

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Département de Génie Electrique

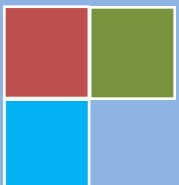
Polycopié de cours

Thermodynamique Appliquée

Niveau : Master 1
Filière : Electromécanique
Spécialité : Maintenance Industrielle

Dr. OUATAH née AOUDIA Kahina
Maitre de Conférences A
Département de Génie des Procédés

Année universitaire 2025/2026



Avant-propos

Le présent polycopié de cours de thermodynamique appliquée est destiné aux étudiants Master 1 de la filière Electromécanique, spécialité Maintenance Industrielle du département de Génie Électrique. Il a pour objectif de fournir aux étudiants les bases théoriques et pratiques nécessaires à la compréhension et à l'application des lois de la thermodynamique dans un contexte industriel.

Le contenu est structuré de manière progressive :

- Le chapitre 1 introduit la thermométrie, indispensable pour la mesure des températures.
- Le chapitre 2 aborde la dilatation des solides, des liquides et des gaz, en mettant en évidence l'influence de la température sur les dimensions des corps.
- Le chapitre 3 est consacré à la quantité de chaleur et à ses modes de transfert.
- Les chapitres 4, 5 et 6 ont été regroupés en un seul chapitre, intitulé *Chapitre 4*, qui présente les notions générales de la thermodynamique, le premier principe et les propriétés énergétiques des gaz parfaits, formant ainsi un ensemble cohérent et complémentaire.
- Le chapitre 5 expose le second principe de la thermodynamique, la notion d'entropie et les limites de conversion de l'énergie.
- Le chapitre 6 traite des propriétés des corps purs, en présentant leurs fonctions d'état, leurs transformations de phase ainsi que leurs diagrammes thermodynamiques caractéristiques.

Ce cours s'appuie sur une synthèse d'ouvrages de référence et de documents spécialisés, tout en respectant le programme officiel de la formation. Il est conçu pour être à la fois un support de cours et un outil de travail, en mettant l'accent sur l'acquisition des concepts fondamentaux et leur mise en pratique dans le domaine de la maintenance industrielle.

Semestre: 1
Unité d'enseignement: UEF 1.1.2
Matière 2: Thermodynamique Appliquée
VHS: 45h00 (Cours: 1h30, TD: 1h30)
Crédits: 4
Coefficient: 2

Objectifs de l'enseignement

Cette matière vise à fournir aux étudiants à l'étude des définitions utilisées en calorimétrie et à connaître les deux premiers principes de la thermodynamique pour les systèmes fermés

Connaissances préalables recommandées

En mathématiques : analyse, algèbre, systèmes linéaires, et résolutions des équations différentielles.

Contenu de la matière :

Chapitre 1 : Thermométrie	(1 semaine)
Chapitre 2 : Dilatation des solides, des liquides et des gaz	(2 semaines)
Chapitre 3 : Quantité de chaleur	(2 semaines)
Chapitre 4 : Notions générales sur la thermodynamique	(2 semaines)
Chapitre 5 : Le premier principe de thermodynamique	(2 semaines)
Chapitre 6 : Propriétés énergétiques de gaz parfaits	(2 semaines)
Chapitre 7 : Le second principe	(2 semaines)
Chapitre 8 : Propriétés des corps purs	(2 semaines)

Mode d'évaluation:

Contrôle continu: 40% ; Examen: 60 %.

Avant-propos

Table des matières

Chapitre I : Thermométrie

I.1 Température	1
I.2 Echelle de température	2
I.3 Thermomètre	4
I.3.1 Grandeurs thermométriques	4
I.3.2 Conditions d'utilisation d'une grandeur thermométrique	4
I.3.3 Phénomènes thermométriques	5
I.4 Relation thermométriques dans l'échelle Celsius	5
I.5 Mesures et repérages des températures.....	6
I.5.1 Thermomètres à dilatation des liquides	7
I.5.2 Thermomètres à dilatation des solides.....	7
I.5.3 Thermomètre à dilatation de gaz	8
I.5.4 Thermomètres électriques	8
I.5.5 Thermocouple	9
I.5.6 Pyromètres	9
Exercice d'application	10

Chapitre II : Dilatation des solides, des liquides et des gaz

II.1 Dilatation des solides	12
II.1.1 Dilatation linéaire.....	12
II.1.2 Dilatation volumique.....	15
II.2 Dilatation des liquides	17
II.2.1 Dilatation apparente	18
II.2.2 Dilatation absolue ou réelle	18
II.2.3 Coefficients de dilatation	18
II.2.4 Dilatation particulière de l'eau	19
II.3 Dilatation des gaz.....	20
II.3.1 Dilatation à pression constante	20

II.3.2 Dilatation à volume constant	22
II.3.3 Coefficients thermoélastiques.....	22
Exercice d'application	23
Chapitre III : Quantité de chaleur	
III.1 La chaleur (énergie thermique).....	25
III.2 Transfert thermique.....	25
III.3 Equilibre thermique	26
III.4 Mode de transfert thermique	27
III.5 Expression des quantités de chaleur	28
III.6 Chaleur de changement d'état d'une substance.....	30
III.7 Calorimétrie.....	31
III.8 Chaleur massique ou capacité calorifique massique.....	32
III.9 Capacité thermique et valeur en eau d'un corps.....	32
Exercice d'application	33
Chapitre IV : Notions générales et premier principe de la thermodynamique : Applications aux gaz parfaits	
IV.1 Les deux principes fondamentaux de la thermodynamique classique.....	36
IV.1.1 Premier principe.....	36
IV.1.2 Second principe.....	36
IV.2 Notions et définitions fondamentales en thermodynamique.....	36
IV.2.1 Système et milieu extérieur.....	36
IV.2.2 Equilibre thermodynamique.....	37
IV.2.3 État d'un système et variables d'état.....	38
IV.2.4 Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur.....	39
IV.2.5 Diagramme de Clapeyron	39
IV.2.6 Transformation d'un système.....	40
IV.3 Energie, travail et chaleur	42
IV.3.1 Travail des forces de pression (W).....	42
IV.3.2 Chaleur échangée par un système	44

