pour calculer ΔU de passer par le chemin B et d'utiliser la relation : $\Delta U = W_B + Q_B$. Mais attention ! Le travail effectivement reçu est W_A et non W_B ! (idem pour Q)

Remarque : Pour calculer ΔU , correspondant à une transformation quelconque, on utilise souvent un chemin réversible, on a alors : $\Delta U = W_{rev} + Q_{rev}$.

3.2.2 Cas d'une transformation élémentaire.

Pour une transformation élémentaire quelconque de (S) on a : $dU = \delta W + \delta Q$

⇒ Cette relation est valable quel que soit la transformation élémentaire choisie pourvue que les valeurs de δW et δQ correspondantes vérifient $dU = \delta W + \delta Q$.

⇒ Pour exprimer dU on peut utiliser une transformation élémentaire réversible :

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = -PdV + \delta Q_{rev}$$

Ainsi :

Pour une transformation élémentaire quelconque d'un système (S) son énergie interne vérifie :

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q_{rev}$$

4 Second principe de la thermodynamique.

4.1 Énoncé.

A tout système fermé on associe une fonction d'état extensive, non conservative, appelée entropie, et notée S, telle que entre deux instants t_a et t_b (avec $\Delta t = t_b - t_a > 0$) on ait :

$$\Delta S = S^r + S^p$$

Avec :

- $S^r = \int_a^b \frac{\delta Q}{T_{ex}}$ = entropie reçue. Où δQ est le transfert thermique reçu à travers la surface Σ délimitant le système au cours d'une évolution élémentaire du système et où T_{ex} est la température au niveau de la surface Σ .
- S^p est l'entropie produite : $S^p \geq 0$
 - Pour une transformation réversible $S^p = 0$
 - Pour une transformation irréversible S^p est du même signe que Δt : $S^p > 0$

Pour une transformation élémentaire, on a donc :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ex}} + \delta S^p$$

4.2 Conséquences.

4.2.1 Évolution d'un système isolé.

Pour un système isolé, $Q = 0$ et donc $S^r = 0$:

$$\Delta S \geq 0$$

| \Rightarrow L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

➤ *Que peut-on dire de l'entropie de l'univers ?*

4.2.2 Transformation réversible d'un système.

Si le système évolue de manière réversible alors : $S^p = 0$ et $T_{ex} = T$ à tout instant.

On a donc :

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

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Or, sachant que S est une fonction d'état, la variation de S entre deux états est indépendante du chemin suivi. Ainsi, pour exprimer ΔS , correspondant à une évolution quelconque du système entre deux états a et b , on peut choisir un chemin réversible :

$$\Delta S = \int_a^b \frac{\delta Q}{T_{ex}} + S^p = \int_a^b \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

De même, pour une évolution élémentaire quelconque du système, on peut exprimer dS en prenant un chemin réversible :

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

Notons deux cas particuliers importants de transformations réversibles :

- Transformation réversible d'un système isolé : $\Delta S = 0$
- Transformation adiabatique ($Q = 0$) réversible : $\Delta S = 0$. On parle aussi de transformation isentropique.

➤ *Comment procéder, dans l'expérience décrite au paragraphe (2.1.3) pour que le gaz subisse une transformation adiabatique réversible ?*

4.2.3 Identités thermodynamiques.

- Soit un système thermodynamique subissant une transformation élémentaire d'un état initial (P, V, T) vers l'état final $(P + dP, V + dV, T + dT)$. Les variations élémentaires des fonctions d'état de (S) sont :

$$dU = -P_{ex}dV + \delta Q$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ex}} + \delta S^p$$

$$dH = -(P_{ex} - P)dV + VdP + \delta Q$$

- Pour exprimer ces variations élémentaires, on peut choisir un chemin réversible :

$$dU = -PdV + \delta Q_{rev}$$

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

⇒ En remplaçant δQ_{rev} par $T dS$ dans l'expression de dU , on obtient :

$$dU = TdS - PdV$$

Cette expression, appelée identité thermodynamique, est valable quelque soit la transformation étudiée.

4.2.4 Sources d'irréversibilité.

- De manière générale, on distingue trois sources d'irréversibilité :
 - Les frottements (solides et visqueux).
 - L'inhomogénéité des variables intensives du système et les phénomènes de diffusion qui en découlent.
 - Les réactions chimiques.

1^{er} exemple : Échange de travail d'un système (S) avec l'extérieur ($\delta Q = 0$)

La source d'irréversibilité est ici l'inhomogénéité des pressions.

Le travail élémentaire reçu par le système étant $\delta W = -P_{ex}dV$, les 1^{er} et 2nd principe s'écrivent :

$$dU = -P_{ex}dV$$

$$dS = \delta S^p$$

L'identité thermodynamique, nous donne alors :

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

D'où :

$$\delta S^p = \frac{(P - P_{ex})dV}{T} \geq 0$$

Ainsi :

Si $P = P_{ex}$, $\delta S^p = 0$, l'évolution est réversible.

Si $P > P_{ex}$, $dV > 0$, le système se dilate, l'évolution est irréversible.

Si $P < P_{ex}$, $dV < 0$, le système se contracte, l'évolution est irréversible.

- Pourquoi la 1^{ère} expérience décrite dans le paragraphe (2.1.3) est-elle fondamentalement irréversible ?

2^{ème} exemple :

La source d'irréversibilité est ici l'inhomogénéité des températures.

les 1^{er} et 2nd principe s'écrivent :

$$dU = \delta Q \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T_{ex}} + \delta S^p$$

L'identité thermodynamique, nous donne alors :

$$dS = \frac{1}{T}dU$$

D'où :

$$\delta S^p = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ex}} \right) \geq 0$$

Ainsi :

Si $T = T_{ex}$, $\delta S^p = 0$, l'évolution est réversible.

Si $T > T_{ex}$, $\delta Q < 0$, le système cède de la chaleur, l'évolution est irréversible.

Si $T < T_{ex}$, $\delta Q < 0$, le système reçoit de la chaleur, l'évolution est irréversible.

- Pourquoi le contact thermique entre deux solides de deux températures différentes est-il fondamentalement irréversible ?

4.2.5 État stationnaire - État d'équilibre.

- Un système thermodynamique est dans un état stationnaire si ses variables d'état n'évoluent pas au cours du temps malgré un terme de production d'entropie non nul :

$$S^p > 0 \text{ et } \Delta S = 0 \Rightarrow S^r = -S^p < 0$$

La production d'entropie est compensée par une entropie reçue : on a donc un gradient des variables intensives du système.

- Un état d'équilibre est un état stationnaire pour lequel $S^p = 0$: on a donc uniformité des variables intensives.

- L'état d'un mur d'habitation (en hiver par exemple) est-il un état d'équilibre ou est-il stationnaire ?

4.3 Expressions de l'entropie pour quelques systèmes simples.

4.3.1 Entropie d'un gaz parfait.

- Pour exprimer l'entropie d'un gaz parfait, partons de l'identité thermodynamique :

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

Sachant que pour un gaz parfait $dU = C_v dT = \frac{nR}{\gamma-1} dT$ et $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$, on obtient : $dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$

On obtient, deux autres formules équivalentes en utilisant l'expression différentielle de l'équation d'état $\left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}\right)$:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dT}{T} + (\gamma-1) \frac{dV}{V} \right) \\ dS &= \frac{nR}{\gamma-1} \left(\gamma \frac{dT}{T} + (1-\gamma) \frac{dP}{P} \right) \\ dS &= \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right) \end{aligned}$$

- Pour une transformation allant d'un état initial (P_i, V_i, T_i) vers un état final (P_f, V_f, T_f) , on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right) \\ \Delta S &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{P_f V_f^\gamma}{P_i V_i^\gamma} \right) \\ \Delta S &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_f^\gamma P_f^{1-\gamma}}{T_i^\gamma P_i^{1-\gamma}} \right) \end{aligned}$$

4.3.2 Entropie d'une phase condensée.

- Pour exprimer l'entropie d'une phase condensée, partons de l'identité thermodynamique :

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

Sachant que pour une phase condensée $dU = CdT$ et $V = cste$ on obtient :

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

- Pour une transformation allant d'un état initial (P_i, V, T_i) vers un état final (P_f, V, T_f) , on obtient :

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

4.3.3 Entropie d'une source thermique idéale.

- Une source thermique idéale (ou thermostat) est un système thermodynamique pouvant fournir ou recevoir un transfert thermique de manière réversible sans voir ses variables d'état modifiées (notamment sa température T_{source} reste constante).
- Si la source **fournit** un transfert thermique Q , alors sa variation d'entropie vaut :

$$\Delta S_{source} = \frac{-Q}{T_{source}}$$

5 Étude de quelques transformations.