IV.4 Premier principe de la thermodynamique.....	46
IV.4.1 Enoncé du premier principe	46
IV.4.2 Fonction enthalpie (H).....	49
IV.5 Gaz parfaits : propriétés énergétiques et applications	50
IV.5.1 Équations et lois essentielles des gaz parfaits.....	50
IV.5.2 Applications aux transformations réversibles d'un gaz parfait.....	56
Application: Cycle de CARNOT.....	60

Chapitre V : Le second principe de la thermodynamique

V.1 Enoncés du second principe	61
V.1.1 Exemples de calcul de la variation d'entropie	64
V.1.2 Diagramme entropique.....	66
V.2 Variations d'entropie d'un gaz parfait selon le type de transformation	67
V.2.1 Transformation réversible isochore	67
V.2.2 Transformation réversible isobare	68
V.2.3 Transformation réversible isotherme	68
V.2.4 Transformation réversible adiabatique	68
V.2.5 Variation de l'entropie lors d'un changement d'état	68
V.2.6 Expressions de l'entropie d'un gaz parfait en fonction des différentes variables d'état : (T,V), (T,P) et (V,P)	68
V.2.7 Détermination de l'entropie créée	69
V.3 Application du second principe aux machines thermiques	71
V.3.1 Notion de machine thermique	71
V.3.2 Cycles thermodynamiques	73
Exercice d'application	79

Chapitre VI : Propriétés des corps purs

VI.1 Surface des phases d'un corps pur.....	82
VI.2 Point critique (PC)	83
VI.3 Point triple (PIII ou PT)	84
VI.4 Pression de vapeur saturante	84

VI.5 Comportement des systèmes	86
VI.5.1 Courbes de refroidissement isobare	86
VI.5.2 Diagramme (P,T).....	88
VI.5.3 Diagramme de Clapeyron (P,V).....	90
VI.5.3.1 Isothermes d'Andrews	91
VI.5.3.2 Règle des moments	93
VI.5.4 Diagramme entropique (T, S)	94
VI.6 Fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases	95
Exercice d'application	96
Références Bibliographiques	99

Chapitre I

Thermométrie

La thermométrie est la branche de la physique qui se consacre à la mesure de la température, un paramètre clé pour comprendre l'état thermique d'un système. La température reflète l'énergie cinétique moyenne des particules dans un objet ou une substance, et elle influence de nombreux phénomènes physiques, tels que les changements d'état et les réactions chimiques.

Elle trouve son origine dans la conception des premiers thermomètres au début du XVII^{ème} siècle. Galilée est l'un des pionniers, inventant un thermoscope rudimentaire. Par la suite, des chercheurs tels que Fahrenheit, Celsius et Kelvin ont perfectionné la mesure de la température en concevant diverses échelles thermométriques.

Fahrenheit (1714) a conçu une échelle où l'eau gèle à 32 °F et bout à 212 °F.

Celsius (1742) a établi une échelle où l'eau gèle à 0 °C et bout à 100 °C.

Kelvin (1848) a défini une échelle absolue, basée sur le zéro absolu, la plus basse température théoriquement possible (−273,15 °C ou 0 K).

Mesurer la température est essentiel dans diverses disciplines, allant de la médecine (les thermomètres permettent de diagnostiquer la fièvre) à l'industrie (des capteurs de température sont intégrés dans les machines pour éviter les surchauffes), en passant par la météorologie et la recherche scientifique (ils servent à réguler les températures au cours des réactions chimiques ou des tests physiques). Depuis l'émergence des premiers dispositifs de mesure thermique au XVII^{ème} siècle, une multitude d'instruments de mesure thermique ont vu le jour, chacun basé sur des principes physiques précis comme la dilatation thermique, la résistance électrique ou le rayonnement infrarouge.

La thermométrie est une discipline incontournable pour la mesure précise de la température, un critère crucial pour appréhender et contrôler les processus physiques et chimiques. Elle progresse en permanence grâce à la mise en place de matériaux et de technologies innovants, proposant des mesures de plus en plus fiables et rapides.

I.1 Température

La notion de température est d'abord une notion subjective. Par le sens du toucher, nous constatons que certains corps sont plus ou moins chauds, c'est-à-dire que leur température est plus ou moins

élevée. Pour chauffer un corps matériel, nous savons tous qu'il faut lui fournir de la chaleur. Les notions de température et de chaleur ne sont pas synonymes, comme pourrait le laisser entendre certaines expressions courantes comme « il fait chaud » ou « quelle chaleur ! ». En fait, la chaleur d'un corps matériel s'interprète comme étant la somme des énergies d'agitation désordonnée des molécules (ou atomes) qui le composent. La température, elle, mesure le niveau d'agitation : plus l'agitation moléculaire croît, plus la température est élevée. La température est donc une grandeur physique qui caractérise l'état d'échauffement d'un corps. On la note traditionnellement par la lettre majuscule T.

Un système dont la température est la même en tout point est dit en équilibre thermique. Si deux systèmes mis en présence n'échangent pas de la chaleur, on dit qu'ils sont en équilibre, c.-à-d. qu'ils sont à la même température. S'ils échangent de la chaleur, ils ne sont pas en équilibre : leur température est différente.

I.2 Echelle de température

La température joue un rôle important dans les concepts fondamentaux de l'ingénierie et de la physique. La température est une façon scientifique d'exprimer le degré de chaleur ou de froideur d'un corps. Cependant, la compréhension des échelles de température, le principal point de référence pour mesurer la température, fait partie intégrante de tout projet d'ingénierie et de science et de leur utilisation dans la thermodynamique technique.

Une échelle de température est un système normalisé utilisé pour mesurer le degré de chaleur ou de froid d'un objet. Elle comprend des points fixes, comme les points de congélation et d'ébullition de l'eau, afin de fournir un étalonnage précis.