5.1 Transformation cyclique - Principe d'équivalence.

- Pour une transformation cyclique, l'état initial et l'état final sont confondus, on a donc :

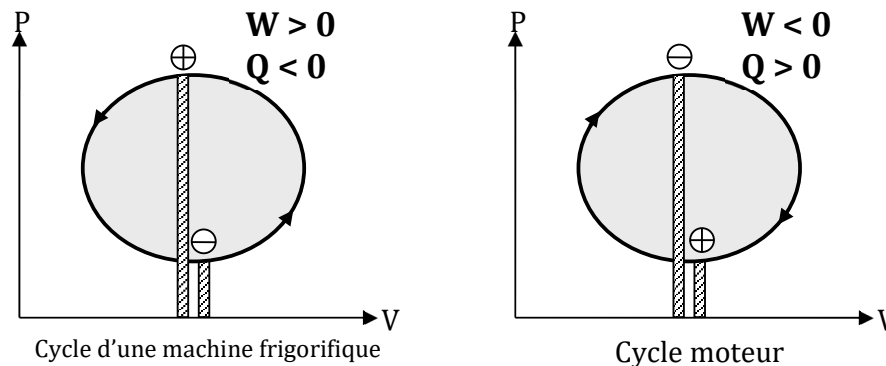
$$\Delta U = 0$$

$$\Delta S = 0$$

- D'après le 1^{er} principe de la thermodynamique, on a donc :

$$\text{Pour une transformation cyclique : } W = -Q$$

- Représentation d'un cycle dans le diagramme de Clapeyron⁵ :



⁵ Pour tracer ces cycles, on s'est placé dans le cas d'un cycle réversible. Ainsi $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \text{aire du cycle}$.

Principe d'équivalence :

Le résultat précédent montre l'équivalence entre W et Q alors qu'auparavant on pensait qu'il s'agissait de deux grandeurs différentes⁶. Historiquement le principe d'équivalence s'énonçait comme suit :

Lorsqu'un système matériel parcourt un cycle de transformations au cours duquel il y a échange de travail (W) et de chaleur (Q) avec l'extérieur, il existe un rapport constant entre la valeur absolue des quantités W et Q échangées. Ce rapport a une valeur universelle, quel que soit la structure physique et la composition du système physique et quel que soit le sens de parcours du cycle :

$$\left| \frac{W}{Q} \right| = cste$$

➤ Que vaut ce rapport dans le système international ?

5.2 Transformation isochore.

5.2.1 Définition :

➤ Une transformation isochore est une transformation telle que $V = cste$ durant la transformation.

5.2.2 Travail des forces de pression.

▪ Dans le cas d'une transformation isochore, le travail des forces de pression est nul :

$$\delta W = -P_{ex}dV = 0 \quad \text{car } dV = 0 \Rightarrow W = 0$$

5.2.3 Variations de l'énergie interne et d'entropie lors d'une transformation isochore.

▪ Le 1^{er} principe de la thermodynamique donne : $dU = \delta Q_v$

De plus, l'expression différentielle de U étant, de manière générale, $dU = C_v(T,V)dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$, on

a donc aussi : $dU = C_v(T)dT$.

Ainsi, pour une transformation isochore, on a : $dU = \delta Q_v = C_v(T)dT$

Pour une transformation finie, on a donc : $\Delta U = Q_v = \int_{T_i}^{T_f} C_v(T)dT$.

▪ Concernant le 2nd principe, les conclusions sont celles du paragraphe (4.2.4) :

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{C_v(T)dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v(T)dT}{T}$$

$$\delta S^r = \frac{\delta Q_v}{T_{ex}} = \frac{dU}{T_{ex}} \Rightarrow S^r = \frac{\Delta U}{T_{ex}}$$

$$\delta S^p = \delta Q_v \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ex}} \right) > 0$$

⁶ On utilisait d'ailleurs deux unités différentes : On exprimait le travail en kg.m (1kg.m = 9,81J) = travail nécessaire pour élever d'un mètre une masse de 1 kg) et le transfert thermique en cal (1cal = 4,18J) = transfert thermique nécessaire pour élever de 1°C la température de 1g d'eau à partir de la température de 14, 5°C).

5.2.4 Exemples.

- Pour un gaz parfait, on obtient :

$$dU = C_v \Delta T$$

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

- Pour une phase condensée, on obtient :

$$dU = C \Delta T$$

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

5.3 Transformation monobare- Enthalpie.

5.3.1 Transformation monobare

Rappel

Une transformation monobare est une transformation telle que $P_{ex} = cste$. Tandis qu'une transformation isobare est une transformation telle que $P = cste$. Notons qu'une transformation isobare est forcément monobare puisque dans ce cas là : $P_i = P_f = P_{ex}$

Transfert thermique

- Le travail des forces de pression pour une transformation monobare s'écrit :

$$\delta W = -\underbrace{P_{ext}}_{cste} dV \Rightarrow W = -P_{ext} \Delta V$$

⇒ Le premier principe de la thermodynamique appliqué dans le cas d'une transformation monobare donne : $\Delta U = Q_p - P_{ext} \Delta V$ ⁷

- Soit une transformation monobare d'un système (S) fermé, le 1^{er} principe donne :

$$\Delta U = Q_p - P_{ext} \Delta V$$

$$\Rightarrow U_f - U_i = Q_p - P_{ext} (V_f - V_i) = Q_p - (P_f V_f - P_i V_i)$$

$$\Rightarrow (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = Q_p$$

Dans le cas d'une transformation monobare, le transfert thermique reçu est égal à la variation d'une fonction d'état, appelée enthalpie, définie par : $H = U + PV$

5.3.2 Fonction enthalpie.

Soit un système thermodynamique (S) homogène, alors l'enthalpie de (S) vaut :

$$H = U + PV$$
⁸

⁷ Dans le cas où il existe d'autres travaux que ceux des forces de pression, on écrit : $\Delta U = Q_p - P_{ext} \Delta V + \omega$

⁸ L'enthalpie est donc une grandeur extensive homogène à une énergie.

1^{er} principe appliqué à H - identité thermodynamique :

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

⇒ Le 1^{er} principe de la thermodynamique donne : $dH = \delta Q - P_{ext}dV + PdV + VdP$

⇒ L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on peut donc utiliser un chemin réversible : $dH = \delta Q_{rev} - PdV + PdV + VdP$

$$\Rightarrow dH = \delta Q_{rev} + VdP$$

On en déduit l'identité thermodynamique relative à H :

$$dH = TdS + VdP$$

Différentielle de H et capacité calorifique à pression constante :

- En général, on utilise P et T pour caractériser H : $H(T, P)$

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

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ est la capacité calorifique à pression constante de (S) elle s'exprime en J/K

- Autres capacités : $c_p = \frac{C_p}{m}$ Chaleur massique à pression constante (J/K/kg)
 $C_{pm} = \frac{C_p}{n}$ Capacité calorifique molaire à pression constante (J/K/mol)

Retour sur les transformations monobares

- D'après le paragraphe (5.3.1), on a : $dH = \delta Q_p$

De plus, on choisissant un chemin isobare pour exprimer dH , on a :

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{0} = C_p dT$$

Ainsi, pour une transformation monobare, on a :

$$dH = \delta Q_p = C_p dT$$

- Pour une transformation finie, on a donc : $\Delta H = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT$.

Dans le cas fréquent où C_p peut être considérée comme une constante dans la plage des températures utilisées, on obtient : $\Delta H = Q_p = C_p \cdot \Delta T$

⁹ On a donc : $c_p = \frac{C_{pm}}{M}$; C_p est une grandeur extensive tandis que c_p et C_{pm} sont des grandeurs intensives.

5.3.3 Fonction enthalpie pour les gaz parfaits.

- Rappel : Les gaz parfaits obéissent à la 1^{ère} loi de Joule : $U(T)$ et $dU = C_V(T)dT$
- Pour l'enthalpie, on a : $H = U(T) + PV = U(T) + nRT$
 \Rightarrow L'enthalpie d'un gaz parfait est donc uniquement une fonction de T :

2^{ème} loi de Joule : $H(T)$

- Partons de $H(T) = U(T) + nRT \Rightarrow dH = dU + nRdT$
 $\Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$
 Or, pour un gaz parfait $H(T) \Rightarrow C_p = \frac{dH}{dT}$ et $U(T) \Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT}$
 D'où, pour un gaz parfait :

$$C_p - C_V = nR^{10} \quad \text{Relation de Mayer}$$

- Le coefficient γ est défini de la manière suivante : $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$
 \Rightarrow En utilisant la relation de Mayer, on obtient :

$$C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

- Cas des gaz parfaits monoatomiques :
 $U = \frac{3}{2}nRT \Rightarrow C_V = \frac{3}{2}nR$ et $C_p = \frac{5}{2}nR$ et donc : $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$
- Cas des gaz parfaits diatomiques :
 $U = \frac{5}{2}nRT \Rightarrow C_V = \frac{5}{2}nR$ et $C_p = \frac{7}{2}nR$ et donc : $\gamma = \frac{7}{5} \approx 1,4^{11}$