Pour fixer une échelle de température normalisée sur un thermomètre, on choisit des points fixes, comme les points de congélation et d'ébullition de l'eau, afin de fournir un étalonnage précis. Ces deux températures constituent les points fixes supérieurs et inférieurs. L'intervalle entre ces deux points fixes est divisé en un nombre de parties égales appelé degré.

a) Echelle centigrade ou Celsius ($^{\circ}\text{C}$)

(Inventée par le physicien suédois Anders Celsius en 1742)

On adopte les valeurs

- $T = 0$ lorsque le thermomètre est placé dans la glace fondante sous la pression atmosphérique ambiante.

- $T = 100$ lorsque le thermomètre est placé dans l'eau bouillante sous la pression atmosphérique ambiante.
 $[T] = ^\circ\text{C}$ (degré Celsius ou centigrade)

b) Echelle Fahrenheit ($^\circ\text{F}$ degré Fahrenheit)

(Proposée par le physicien allemand Daniel Gabriel Fahrenheit en 1724 $^\circ\text{F}$)

La température de la glace fondante correspond à 32 $^\circ\text{F}$, celle de l'eau bouillante à 212 $^\circ\text{F}$.

$$[T_{^\circ\text{F}}] = \frac{9}{5}T(^{\circ}\text{C}) + 32 = 1,8 T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

c) Echelle absolue ou kelvin (K)

L'expérience a montré qu'il y a une limite à la notion du froid. L'échelle Kelvin commence au zéro absolu, la température théoriquement la plus basse possible où toute activité moléculaire s'arrête. 0 $^\circ\text{C}$ est équivalent à 273,15 K et 0 $^\circ\text{F}$ est équivalent à 255,37 K.

$$T (^{\circ}\text{K}) = T (^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Point de fusion de la glace 273,15 K ou 0 $^\circ\text{C}$.

Point d'ébullition de l'eau 373,15 K ou 100 $^\circ\text{C}$.

L'échelle Kelvin, contrairement aux échelles Celsius et Fahrenheit, n'utilise pas le terme "degré". Elle utilise simplement l'unité "Kelvin", abrégée en K. Il s'agit d'une échelle de température absolue qui est directement liée à l'énergie d'un système.

Les échelles Kelvin et Celsius sont largement utilisées en science et en ingénierie en raison de leur fondement logique dans les phénomènes physiques. Cependant, Les échelles de température absolue sont essentielles dans le domaine de la thermodynamique. Ces échelles, telles que Kelvin partent du zéro absolu et fournissent une base pour les calculs impliquant la chaleur, le travail et l'énergie.

Exemple :

- Si la température est de 20 $^\circ\text{C}$, elle est approximativement de 68 $^\circ\text{F}$ sur l'échelle de Fahrenheit, et de 293,15 K sur l'échelle de Kelvin. Cet exemple permet d'illustrer la relation entre les trois échelles.

- Si un ingénieur concevait un moteur pour fonctionner à des températures de $-40\text{ }^{\circ}\text{F}$, il serait utile de savoir que cela équivaut à $233,15\text{ K}$ dans l'échelle de Kelvin.

I.3 Thermomètre

Un thermomètre est un appareil destiné à mesurer et à afficher la valeur de la température notamment au moyen de la dilatation ou de la contraction d'une substance (généralement liquide ou gazeuse) dans un tube gradué. Pour cela, nous le mettons en équilibre avec les corps dont nous voulons connaître la température.

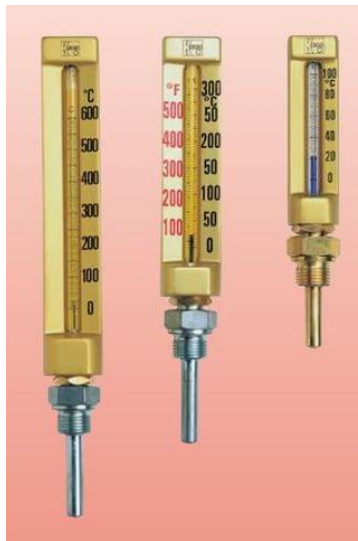


Figure I.1 : Thermomètres à liquide

Une des propriétés physiques G (facilement mesurable) du thermomètre est liée à la température T par la relation $G = f(T)$, G est la grandeur thermométrique et $G = f(T)$ est l'équation thermométrique.

I.3.1 Grandeurs thermométriques

Ce sont les variations d'une grandeur physique en fonction de la température qui permettent l'usage des thermomètres. De telles grandeurs s'appellent des grandeurs thermométriques.

Exemple : Longueur d'une tige, Volume d'un liquide, Résistance électrique d'un fil...

I.3.2 Conditions d'utilisation d'une grandeur thermométrique

Une grandeur physique Y ne peut pas être exploitable pour la mesure de température pour les raisons suivantes :

- Si la température varie sans que Y varie donc le phénomène n'est pas sensible (Voir la figure I.2 entre 0 et 20 °C).
- L'existence des valeurs de Y de cette grandeur aux quelles correspondent deux valeurs de la température (relation non univoque). A une valeur de Y de cette grandeur ne doit correspondre qu'une valeur de la température (relation univoque) (Y= 20 figure I.2).
- Le phénomène n'est pas fidèle c'est à dire lorsque n mesures à même température donnent des résultats non identiques (T = 25 °C, T = 42 °C et T = 100 °C figure I.2).

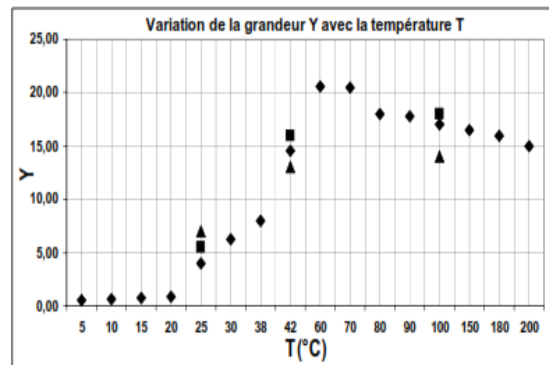


Figure I.2 : Exemple de variation de Y avec la température

I.3.3 Phénomènes thermométriques

Les variations de température d'un corps sont repérables grâce à des thermomètres exploitant des phénomènes physiques variés :

- thermomètres à liquides (alcool, mercure) : phénomène de dilatation des liquides ;
- thermomètres à résistance métallique (platine) : variation de la résistivité des métaux ;
- thermocouples : deux jonctions de deux conducteurs différents portées à des températures différentes donnent naissance à une différence de potentiel ;
- thermomètres à gaz : dilatation des gaz à pression constante.