5.3.4 Fonction enthalpie pour les phases condensées.

- Rappel : les phases condensées sont considérées incompressibles et leur énergie interne est fonction uniquement de la température : $dU = C \cdot dT$ soit : $\Delta U = U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C \cdot dT = C\Delta T$
- De plus, le produit P.V d'une phase condensée peut être négligé devant $U(T)$
 $\Rightarrow H = U + PV \approx U$ avec $U(T)$
 $\Rightarrow H$ est fonction uniquement de la température.

$$\text{Pour une phase condensée, on a : } H(T) \approx U(T) \text{ et } C_V(T) = C_p(T) = C$$

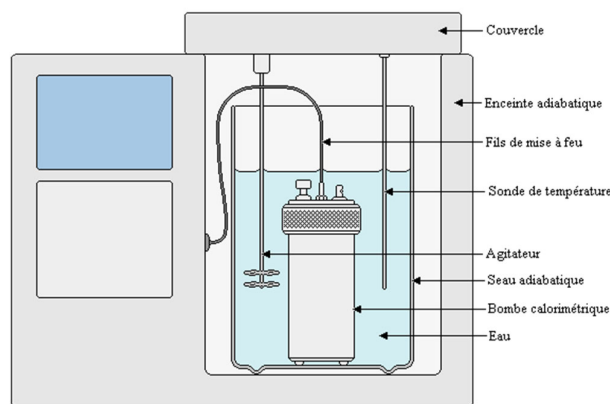
¹⁰ Avec les capacités calorifiques molaires on a : $C_{pm} - C_{Vm} = R$ et pour les chaleurs massiques : $c_p - c_v = \frac{R}{M}$

¹¹ L'air, considéré dans une 1^{ère} approximation comme un gaz parfait diatomique, a donc $\gamma = \frac{7}{5} \approx 1,4$

6 Calorimétrie.

6.1 Principe.

- La calorimétrie est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure de transferts thermiques. On utilise pour cela un calorimètre. On peut travailler soit à pression constante et dans ce cas les transferts thermiques mis en jeu au sein du calorimètre sont égaux à une variation d'enthalpie $\Delta H = Q_P$, soit à volume constant dans une bombe calorimétrique et dans ce cas les transferts thermiques mis en jeux sont égaux à une variation de l'énergie interne $\Delta U = Q_V$. Ainsi, et dans le cadre de ce chapitre, on cherchera à mesurer les capacités C_p et C_v d'un système thermodynamique donné.



Bombe calorimétrique

- A quoi sert la sonde de température ?

6.2 Méthodes de mesures.

6.2.1 Méthode des mélanges

- On travaille à pression constante. Dans un calorimètre de capacité calorifique C_{012} , on mélange un système connu de capacité calorifique C_1 et un système inconnu de capacité calorifique C_2 . Le système étant "isolé", on peut donc en déduire C_2 par mesure des variations de température.
- Cette méthode est utilisée pour mesurer la capacité calorifique des phases condensées (solides et liquides) le corps de capacité C_1 étant généralement de l'eau.

6.2.2 Méthode du chauffage électrique

- On travaille de nouveau à pression constante. Dans un calorimètre de capacité calorifique C_0 , on place un système inconnu de capacité calorifique C_2 et on lui fournit un transfert thermique égal à la chaleur dégagée par une résistance chauffante c'est-à-dire au travail électrique fourni¹³ : $W = UI \Delta t$. Le système étant thermiquement "isolé" à pression constante on peut donc en déduire C_2 par mesure de U , de I , et des variations de température.

¹² En effet, le calorimètre n'est pas parfait. Pour tenir compte des transferts thermiques de ce calorimètre on doit prendre en compte sa capacité calorifique C_0 . On peut également introduire la valeur en eau μ du calorimètre égale à la masse équivalente d'eau : $C_0 = \mu \cdot c_e$ où c_e est la chaleur massique de l'eau liquide.

¹³ Relation valable si U et I sont des constantes.

- Cette méthode est utilisée pour la mesure des capacités calorifiques des liquides et des gaz. Notons que pour les gaz, on mesure ainsi la capacité à pression constante (C_p)¹⁴.

6.3 Relation de la calorimétrie.

On travaille à pression constante.

- On étudie l'évolution d'un ensemble de corps contenus dans un calorimètre. On note T_f la température finale dans le calorimètre.
 \Rightarrow Le système thermodynamique (S) étudié est l'ensemble des corps contenus dans le calorimètre (ainsi que le calorimètre lui-même s'il faut tenir compte des fuites thermiques).
 \Rightarrow La transformation du système (S) étant monobare, sa variation d'enthalpie vaut : $\Delta H = Q_p$ où Q_p est le transfert thermique reçu à pression constante.

- Le système étant hétérogène, on doit le décomposer en N constituants homogènes : $\Delta H = \sum_{i=1}^N \Delta H_i$ où

ΔH_i est la variation du constituant A_i .

\Rightarrow En notant : $T_i =$ La température initiale du constituant A_i

$c_{pi} =$ La capacité calorifique massique à pression constante du constituant A_i

$m_i =$ La masse du constituant A_i .

On peut écrire : $\Delta H_i = \int_{T_i}^{T_f} m_i c_{pi} dT_i$ soit $\Delta H_i \approx m_i c_{pi} (T_f - T_i)$ en considérant c_{pi} constant dans la plage de températures considérée.

- La variation d'enthalpie de (S) entre l'état initial (où les constituants A_i ont des températures T_i) et l'état final (où tous les constituants ont la même température T_f) est donc :

$$\Delta H = \sum_{i=1}^N \Delta H_i = \sum_{i=1}^N \int_{T_i}^{T_f} m_i c_{pi} dT_i = Q_p$$

\Rightarrow Soit, en considérant que les chaleurs massiques c_{pi} sont constantes :

$$\Delta H = \sum_{i=1}^N m_i c_{pi} (T_f - T_i) = Q_p \quad \text{Relation de la calorimétrie}^{15}$$

Cas particuliers :

Méthode des mélanges : Le système évolue sans apport de chaleur : $Q_p = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N m_i c_{pi} (T_f - T_i) = 0$

Méthode électrique : Le système reçoit un transfert thermique $UI \cdot \Delta t \Rightarrow \sum_{i=1}^N m_i c_{pi} (T_f - T_i) = UI \cdot \Delta t$

Cas où le système reçoit un travail autre que celui des forces de pression (ω) :

$$\sum_{i=1}^N m_i c_{pi} (T_f - T_i) = Q_p + \omega$$

¹⁴ Pour mesurer C_v , on utilise une bombe calorimétrique. Cette méthode étant peu précise, on préfère mesurer le coefficient γ et en déduire C_v par la relation $\gamma = C_p / C_v$. Pour la mesure de γ voir annexe 1

¹⁵ L'écriture différentielle de cette relation est donc : $dH = \sum_{i=1}^N m_i c_{pi} dT_i = \delta Q_p$

7 Applications.

7.1 Détentes.

7.1.1 Détente de Joule-Gay-Lussac.

Cette détente est utilisée pour étudier les propriétés des gaz réels. En effet c'est un critère expérimental pour déterminer si un gaz vérifie la 1^{ère} loi de Joule.

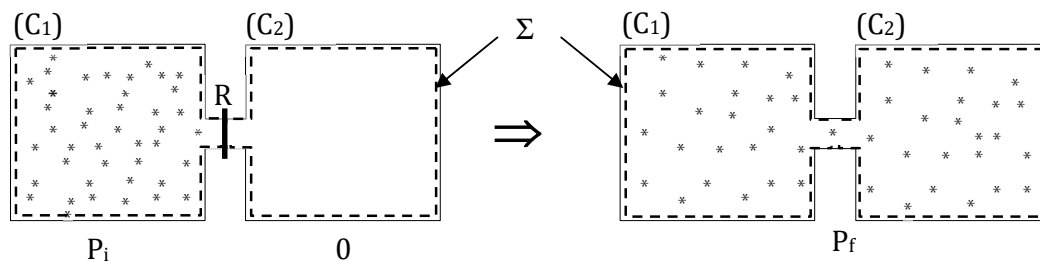


Expérience de JGL

➤ A quoi servaient petites boules de cristal dans les deux récipients ?

Description.

- On considère un gaz initialement dans un compartiment (C_1) à la pression P_i et à la température T_i . (C_1) est relié par un robinet (R) à un compartiment (C_2). Les deux compartiments (C_1) et (C_2) sont calorifugés.
- A $t=0$, on ouvre (R) : Le gaz diffuse alors dans le compartiment (C_2).
- A l'équilibre final, le gaz est dans les deux compartiments à la pression P_f et à la température T_f .



Observations.

- La plupart des gaz se refroidissent lorsqu'à l'état initial ils sont dans les CNTP. Notons que ce refroidissement reste cependant faible. Une approche théorique rapide montre que si $\Delta T=0$ alors le gaz vérifie la 1^{ère} loi de Joules.

⇒ Si au cours d'une détente de Joule-Gay-Lussac, $\Delta T = 0$ alors le gaz vérifie la 1^{ère} loi de Joule : $U(T)$

Approche théorique.