I.4 Relation thermométriques dans l'échelle Celsius

L'échelle Celsius est une échelle affine à deux points fixes : $T_0 = 0^\circ\text{C}$ (glace fondante) et $T_{100} = 100^\circ\text{C}$ (eau bouillante) sous 101 325 Pa. La grandeur thermométrique G peut être : la pression d'un gaz à volume constant, le volume apparent d'un liquide...

L'équation thermométrique est de la forme $G = a T + b$.

On note : $G = G_0$ lorsque $T = T_0$ et $G = G_{100}$ lorsque $T = T_{100}$.

On obtient : $G_0 = b$ et $G_{100} = 100 a + G_0$ donc $a = \frac{G_{100} - G_0}{100}$.

- Les thermomètres à dilatation ;
- Les thermomètres électriques ;
- Les pyromètres.

1.5.1 Thermomètres à dilatation des liquides

Ce sont les plus répandus. Une variation de température provoque la dilatation du liquide mais aussi de l'enveloppe en verre. Dans la pratique, ces thermomètres couvrent une zone s'étendant de -180 °C à $+650$ °C suivant le liquide choisi (mercure, alcool, toluène, pentane). Ils donnent de bons résultats mais il faut pour cela apporter quelques corrections.

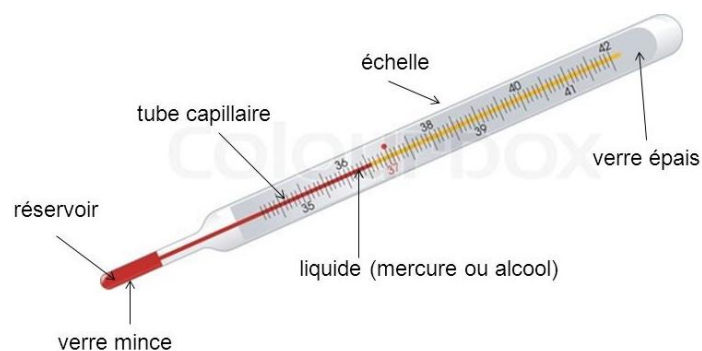


Figure I.3 : Thermomètre à dilatation de liquide

1.5.2 Thermomètres à dilatation des solides

On peut les utiliser jusqu'à 1000 °C et leur précision est de quelques degrés, tels que les thermomètres bimétalliques conçus pour des installations verticales dans des environnements industriels. Il y a aussi des thermomètres à bilame utilisés dans la régulation des températures de 30 °C à 300 °C. Dans ce type d'appareil, on utilise la dilatation linéaire d'une barre solide (ou une tige métallique).



Figure I.4 : Thermomètre bimétallique

1.5.3 Thermomètres à dilatation de gaz

Un thermomètre à gaz est composée d'une sonde dite bulbe en alliage de cuivre ou en acier inoxydable, formant une enveloppe dans laquelle est enfermé le gaz thermométrique à haute pression. Cette sonde est reliée par un tube capillaire de faible section à un tube de Bourdon, appelé spirale de mesure.

Sous l'effet de la température du milieu dans lequel la sonde est placée, la pression du gaz varie et la spire se déforme entraînant le déplacement de l'aiguille sur le cadran portant des graduations thermométriques. Les gaz les plus employés sont l'hélium, l'hydrogène, l'azote, le gaz carbonique. L'étendue de mesure est de -40 à 400°C .



Figure I.5 : Thermomètre à dilatation de gaz

1.5.4 Thermomètres électriques

Ils utilisent un phénomène physique. La résistance d'un filament métallique augmente avec la température. Le métal le plus utilisé est le platine (-250°C à 1000°C). Pour des températures ne dépassant pas 300°C , on peut utiliser le nickel.



Figure I.6 : Thermomètre électrique

1.5.5 Thermocouple

Un thermocouple est constitué de deux conducteurs A et B soudés à leurs extrémités formant ainsi une jonction dite soudure chaude. Cette dernière constitue l'élément sensible du thermocouple. Si ces deux soudures ne sont pas à la même température, il apparaît dans le circuit une force électromotrice (f.é.m. ou V) que l'on mesure avec un voltmètre. Pratiquement, on plonge une des soudures dans de la glace fondante et l'autre est placée à l'endroit où on veut mesurer la température. Suivant le domaine de température où l'on se trouve, on choisit les métaux. Le couple le plus courant est le platine/platine rhodié à 10% (de 0 °C à 1 700 °C).



Figure I.7 : Thermomètre à thermocouple

1.5.6 Pyromètres

Tout corps à une température supérieure au zéro absolu émet un rayonnement constitué d'un ensemble de radiations dont les longueurs d'onde appartiennent au domaine infrarouge ou visible du spectre électromagnétique. Ce rayonnement dépend de la nature, de l'état de surface et de la température du corps.

La pyrométrie optique consiste à déterminer la température en mesurant le rayonnement émis. L'intérêt de la pyrométrie optique est de permettre la détermination d'une température sans contact avec l'objet, c'est donc une méthode appropriée quand les conditions expérimentales n'autorisent pas l'utilisation de capteurs thermométriques classiques : Température très élevée (> 2000 °C), mesures à grande distance, environnement très agressif, pièce en mouvement et localisation des points chauds.



Figure I.8 : Exemple de Pyromètre

Exercice d'application :

Une échelle de température θ est définie à partir d'une grandeur thermométrique X par la relation

$$\theta = \ln(kX) \quad k \text{ étant une constante.}$$

- 1) Si X représente la pression P d'un gaz parfait à volume constant V (reliée à la température thermodynamique T par l'équation d'état $PV = nRT$), exprimer la relation $\theta = f(T)$ en supposant que les deux échelles de température θ et T coïncident à $T_0 = 273,16$ K (température du point triple de l'eau).
- 2) Quelles sont dans l'échelle θ les températures de la glace fondante et de la vapeur d'eau bouillante sous la pression atmosphérique normal ?
- 3) Existe-t-il un zéro absolu dans l'échelle ?