- Considérons le système (S) constitué de l'ensemble des corps contenus dans Σ .
 \Rightarrow L'état initial de (S) est l'état où tout le gaz est dans le compartiment (C₁) et l'état final de (S) est l'état où le gaz est dans les deux compartiments.
- Au cours de la transformation de (S), le transfert thermique est nul (Q= 0) car les parois sont calorifugées. Le travail reçu (W) est nul également car la frontière Σ est fixe.
 \Rightarrow En appliquant le premier principe de la thermodynamique au système (S) entre les deux états, on obtient donc : $\Delta U = W+Q = 0$.
 Or, l'ensemble des corps contenus dans Σ se réduit au gaz. Ainsi :

La détente de **Joule-Gay-Lussac** est une détente à énergie interne constante : $\Delta U_{\text{gaz}} = 0$

- Le système étant isolé et la transformation étant irréversible, sa variation d'entropie correspond à une création d'entropie :

$$\Delta S = S^p > 0$$

Cas des gaz parfaits

- Si le système vérifie la 1^{ère} loi de Joule (U(T)) alors $\Delta U = 0$ entraîne $\Delta T = 0$
 \Rightarrow Si au cours de la détente $\Delta T = 0$, le gaz vérifie bien la 1^{ère} loi de Joule.
- Ainsi, si le gaz étudié est un gaz parfait alors on aura $\Delta T = 0$
- La variation d'entropie se calcule facilement en utilisant l'entropie d'un gaz parfait :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right) = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0$$

Cas des gaz de Van der Waals.

- Le modèle de Van der Waals permet d'expliquer la baisse de température ($\Delta T < 0$)
- Prenons le cas d'un gaz de Van der Waals monoatomique. On a alors :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{et} \quad dU = \frac{3}{2} nR dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

En notant V₁ le volume de (C₁) et V₂ le volume de (C₂), on peut exprimer la variation d'énergie interne

$$\text{au cours de la détente : } \Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T - n^2 a \left(\frac{1}{V_1 + V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta T = - \frac{2na}{3R} \left(\frac{V_2}{V_1 + V_2} \right) < 0$$

- La variation d'entropie se calcule à partir de l'identité thermodynamique :

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

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{3}{2} nR dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV \right) + \left(\frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) \frac{dV}{T}$$

$$dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + \frac{nR}{(V - nb)} dV$$

Soit :

$$\Delta S = S^p = nR \ln \frac{V_1 + V_2 - nb}{V_1 - nb} > 0$$

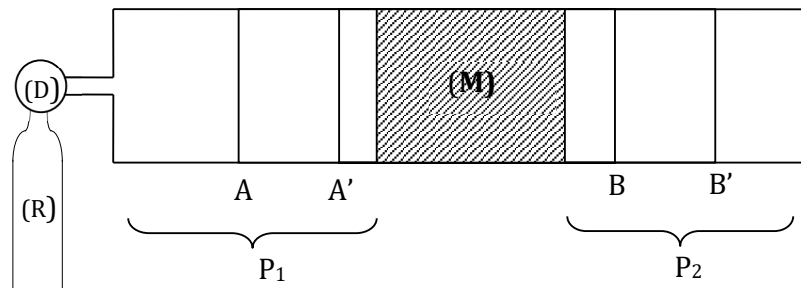
7.1.2 Détente de Joule-Thomson.

Cette détente est utilisée pour liquéfier les gaz. Elle peut être aussi utilisée pour étudier les gaz réels. En effet c'est un critère expérimental pour déterminer si un gaz vérifie la 2^{ème} loi de Joule (H(T)).

Description.

Un réservoir (R) de gaz comprimé débite dans un tube calorifugé par l'intermédiaire d'un détendeur permettant de régler la pression d'entrée P_1 . Dans le tube, le gaz traverse un milieu poreux (M) constitué de coton ou de verre fritté. On observe alors une baisse continue de la pression du gaz. A la sortie de (M) le gaz est à la pression P_2 ($\Delta P = P_2 - P_1 < 0$)

On considère un régime permanent d'écoulement avec T_1 la température à l'entrée du tube et T_2 la température à la sortie du tube.



Observations.

La plupart des gaz se refroidissent lorsqu'à l'état initial ils sont dans les CNTP. Notons que ce refroidissement reste cependant faible. Exemple : $\Delta T_{\text{air,CNTP}} = -0,27 \text{ K}$

Une approche théorique rapide montre que si $\Delta T = 0$ alors le gaz vérifie la 2^{ème} loi de Joules.

⇒ Si au cours d'une détente de Joule-Thomson, $\Delta T = 0$ alors le gaz vérifie la 2^{ème} loi de Joule : H(T)

7.2 Transformation adiabatique d'un gaz parfait.

7.2.1 Transformation adiabatique quelconque d'un gaz parfait.

Le système (S) subit une transformation adiabatique : $\delta Q = 0$ et $Q = 0$

L'application du 1^{er} principe de la thermodynamique à (S) donne : $dU = \delta W$ et $\Delta U = W$

Le système étant un gaz parfait, on a de plus : $dU = C_v(T) dT$ et $\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_v(T) dT$

⇒ Le travail reçu au cours de la transformation adiabatique du gaz parfait s'écrit donc :

$$\delta W = dU = C_v(T) dT \text{ et } W = \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_v(T) dT$$

Dans le cas fréquent où C_v est constante dans le domaine de variation des températures, on a donc :

$$\delta W = dU = C_v dT \text{ et } W = \Delta U = C_v (T_f - T_i)$$

Soit, en considérant que $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$

$$\delta W = dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT \text{ et } W = \Delta U = \frac{nR}{\gamma-1} (T_f - T_i) = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma-1}$$

La variation d'entropie du gaz parfait correspond à de l'entropie créée :

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

7.2.2 Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait - Lois de Laplace.

Le gaz parfait décrit maintenant une transformation adiabatique réversible.

⇒ Les relations du paragraphe précédent sont toujours valables ($\delta W = dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT$)

On a de plus : $\delta W = -P_{ex} dV = -P dV$ car dans ce cas, $P_{ex} = P$.

⇒ On a donc : $-P dV = \frac{nR}{\gamma-1} dT$

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

⇒ $\frac{dT}{T} + (\gamma-1) \frac{dV}{V} = 0$

Sachant que l'écriture différentielle de la loi des gaz parfaits est : $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$, on a aussi :

$\frac{dP}{P} + (\gamma) \frac{dV}{V} = 0$ et $\gamma \frac{dT}{T} + (1-\gamma) \frac{dP}{P} = 0$

L'intégration de ces équations donne : $TV^{\gamma-1} = Cste$, $PV^\gamma = Cste$, $T^\gamma P^{1-\gamma} = Cste$

D'où l'énoncé des **lois de Laplace** :

Lorsqu'un gaz parfait subit une transformation **adiabatique réversible** on a :

Sous forme différentielle : $\frac{dT}{T} + (\gamma-1) \frac{dV}{V} = 0$; $\frac{dP}{P} + (\gamma) \frac{dV}{V} = 0$; $\gamma \frac{dT}{T} + (1-\gamma) \frac{dP}{P} = 0$

Sous forme intégrée : $TV^{\gamma-1} = Cste$; $PV^\gamma = Cste$; $T^\gamma P^{1-\gamma} = Cste$

Remarque :

1. Lorsqu'un gaz parfait décrit une transformation isotherme, on a : $PV = cste$ et lorsqu'il décrit une adiabatique réversible, on a : $PV^\gamma = Cste$

⇒ Sachant que $\gamma > 1$, on en déduit que, dans le diagramme de Clapeyron, les adiabatiques réversibles sont toujours plus pentues que les isothermes.

2. Les adiabatiques réversibles sont aussi appelées isentropiques car $\Delta S = 0$

7.3 Transformation isotherme/monotherme d'un gaz parfait.

7.3.1 Transformation monotherme.

Le système étudié est un gaz parfait décrivant une transformation monotherme : $T_{ext} = cste$ (mais $T \neq Cste$) avec $T_i = T_f = T_{ext}$

$$\Rightarrow \Delta U = U(T_f) - U(T_i) = 0$$

$$\Rightarrow W = -Q \text{ avec } W = \int -P_{ex} dV$$

Notons que pour aller plus loin, il faut préciser la nature de la transformation.

7.3.2 Transformation isotherme réversible.

Le gaz parfait décrit une transformation isotherme réversible

\Rightarrow On peut utiliser les résultats du paragraphe précédent ($\delta Q = \delta W = -P_{ex} dV$). On a de plus : $P_{ex} = P$

$$\Rightarrow \delta W = -PdV = -\frac{nRT}{V} dV$$

Soit, après intégration¹⁶ : $W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

\Rightarrow Au cours d'une transformation **isotherme réversible** d'un gaz parfait, on a : $W = -Q = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

¹⁶ Car $T = Cste$

Complément de cours : Machines thermiques.