Solution :

1) Relation $\theta = f(T)$

À volume constant, pour un gaz parfait : $P \cdot V = nRT$

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

$$\text{Donc : } \theta = \ln(kX) = \ln\left(k \frac{nRT}{V}\right) = \ln(C \cdot T), \quad C = \left(k \frac{nR}{V}\right)$$

$$\text{Condition : à } T_0 = 273.16 \text{ K, } \theta = T_0 \Rightarrow \ln(C \cdot T) = T_0 \Rightarrow C \cdot T_0 = e^{(T_0)} \Rightarrow C = \frac{e^{T_0}}{T_0}$$

Finalement : $\theta(T) = \ln\left(\frac{e^{T_0}}{T_0} \cdot T\right) = T_0 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ ou bien $T(\theta) = T_0 \cdot e^{(\theta - T_0)}$.

2) Températures particulières

- Glace fondante ($T = 273,15 \text{ K}$) : $\theta(273,15) = 273,16 + \ln\frac{273,15}{273,16} \approx 273,16 \text{ K}$
- Vapeur d'eau bouillante ($T = 373,15 \text{ K}$) : $\theta(373,15) = 273,16 + \ln\frac{373,15}{273,16} \approx 273,47 \text{ K}$

3) Zéro absolu

Dans l'échelle thermodynamique : le zéro absolu correspond à $T = 0 \text{ K}$.

Dans l'échelle θ : $\theta(T) = T_0 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$; Quand $T = 0 \text{ K}$, $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\ln\frac{T}{T_0}\right) = -\infty$ donc $\theta \rightarrow -\infty$

Il n'existe donc pas de zéro absolu fini dans l'échelle θ . Le zéro absolu correspond à $\theta \rightarrow -\infty$

Chapitre II

Dilatation des solides, des liquides et des gaz

La dilatation thermique est le phénomène par lequel le volume ou les dimensions d'un matériau (solide, liquide ou gaz) changent sous l'effet d'une augmentation de température. Les solides, les liquides et les gaz réagissent de manière différente en fonction de leurs structures et des forces entre leurs particules.

II.1 Dilatation des solides

La dilatation des solides est le phénomène par lequel les dimensions d'un solide augmentent lorsqu'il est chauffé et diminuent lorsqu'il est refroidi, sous l'effet de la variation de la température. L'augmentation de l'énergie cinétique des particules constitutives du solide provoque ce phénomène, ce qui augmente les distances entre ces particules.

II.1.1 Dilatation linéaire

Lorsque la température d'un solide augmente, les molécules qui le constituent vibrent de plus en plus. Elles occupent un volume plus grand. La conséquence en est une dilatation. Un mécanisme semblable provoque la dilatation des liquides. Pour un solide de forme allongée comme un fil, une tige ou une barre, la dilatation due à une élévation de température se manifeste surtout par l'augmentation de la longueur.

Chauffons une barre métallique de longueur L_0 et observons l'évolution de la longueur de cette barre.

Tant que les variations de températures imposées à la barre ne sont pas très importantes, la température restant comprise entre 0 °C et 100 °C par exemple, on constate que si l'accroissement est doublé ou triplé, l'allongement de la barre est sensiblement multiplié par deux ou par trois (Figure II.1). La variation de la longueur de la barre est donnée par le tableau II.1.

Tableau II.1 : Allongement d'une barre en fonction de la température

Température	Longueur
T_0	L_0
$T_0 + \Delta T$	$L_0 + \Delta L$
$T_0 + 2\Delta T$	$L_0 + 2\Delta L$
$T_0 + 3\Delta T$	$L_0 + 3\Delta L$

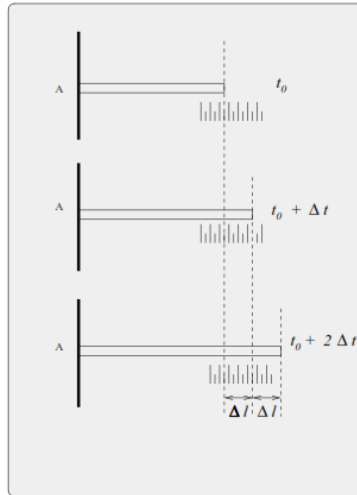


Figure II.1 : Dilatation linéaire

- Lorsque la tige métallique est chauffée ; sa longueur augmente. On dit que la tige métallique s'est dilatée ; c'est la dilatation linéaire.
- Lorsqu'elle se refroidit, elle reprend sa longueur initiale. On dit qu'elle se contracte.

A partir de cette expérience, nous pouvons déduire les lois de la dilatation linéaire : l'augmentation de la longueur ΔL d'un solide porté de la température T_0 à la température T est proportionnelle à sa longueur initiale L_0 et à l'élévation de température $\Delta T = T - T_0$

➤ **Coefficient de dilatation linéaire**

Le coefficient de dilatation linéaire mesure la variation de la longueur d'un matériau en fonction des changements de température. Il est défini comme le rapport entre le changement de longueur et la longueur initiale pour une variation de température d'un degré Celsius (ou Kelvin).

La dilatation linéaire $L - L_0$ d'un matériau entre les températures T_0 et $T_0 + \Delta T$ est proportionnelle à sa longueur initiale L_0 et à l'élévation de température ΔT :

$$L - L_0 = \alpha L_0 \Delta T$$

α : coefficient de dilatation linéaire

On peut également écrire :

$$L = L_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

Ainsi, on définit le coefficient de dilatation linéaire :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} = \frac{L - L_0}{L_0 (T - T_0)}$$

Le coefficient α est indépendant de l'unité de longueur choisi ; il ne dépend que de la nature du solide considéré.