Les machines thermiques sont des objets faisant partie de notre quotidien. On peut citer par exemple les réfrigérateurs, les pompes à chaleur, les climatiseurs, les moteurs à essence, à gazole, les centrales thermiques, les centrales nucléaires ... A travers tous ces exemples, on voit que l'intérêt d'une machines thermiques est dans la conversion d'énergie. En effet, dans le cas d'un réfrigérateur, le travail apporté par le moteur sert à prélever de la chaleur à l'intérieur du frigo.

Pour permettre un fonctionnement continu en régime permanent, une machine thermique doit effectuer des cycles : Un fluide (S), circule entre les différents organes de la machine et effectue des cycles de transformations au cours desquels il permet des échanges énergétiques entre la machine et le milieu extérieur. Notons enfin que l'on distingue les machines de type moteur : le fluide fournit du travail au cours d'un cycle et les machines de type récepteur : le fluide reçoit du travail au cours d'un cycle.

8 Inégalités de Clausius - Enoncé historique du second principe.

8.1 Inégalités de Clausius.

Dans le chapitre sur le second principe de la thermodynamique nous avons étudié plusieurs exemples de bilans d'entropies et notamment le cas du contact thermique : 2 corps en contact thermique et un corps en contact thermique avec un thermostat. Les inégalités de Clausius, en exprimant la variation d'entropie d'un corps mis en contact avec plusieurs sources, sont une généralisation de ces résultats.

8.1.1 Système mis en contact avec une source.

Soit un système (S) mis en contact avec une source idéale (S') à la température T_0 . Au cours de la transformation, le système (S) reçoit un transfert thermique Q , voit son énergie interne varier de ΔU ainsi que son entropie de ΔS . La source (S') recevant un transfert thermique Q' , voit son énergie interne varier de $\Delta U'$ et son entropie de $\Delta S'$. L'ensemble système (S) et source (S') constitue un système isolé appelé univers.

Notons tout d'abord que la variation d'entropie de l'univers est, d'après le second principe de la thermodynamique, positive :

$$\Delta S_{univers} = \Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (1.1)$$

Pour une transformation élémentaire, la variation d'entropie de la source est :

$$dS' = \frac{\delta Q'}{T_{ext}} = \frac{\delta Q'}{T_0}$$

D'où :

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T_0} \quad (1.2)$$

D'après le premier principe de la thermodynamique, la variation d'énergie interne de l'univers est nulle :

$$\Delta U_{univers} = \Delta U + \Delta U' = 0$$

Où :

$$\Delta U = Q \text{ et } \Delta U' = Q'$$

D'où : $Q+Q'=0$

D'après l'équation (1.2), on a donc :

$$\Delta S' = \frac{-Q}{T_o}$$

Enfin, à partir de l'équation (1.1) on obtient :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_o}$$

Notons que cette inégalité se transforme en égalité si la transformation est réversible.

8.1.2 Système mis en contact avec N sources.

Soit un système (S) mis en contact avec N sources idéales, chaque source (S_i) étant à la température T_i. Au cours de la transformation, le système (S) reçoit un transfert thermique Q, voit son énergie interne varier de ΔU ainsi que son entropie de ΔS. La source (S_i) recevant un transfert thermique Q_i' , voit son énergie interne varier de ΔU_i' et son entropie de ΔS_i'. Notons que le transfert thermique reçu par (S) lors de sa mise en contact avec la source (S_i) est Q_i=-Q_i' . L'ensemble système (S) et sources constitue un système isolé appelé univers.

Notons tout d'abord que la variation d'entropie de l'univers est, d'après le second principe de la thermodynamique, positive :

$$\Delta S_{univers} = \Delta S + \sum_{i=1}^N \Delta S_i \geq 0 \quad (1.3)$$

Pour une transformation élémentaire, la variation d'entropie de la source (S_i) est :

$$dS_i' = \frac{\delta Q_i'}{T_{ext}} = \frac{\delta Q_i'}{T_i}$$

D'où :

$$\Delta S_i' = \frac{Q_i'}{T_i} = \frac{-Q_i}{T_i}$$

Enfin, à partir de l'équation (1.3) on obtient :

$$\Delta S \geq \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \quad (1.4)$$

Notons que cette inégalité se transforme en égalité si la transformation est réversible.

Dans les machines thermiques, le système étudié effectue des cycles de transformations. Ainsi, ΔS = 0. L'inégalité (1.4) devient :

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1.5)$$

Cette inégalité constitue l'inégalité de Clausius pour un système (S) mis en contact avec N sources idéales au cours d'un cycle de transformation. Elle se transforme en une égalité si les cycles de transformations sont réversibles.

8.1.3 Généralisation.

Le système (S) peut échanger au cours du cycle des transferts thermiques avec des sources dont les températures varient (sources non idéales). En supposant que la température de chaque source peut varier continûment, on peut établir une inégalité de Clausius en généralisant les résultats précédents. Pour le système (S), au cours d'une transformation quelconque, on a :

$$\Delta S = S_r + S_p$$

Et ainsi :

$$\Delta S \geq S_r$$

Or, S_r est l'entropie reçue au cours de la transformation qui mène le système (S) d'un état initial (EI) à un état final (EF), au cours de laquelle les transferts thermiques élémentaires δQ se font successivement avec des sources à des températures $T_{\text{source}} = T_{\Sigma} = T_{\text{ext}}$. D'où :

$$S_r = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\Sigma}}$$

Et donc :

$$\Delta S \geq \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\Sigma}} \quad (1.6)$$

Dans le cas d'un cycle de transformation, on obtient, à partir de l'inégalité (1.6), l'inégalité de Clausius généralisée :

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{\Sigma}} \leq 0$$

Dans le cas de transformations réversibles, ces inégalités deviennent des égalités.

8.2 Enoncé de Clausius du second principe.

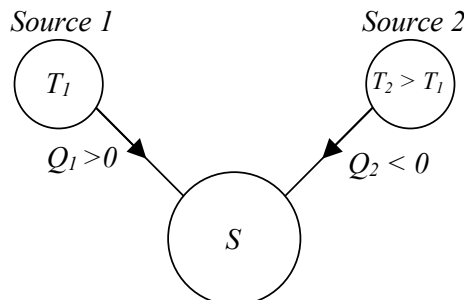
8.2.1 Enoncé.

1. **La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid vers un corps chaud.**
2. **Il est impossible de construire une machine thermique qui, opérant suivant un cycle de transformations, n'ait d'autre effet que d'effectuer un transfert thermique positif d'un corps froid vers un corps chaud.**

8.2.2 Interprétation.

Etudions le deuxième énoncé.

Il s'agit ici d'un cycle de transformations subi par un système mis en contact avec deux sources thermiques : on parle de cycle ditherme ou de machine thermique ditherme.



Exemple de machine thermique ne fonctionnant pas

Le premier principe de la thermodynamique donne :

$$\Delta U = Q_1 + Q_2 = 0$$

Les inégalités de Clausius, d'après (1.5), donnent :

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

D'où :

$$Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leq 0$$

Or, d'après l'énoncé, on a $Q_1 > 0$ et $T_2 > T_1$. Ainsi, l'inégalité obtenue ci-dessus est impossible.

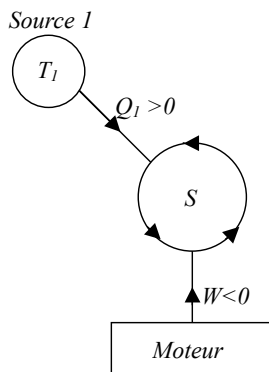
8.3 Enoncé de Kelvin du second principe.

8.3.1 Enoncé.

1. **Un système en contact avec une seule source ne peut, au cours d'un cycle de transformations, que recevoir du travail et fournir de la chaleur.**
- 2.. **Il est impossible de construire une machine thermique qui, opérant suivant un cycle des transformations, n'ait produit d'autre effet que d'effectuer un transfert thermique positif d'une source de chaleur unique et la production d'un travail positif.**

8.3.2 Interprétation

Etudions le deuxième énoncé.



Exemple de machine thermique ne fonctionnant pas.

Le premier principe donne :

$$\Delta U = W + Q_1 = 0$$

Les inégalités de Clausius, d'après (1.5), donnent :

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq 0$$

D'où :

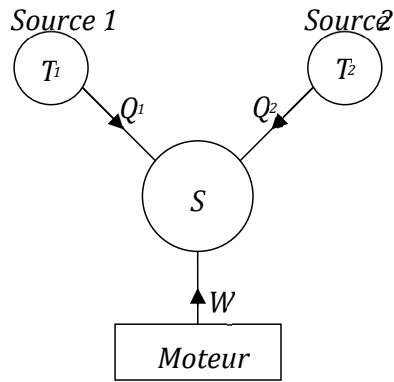
$$Q_1 \leq 0$$

Or, d'après l'énoncé, on a $Q_1 > 0$. Ainsi, l'inégalité obtenue ci-dessus est impossible (on exclut le cas où $Q_1 = 0$)

9 Machines thermiques dithermes.

9.1 Principe des machines thermiques dithermes - Diagramme de Raveau

Soit un système (S) effectuant un cycle de transformations au cours duquel il est en contact avec deux sources thermiques. Sachant que $T_1 < T_2$, la source 1 est appelée source froide et la source 2 est appelée source chaude :



Machine thermique ditherme

Le premier principe donne : $W + Q_1 + Q_2 = 0$ (1.7)

Les inégalités de Clausius, d'après (1.5), donnent :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (1.8)$$

La figure ci-dessous représente le diagramme (Q_1, Q_2) sachant que $T_1 < T_2$. La droite $Q_1 + Q_2 = 0$ correspond à un travail $W = 0$ alors que la droite $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ correspond à une transformation réversible.