- Deux tiges de nature différentes ; de même longueur initiale chauffées à la même température s'allongent différemment : la dilatation est liée à la nature du solide.

Exemple :

Solide	Température initial	Température finale	Elévation de température	Longueur finale	Augmentation de longueur
Tige de fer de longueur 1000 mm	0 °C	100 °C	100 °C	1001,2 mm	1,2 mm
Tige d'aluminium de longueur 1000 mm	0 °C	100 °C	100 °C	1002,3 mm	2,3 mm

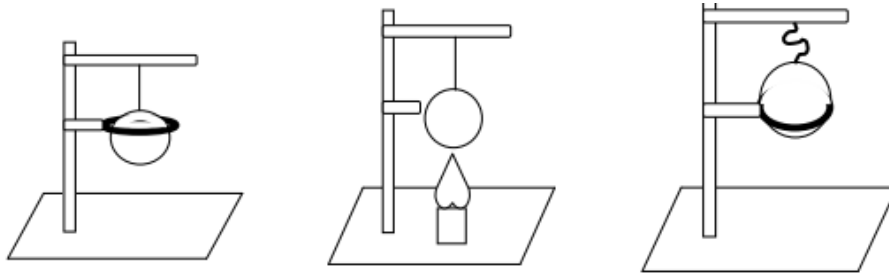
La dilatation linéaire des solides est faible. La valeur du coefficient de dilatation est de l'ordre 10^{-5} . Le tableau II.2 donne les valeurs numériques des coefficients de dilatation linéaire de quelques solides.

Tableau II.2 : Coefficient de dilatation linéaire

Solide	Coefficient de dilatation linéaire (K ⁻¹)	Solide	Coefficient de dilatation linéaire (K ⁻¹)
Aluminium	$2,3 \times 10^{-5}$	Potassium	$8,3 \times 10^{-5}$
Argent	$1,9 \times 10^{-5}$	Sodium	$7,2 \times 10^{-5}$
Chrome	$0,64 \times 10^{-6}$	Tungstène	$0,4 \times 10^{-5}$
Cuivre	$1,7 \times 10^{-5}$	Zinc	$3,6 \times 10^{-5}$
Etain	$2,2 \times 10^{-5}$	Corps divers	
Fer	$1,2 \times 10^{-5}$	Laiton	$1,9 \times 10^{-5}$
Magnésium	$2,5 \times 10^{-5}$	Invar	$0,12 \times 10^{-5}$
Nickel	$1,3 \times 10^{-5}$	Verre ordinaire	$0,8 \times 10^{-5}$
Or	$1,4 \times 10^{-5}$	Verre pyrex	$0,3 \times 10^{-5}$
Platine	$0,9 \times 10^{-5}$	Verre de silice	$0,06 \times 10^{-5}$
Plomb	$2,9 \times 10^{-5}$	Silice fondue	$0,052 \times 10^{-5}$

II.1.2 Dilatation volumique

Expérience et observation :



La boule passe à travers le trou Chauffons la boule La boule ne peut plus traverser

Lorsque la boule est chauffée ; elle augmente de volume dû à l'augmentation simultanée de toutes ses dimensions. On dit que la boule s'est dilatée. C'est la dilatation volumique. Lorsque la température croît de T_0 à T , chaque dimension est multipliée par le même binôme de dilatation $(1 + \alpha \Delta T)$; par suite, le solide demeure géométriquement semblable à lui-même.

➤ ***Coefficient de dilatation volumique***

L'augmentation de volume $V - V_0$ d'un solide porté de la température T_0 (Volume V_0) à la température T (Volume V) est proportionnelle au volume initial V_0 et à l'élévation de température $\Delta T = T - T_0$.

$$V = V_0 (1 + \beta \Delta T)$$

Le coefficient de dilatation volumique est défini par :

$$\beta = \frac{V - V_0}{V_0 \Delta T}$$

a) Relation entre le coefficient de dilatation volumique et le Coefficient de dilatation linéaire

Considérons un parallélisme de volume a_0, b_0, c_0 d'un corps isotrope (le coefficient α est le même dans toutes les directions). Elevons la température de ce corps de ΔT , la longueur de chaque arête devient respectivement:

$$a_0 \rightarrow a_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$$b_0 \rightarrow b_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$$c_0 \rightarrow c_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

Le volume final vaut donc :

$$V = a_0 b_0 c_0 (1 + \alpha \Delta T)^3 = V_0 (1 + 3\alpha \Delta T + 3\alpha^2 \Delta T^2 + \alpha^3 \Delta T^3)$$

Comme la valeur du coefficient de dilatation α est très petite, on peut négliger les termes $3\alpha^2 \Delta T^2 + \alpha^3 \Delta T^3$ pour une faible variation de température.

On a alors : $V = V_0 (1 + 3\alpha \Delta T)$

Or, nous pouvons aussi exprimer V en fonction de V_0 et du binôme de dilatation cubique

$$V = V_0 (1 + \beta \Delta T)$$

D'où $1 + \beta \Delta T \approx 1 + 3\alpha \Delta T$ ce qui implique :

$$\beta = 3\alpha$$

La relation $\beta = 3\alpha$ n'est valable que pour des petites déformations (i.e. $\Delta L/L_0 \ll 1$).

b) Variation de la masse volumique

Soit m la masse d'un solide dont le volume est V_0 à la température T_0 , à la température T , sa masse n'a pas varié, mais son volume est devenu : $V = V_0 (1 + \beta \Delta T)$.

La masse volumique du solide, a donc diminué passant de la valeur :

$$\rho_0 = \frac{m}{V_0} \text{ à la valeur } \rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_0(1+\beta\Delta T)}$$

$$\text{D'où } \rho = \frac{\rho_0}{(1+\beta\Delta T)}$$

La masse volumique d'un solide à la température T est égale au quotient de sa masse volumique à T_0 par le binôme de dilatation cubique $(1 + \beta \Delta T)$.

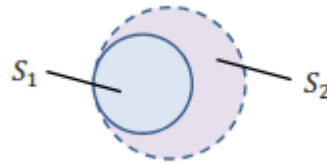
Conclusion :

- Lorsque la température d'un corps augmente, ses particules s'agitent davantage et se distancient les unes des autres. Le corps se dilate. Son volume augmente.
- Lorsque le corps a la forme d'une barre, la dilatation se remarque surtout sur la longueur. On parle alors de dilatation linéique.

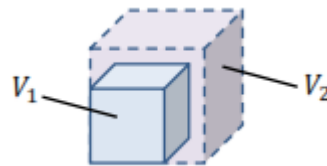


- Lorsque le corps est plat, la dilatation se remarque surtout sur la surface. On parle alors de dilatation surfacique. L'allongement surfacique thermique S peut s'écrire comme suit :

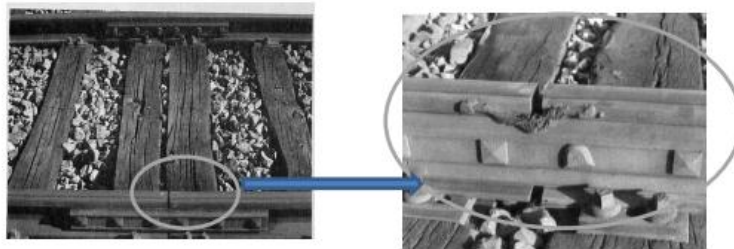
$$S = S_0(1 + \gamma\Delta T) \text{ avec } \gamma = 2.\alpha$$



- Lorsque le corps occupe les trois dimensions, la dilatation se remarque sur l'intégralité du volume. On parle alors de dilatation volumique.



- *Conséquences de la dilatation des solides* : Il faut prévoir les variations de longueur des rails de chemin de fer, des ouvrages métalliques, des canalisations de chauffage, etc... pour éviter les ruptures quand la température varie.



II.2 Dilatation des liquides

Dans les liquides, les particules peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres leur vitesse de déplacement étant également plus grande à température plus élevée. Ainsi, le volume d'un liquide augmente avec la température : il se dilate. L'augmentation de volume est proportionnelle au volume initial du liquide, à l'augmentation de la température et dépend de la nature du liquide.

Considérons un ballon surmonté d'un tube de verre de faible diamètre. L'eau remplit le ballon et atteint un niveau A dans le tube. Plongeons le ballon dans l'eau très chaude.

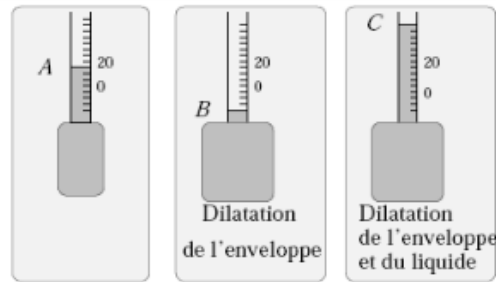


Figure II.2 : dilatation volumique d'un liquide

- La descente de A en B du liquide correspond à la dilatation du ballon.
- Le liquide se dilate après le ballon.
- Le liquide se dilate davantage que le ballon puisque le point C est au-dessus du point A.

Dans les liquides, il n'y a lieu de considérer que des dilatations volumiques ; mais l'on doit distinguer la dilatation absolue et la dilatation apparente.

II.2.1 Dilatation apparente

C'est l'accroissement de volume que paraît prendre un liquide dans une enveloppe qui se dilate moins que lui. Telle est la dilatation du mercure et de l'alcool qu'on observe dans les thermomètres.

II.2.2 Dilatation absolue ou réelle

C'est l'augmentation de volume que le liquide subit réellement dans l'enveloppe. La dilatation apparente est nécessairement plus petite que la dilatation absolue.

II.2.3 Coefficients de dilatation

De même que pour les solides, on nomme coefficient de dilatation d'un liquide l'accroissement que prend l'unité de volume lorsque sa température s'élève de 0° à 1° ; mais on distingue alors le coefficient de dilatation apparente et le coefficient de dilatation absolue.

a) Coefficient de dilatation absolue

L'augmentation du volume réel d'un liquide entre les températures T_0 et T est proportionnelle au volume initial V_0 et à l'élévation de température $\Delta T = T - T_0$

D'où l'expression : $V = V_0 (1 + a \Delta T) = V_0 (1 + a (T - T_0))$

Avec : a le coefficient de dilatation absolue du liquide et $(1 + a \Delta T)$ est le binôme de dilatation absolue du liquide.

b) Coefficient de dilatation apparente d'un liquide

Au cours de l'élévation de température, la variation :

- du volume de l'enveloppe est : $\Delta V_{\text{env}} = V_0 \cdot K \cdot \Delta T$
- du volume du liquide $\Delta V_{\text{liq}}^{\text{réelle}} = V_0 \cdot a \cdot \Delta T$
- apparente du volume du liquide est $\Delta V_{\text{liq}}^{\text{app}} = V_0 \cdot a' \cdot \Delta T$

Les trois variations sont liées par :

$$\Delta V_{\text{liq}}^{\text{app}} = \Delta V_{\text{liq}}^{\text{réelle}} - \Delta V_{\text{env}}$$

$$V_0 \cdot a' \cdot \Delta T = V_0 \cdot a \cdot \Delta T - V_0 \cdot K \cdot \Delta T$$