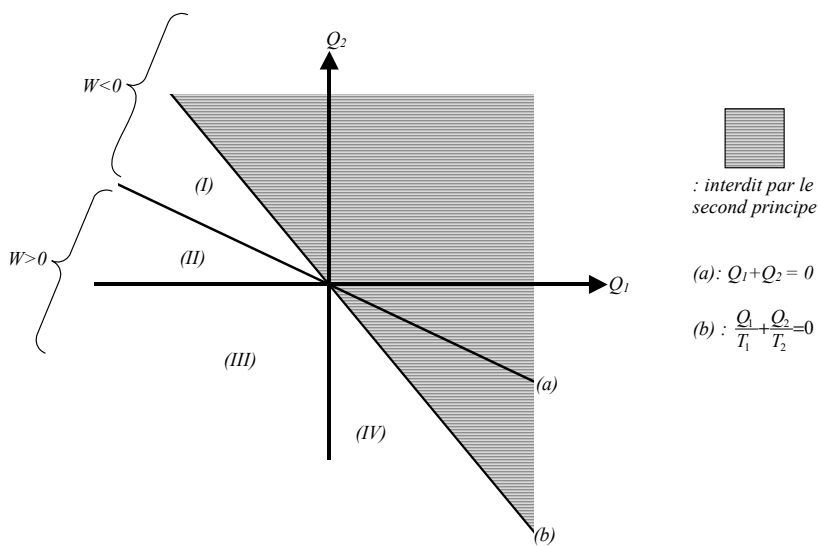


Diagramme de Raveau

Analysons les différents domaines correspondant à des machines thermiques dithermes possibles.

9.2 Etude des différentes machines thermiques possibles.

1. Le domaine (I) correspond à une machine thermique ditherme telle que : $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$ et $W < 0$. Le système (S), au cours du cycle, en recevant de la chaleur de la source chaude, fournit du travail à l'extérieur : Il s'agit d'une machine thermique de type moteur. Notons que, pour que la machine fonctionne, il faut obligatoirement que (S) cède de la chaleur à la source froide.
2. Le domaine (II) correspond à une machine thermique ditherme telle que : $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$ et $W > 0$. Toute l'énergie reçue par le système (S) au cours du cycle est entièrement cédée à la source froide sous forme de chaleur. Or, si l'on mettait la source chaude au contact de la source froide, le transfert de Q_2 vers Q_1 se ferait spontanément. De plus la transformation d'un travail -énergie récupérable en chaleur n'est d'aucun intérêt. Cette machine thermique n'est donc d'aucune utilité.
3. Le domaine (III) correspond à une machine thermique ditherme telle que : $Q_1 < 0$, $Q_2 < 0$ et $W > 0$. L'énergie effectivement reçue par (S) au cours du cycle est uniquement du travail. Cette énergie est ensuite entièrement cédée aux deux sources sous forme de chaleur. Cette machine, ne servant qu'à transformer du travail en chaleur, n'apporte donc aucun intérêt.
4. Le domaine (IV) correspond à une machine thermique ditherme telle que : $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$ et $W > 0$. Le système (S), au cours du cycle, en recevant du travail du moteur, peut recevoir de la chaleur de la source froide : Il s'agit d'une machine thermique de type machine frigorifique. Notons que, pour que la machine fonctionne, il faut obligatoirement que (S) cède de la chaleur à la source chaude.

9.3 Cycle de Carnot - Théorème de Carnot.

9.3.1 Définition

Par définition, un cycle de Carnot est un cycle réversible comprenant deux transformations adiabatiques et deux transformations isothermes. Ainsi, un cycle de Carnot correspond à un cycle réversible d'une machine thermique ditherme.

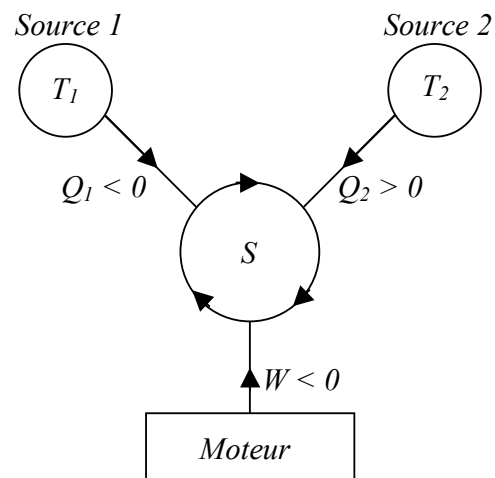
9.3.2 Description des différents cycles de Carnot.

Cycle de Carnot moteur.

On considère une machine thermique ditherme fonctionnant entre deux sources : la source 1 à la température T_1 appelée source froide et la source 2 à la température $T_2 > T_1$ appelée source chaude. Les équations issues du premier et du second principe sont les équations (1.7) et (1.8) :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

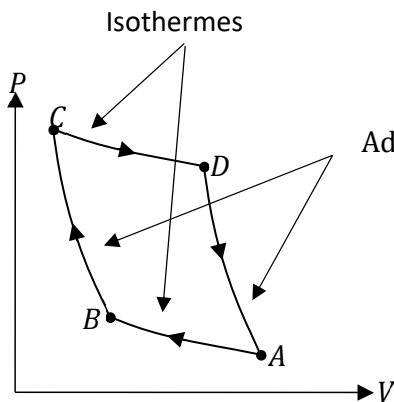
avec $W < 0$, $Q_1 < 0$ et $Q_2 > 0$



Machine thermique ditherme de type moteur

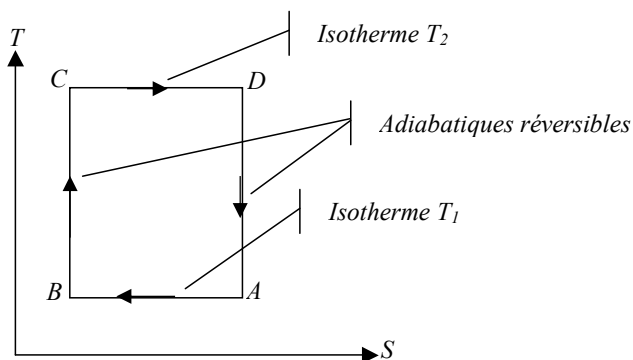
Notons que, dans le cas d'un cycle de Carnot l'inégalité (1.8) devient une égalité.

Les diagrammes (P,V) et (T,S) associés sont représentés sur les figures ci-dessous . Notons que $W = -Q = -(Q_1 + Q_2)$ ainsi les aires des cycles sont égales.



$$W = - \oint_{\text{cycle}} P dV < 0$$

= -Aire du cycle dans le diagramme (P,V)



$$Q = \oint_{\text{cycle}} T.dS$$

= aire du cycle dans le diagramme (T,S)

$Q > 0$

Cycle de Carnot inversé.

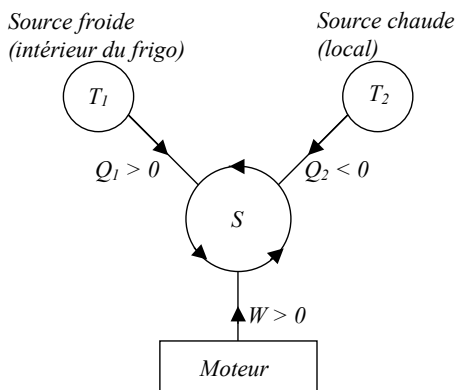
On considère une machine thermique ditherme fonctionnant entre deux sources : la source 1 à la température T_1 appelée source froide et la source 2 à la température $T_2 > T_1$ appelée source chaude. Les équations issues du premier et du second principe sont les équations (1.7) et (1.8) :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

avec $W > 0$, $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$.

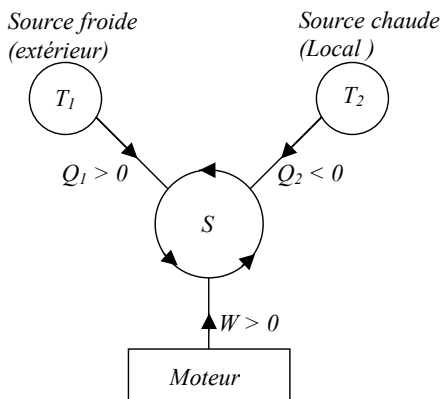
On distingue alors deux types de machines frigorifiques : les machines de type réfrigérateur et les machines de type pompe à chaleur.

1. Pour les machines de type réfrigérateur, la source froide est l'intérieur du frigo et la source chaude est le local où est le frigo.



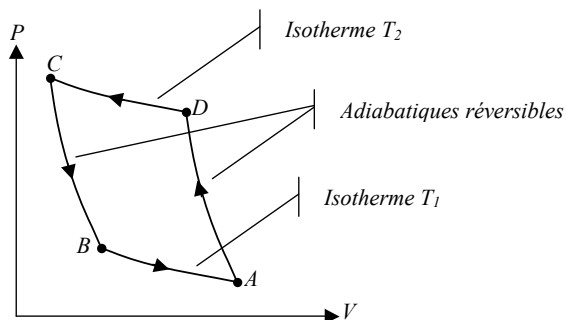
Machine frigorifique de type réfrigérateur

2. Pour les machines de type pompe à chaleur, la source chaude est le local à chauffer et la source froide est à l'extérieur du local.



Machine frigorifique de type pompe à chaleur.

Les diagrammes (P,V) et (T,S) associés sont représentés sur les figures ci-dessous .
Notons que $W = -Q = -(Q_1 + Q_2)$ ainsi les aires des cycles sont égales.

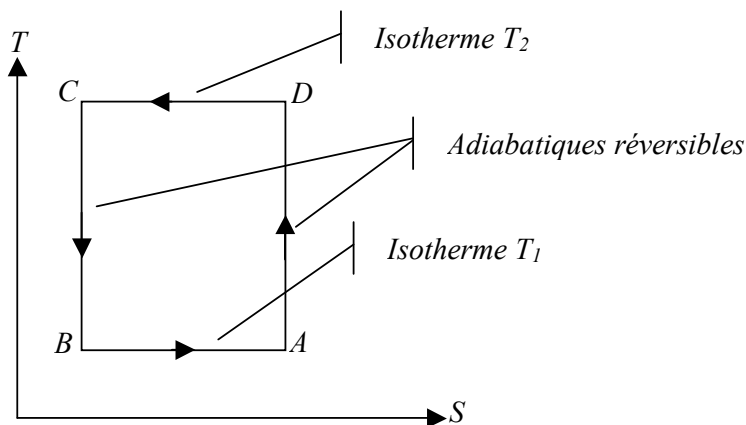


$$W = - \oint_{\text{cycle}} P.dV$$

= aire du cycle dans le diagramme (P,V)

$$W > 0$$

Diagramme (P,V) d'un cycle Carnot inversé.



$$Q = \oint_{\text{cycle}} T.dS$$

=- aire du cycle dans le diagramme (T,S)

$$Q < 0$$

Diagramme (T,S) d'un cycle Carnot moteur.

9.3.3 Théorème de Carnot. Rendement d'un cycle ditherme.

1. Les transformations cycliques dithermes réversibles fournissent le rendement maximal. Celui-ci ne dépend que des températures des deux sources et non de la nature du système qui évolue pendant ce cycle.
2. Le rendement d'une machine thermique ditherme réelle est inférieur au rendement d'un moteur réversible fonctionnant entre les deux mêmes sources.

Le premier point du théorème de Carnot s'applique donc au cycle de Carnot, alors que le second point concerne les machines thermiques dithermes irréversibles. Démonstrons le premier point dans le cas d'un cycle moteur puis dans le cas d'un cycle récepteur (machine frigorifique).

9.3.4 Rendement d'un cycle moteur ditherme.

Le but ici est d'obtenir du travail à partir de la chaleur reçue par le fluide lors du contact avec la source chaude.

Le rendement vaut ici : $r = \frac{|W|}{Q_2}$

D'après l'équation (1.7), r vaut donc :

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

et, d'après l'inégalité (1.8), r vérifie donc :

$$r \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Ainsi, le rendement d'un cycle de Carnot moteur vaut donc :

$$r_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Alors que le rendement d'un cycle ditherme irréversible vérifie :

$$r \leq r_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Notons que pour un cycle réversible, il faut augmenter l'écart entre les deux températures pour augmenter le rendement et pour un cycle irréversible, il faut tendre vers la réversibilité pour augmenter le rendement.

Ordre de grandeur : Pour un moteur à essence, le cycle de Carnot correspondant fonctionne entre les deux températures : $T_1=350\text{K}$ et $T_2=2000\text{K}$ d'où $r=0,83$. Pour une centrale nucléaire, le cycle de Carnot correspondant fonctionne entre les deux températures $T_1=300\text{K}$ et $T_2=1000\text{K}$ d'où $r=0,70$.

9.3.5 Efficacité d'une machine frigorifique ditherme.

1. Pour les **machines de type réfrigérateur**, le but est de prélever de la chaleur à la source froide. L'efficacité vaut alors ici :

$$\eta = Q_1/W$$

En combinant l'équation (1.7) et l'inégalité (1.8), η vérifie donc :

$$\eta \leq \eta_{rev} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Ainsi, le rendement d'un cycle de Carnot correspondant vaut donc :

$$\eta_{rev} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Alors que le rendement d'un cycle ditherme irréversible vérifie :

$$\eta \leq \eta_{rev}$$

Ordre de grandeur : En prenant $T_1=6^\circ\text{C}$ et $T_2=20^\circ\text{C}$, on obtient $\eta_{rev}=18,5$

2. Pour les **machines de type pompe à chaleur** le but est de fournir de la chaleur à la source chaude. L'efficacité vaut alors ici :

$$\eta = |Q_2|/W$$

En combinant l'équation (1.7) et l'inégalité (1.8), η vérifie donc :

$$\eta \leq \eta_{rev} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Ainsi, le rendement d'un cycle de Carnot correspondant vaut donc :

$$\eta_{rev} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Alors que le rendement d'un cycle ditherme irréversible vérifie :

$$\eta \leq \eta_{rev}$$

Ordre de grandeur : En prenant $T_1=0^\circ\text{C}$ et $T_2=20^\circ\text{C}$, on obtient $\eta_{\text{rev}}=14,7$

9.3.6 Efficacité d'une machine thermique.

Les machines thermiques réelles ne fonctionnent pas suivant le cycle de Carnot : non seulement le cycle décrit n'est pas réversible, mais la température du fluide lors de la mise en contact avec les sources n'est pas constante. De façon générale, on définit l'efficacité d'une machine thermique de la manière suivante :

η =Energie récupérée lors d'un cycle/Energie qu'il a fallu fournir

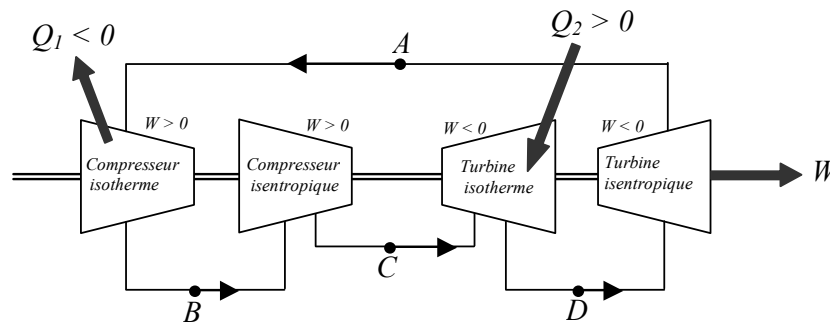
L'efficacité de ces machines peut être estimée en comparant les cycles réels avec les cycles de Carnot :

1. Pour les machines thermiques de type moteur, le cycle de Carnot associé est le cycle fonctionnant entre les températures extrêmes du cycle réel.
2. Pour les machines thermiques de type machine frigorifique le cycle de Carnot associé est le cycle ayant pour températures : La température la plus élevée lors du contact du fluide avec la source froide (T_1) et la température la plus basse lors du contact avec la source chaude (T_2).

10 Moteurs.

10.1 Cycle de Carnot moteur à gaz.

Le système (S) décrivant le cycle est un gaz, ce qui signifie notamment que (S) reste, au cours du cycle, toujours sous la même phase. Notons qu'il s'agit généralement d'air. La figure ci-dessous représente le fonctionnement d'un tel moteur.



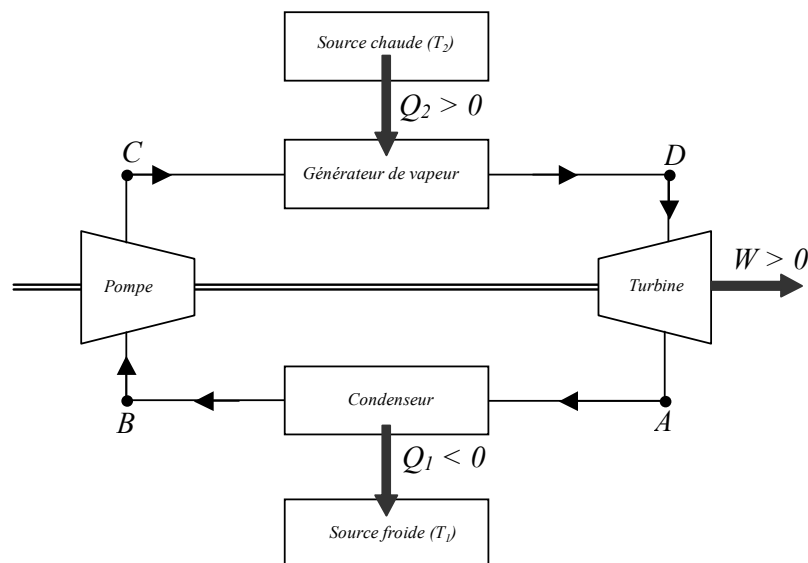
Cycle de Carnot moteur à gaz

En pratique, les moteurs à gaz ne suivent pas exactement le cycle de Carnot. On distingue :

1. Les moteurs à explosion : au cours du cycle on comprime un mélange d'air et de carburant puis, grâce à une étincelle, on provoque la combustion du mélange à volume constant. Ainsi, le contact avec la source chaude ne se fait pas à température constante mais à volume constant. Le cycle décrit est le cycle Beau de Rochas.
2. Les moteurs à allumage par compression : au cours du cycle, l'air seul est comprimé (BC) puis on injecte le carburant. Le mélange explose alors spontanément à pression constante. Ainsi, le contact avec la source chaude ne se fait pas à température constante. Le cycle décrit est le cycle Otto.

10.2 Cycle de Carnot moteur à vapeur.

Le système (S) décrivant le cycle est un fluide pouvant se présenter sous les deux phases gazeuse ou liquide. Notons qu'il s'agit généralement d'eau. Dans les diagrammes (P,V) et (T,S), le cycle décrit est en dessous de la courbe de saturation. La figure ci-dessous représente le fonctionnement d'un tel moteur.



Cycle de Carnot moteur à vapeur

En pratique, les machines à vapeur ne fonctionnent pas exactement suivant un cycle de Carnot. On distingue, en fonction du combustible utilisé pour produire la source chaude :

1. Les machines à vapeur classiques fonctionnant avec du fuel, du charbon, du gaz.
2. Les centrales nucléaires où la chaleur Q_2 provient de la réaction de fission de noyaux radioactifs (Uranium).

11 Machines frigorifiques réelles.

11.1 Cycle monophasé - Cycle Brayton.

Les machines frigorifiques en phase uniquement gazeuse fonctionnent généralement à l'air. Elles équipent les cabines d'avion à climatiser ainsi que les grosses installations qui nécessitent de grandes quantités de fluide caloporteur. Le cycle décrit par l'air est un cycle de Brayton inversé constitué de 2 adiabatiques réversibles et de deux isobares.

11.2 Cycle diphasé - Cycle de Hirn.

Les machines thermiques à cycle inversé comportant un fluide condensable sont le plus souvent utilisées dans la zone de température $- 50^{\circ}\text{C}$ à 100°C . La production de froid est obtenue par l'évaporation d'un fluide frigorigène sans un échangeur de chaleur (l'évaporateur) : cette évaporation est un phénomène endothermique qui extrait des calories à la source froide (eau, air...) dont la température s'abaisse. Les

fluides les plus couramment utilisés sont dichlorométhane ou fréon (CCl_2F_2), l'ammoniac, et le dioxyde de carbone. Le cycle suivi par le fluide n'est pas un cycle de Carnot mais pratiquement un cycle de Hirn inversé

11.3 Machines à absorption.

Dans une machine thermique diphasée le compresseur fournit un travail d'autant plus important que le titre de la vapeur est élevé. En effet, en raison de sa faible compressibilité, le travail de compression que l'on fournit à un liquide est négligeable.

L'idée est donc de faire absorber le gaz issu de l'évaporateur dans une chambre d'absorption contenant une solution de ce fluide avant de la comprimer. Une fois la compression effectuée, on sépare alors le gaz du liquide dans une chambre de séparation et on l'envoie alors dans le condenseur. On arrive ainsi au même résultat que pour une machine avec compresseur mais avec un travail de compression négligeable.

Table des matières

1	Premier principe de la thermodynamique.....	2
1.1	Énoncé.....	2
1.2	Énergie interne.....	2
1.2.1	Approche macroscopique.....	2
1.2.2	Approche qualitative (ou contenu physique).....	3
1.2.3	Approche microscopique.....	3
1.2.4	Expressions de l'énergie interne.....	4
2	Échanges d'énergie.....	4
2.1	Travail.....	4
2.1.1	Définition.....	4
2.1.2	Pression extérieure.....	5
2.1.3	Travail des forces de pression.....	6
2.2	Transfert thermique.....	9
2.2.1	Définition.....	9
2.2.2	Transformation adiabatique.....	9
3	Bilans d'énergie.....	11
3.1	Expression du premier principe en termes de bilan d'énergie.....	11
3.1.1	Cas général.....	11
3.1.2	Cas usuel.....	11
3.2	U est une fonction d'état.....	11
3.2.1	Cas d'une transformation finie.....	11
3.2.2	Cas d'une transformation élémentaire.....	12
4	Second principe de la thermodynamique.....	12
4.1	Énoncé.....	12
4.2	Conséquences.....	13
4.2.1	Évolution d'un système isolé.....	13
4.2.2	Transformation réversible d'un système.....	13
4.2.3	Identités thermodynamiques.....	13
4.2.4	Sources d'irréversibilité.....	14
4.2.5	État stationnaire – État d'équilibre.....	15
4.3	Expressions de l'entropie pour quelques systèmes simples.....	15
4.3.1	Entropie d'un gaz parfait.....	15
4.3.2	Entropie d'une phase condensée.....	16
4.3.3	Entropie d'une source thermique idéale.....	16
5	Étude de quelques transformations.....	16

5.1	Transformation cyclique – Principe d'équivalence.	16
5.2	Transformation isochore.....	17
5.2.1	Définition :.....	17
5.2.2	Travail des forces de pression.....	17
5.2.3	Variations de l'énergie interne et d'entropie lors d'une transformation isochore.	17
5.2.4	Exemples.....	18
5.3	Transformation monobare- Enthalpie.	18
5.3.1	Transformation monobare	18
5.3.2	Fonction enthalpie.....	18
5.3.3	Fonction enthalpie pour les gaz parfaits.	20
5.3.4	Fonction enthalpie pour les phases condensées.....	20
6	Calorimétrie.....	21
6.1	Principe.....	21
6.2	Méthodes de mesures.....	21
6.2.1	Méthode des mélanges	21
6.2.2	Méthode du chauffage électrique.....	21
6.3	Relation de la calorimétrie.	22
7	Applications.....	23
7.1	Détentes.....	23
7.1.1	Détente de Joule-Gay-Lussac.....	23
7.1.2	Détente de Joule-Thomson.	25
7.2	Transformation adiabatique d'un gaz parfait	25
7.2.1	Transformation adiabatique quelconque d'un gaz parfait.....	25
7.2.2	Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait – Lois de Laplace.....	26
7.3	Transformation isotherme/monotherme d'un gaz parfait	27
7.3.1	Transformation monotherme.....	27
7.3.2	Transformation isotherme réversible.....	27
8	Inégalités de Clausius - Enoncé historique du second principe.....	28
8.1	Inégalités de Clausius.....	28
8.1.1	Système mis en contact avec une source.	28
8.1.2	Système mis en contact avec N sources.....	29
8.1.3	Généralisation.....	30
8.2	Enoncé de Clausius du second principe.....	30
8.2.1	Enoncé.....	30
8.2.2	Interprétation.....	30
8.3	Enoncé de Kelvin du second principe.....	31

8.3.1	Enoncé.....	31
8.3.2	Interprétation	31
9	Machines thermiques dithermes.....	32
9.1	Principe des machines thermiques dithermes - Diagramme de Raveau.....	32
9.2	Etude des différentes machines thermiques possibles.....	33
9.3	Cycle de Carnot - Théorème de Carnot.....	33
9.3.1	Définition.....	33
9.3.2	Description des différents cycles de Carnot.	33
9.3.3	Théorème de Carnot. Rendement d'un cycle ditherme.	36
9.3.4	Rendement d'un cycle moteur ditherme.....	36
9.3.5	Efficacité d'une machine frigorifique ditherme.....	37
9.3.6	Efficacité d'une machine thermique.	38
10	Moteurs.....	38
10.1	Cycle de Carnot moteur à gaz.....	38
10.2	Cycle de Carnot moteur à vapeur.	39
11	Machines frigorifiques réelles.....	39
11.1	Cycle monophasé - Cycle Brayton.	39
11.2	Cycle diphasé - Cycle de Hirn.....	39
11.3	Machines à absorption.	40