Alors on a : $a' = a - K$;

a' : Coefficient de dilatation apparente du liquide

II.2.4 Dilatation particulière de l'eau

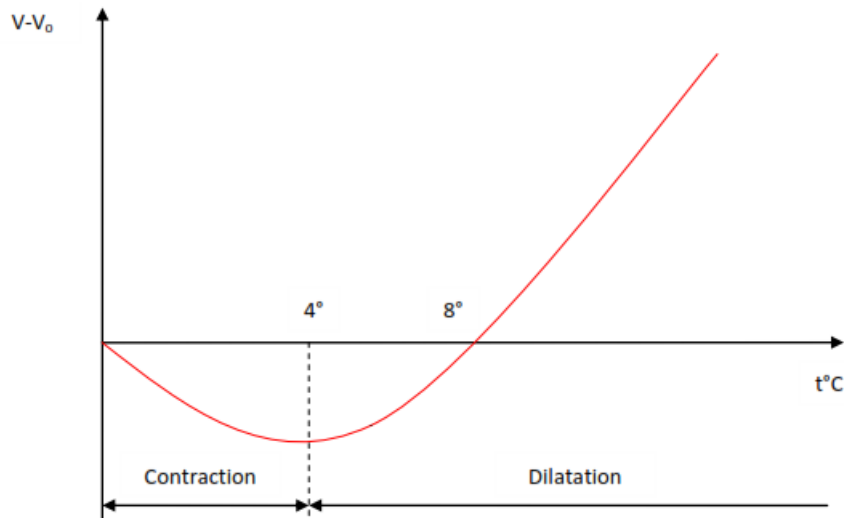
L'étude de la dilatation de l'eau en fonction de la température montre que l'eau se dilate de façon anormale. Lorsqu'elle se trouve à 0°C et qu'on la chauffe, son volume diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne 4°C . Au-dessus de ce point, elle se comporte normalement et se dilate à mesure que la température augmente (Figure II.3). Ainsi, l'eau atteint une masse volumique maximale à 4°C . C'est pour cette raison qu'un lac gèle d'abord en surface. Lorsque sa température s'abaisse sous 4°C , la partie la plus froide et de moindre masse volumique monte (ou se maintient) en surface tandis que celle qui a une plus grande masse volumique, à 4°C , reste en dessous. L'eau froide qui se trouve en surface gèle d'abord puisqu'elle atteint la première des températures sous 0°C . La couche de glace joue alors le rôle d'un isolant thermique qui empêche le fond des océans et des rivières de geler, préservant ainsi des conditions favorables à la vie.

Le tableau II.2 représente la variation du volume massique de l'eau en fonction de la température :

Tableau II.2 : Variation du volume de l'eau en fonction de la température

Température T (°C)	0	2	4	6	8	10	12	20
Volume V (cm ³)	1000	999,90	999,87	999,90	999,99	1000,14	1000,32	1001,64
Dilatation V-V ₀ (cm ³)	-	-0,10	-0,13	-0,10	-0,01	+0,14	+0,32	+1,64

Cette variation est représentée par la figure II.3 :


Figure II.3: courbe de dilatation de l'eau

II.3 Dilatation des gaz

Dans un gaz, les particules sont très éloignées les unes des autres. Si leur température augmente, elles se déplacent avec une vitesse considérablement plus élevée.

- c) A pression constante, le volume d'un gaz augmente très rapidement avec la température
- d) A volume constant (le gaz étant confiné dans un récipient indéformable), la pression d'un gaz augmente considérablement avec la température.

II.3.1 Dilatation à pression constante

L'expérience schématisée par la figure II.4 montre qualitativement la dilatation à pression constante de l'air à l'intérieur d'un ballon.

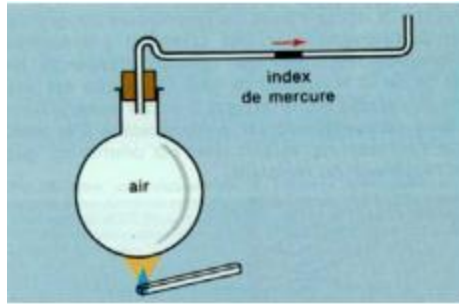


Figure II.4 : Dilatation d'un gaz sous pression constante

Si on chauffe le ballon, on observe un déplacement de l'index dans le sens de la flèche. Comme la pression exercée par le milieu extérieur ne varie pas, la cause de ce déplacement ne peut être que la dilatation du gaz emprisonné, accompagnant l'élévation de température.

On considère une quantité invariable de gaz maintenue à la pression constante P_0 .

L'augmentation de volume $V - V_0$ d'un gaz porté de la température T_0 (Volume V_0) à la température T (volume V) est proportionnelle au volume initial V_0 et à l'élévation de température $\Delta T = T - T_0$.

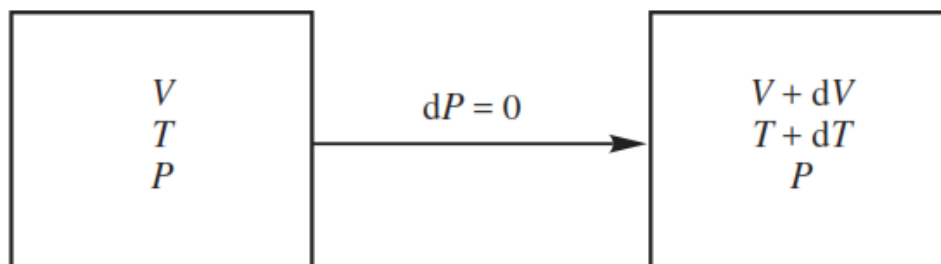
$$V = V_0 (1 + \alpha \Delta T) = V_0 (1 + \alpha (T - T_0))$$

Le coefficient de dilatation isobare α , mesurable expérimentalement, quantifie l'augmentation relative de volume du système sous l'effet d'une variation de température à pression constante

$$: \alpha = \frac{V - V_0}{V_0 \Delta T}$$

La détermination de α se fait tout simplement en mesurant le volume de départ V et la variation de volume dV sous l'effet d'une variation de température dT imposée par le manipulateur et parfaitement connue, le tout étant maintenu à pression constante.

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



Remarque :

- Le coefficient de dilatation isobare est une grandeur toujours positive, c'est-à-dire qu'une augmentation de température à pression constante induit toujours une augmentation de volume. Il s'exprime en K^{-1} . Dans le cas général, α dépend de T et P .
- Le coefficient de dilatation d'un gaz à pression constante est indépendant : de la nature du gaz, de la pression et de la température.
- Si $T_0 = 0^\circ C$ et si le gaz est un gaz parfait alors : $\alpha = \alpha_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15}$.

II.3.2 Dilatation à volume constant

On considère une quantité invariable de gaz maintenue à volume constant V_0 .

L'augmentation de pression $P - P_0$ d'un gaz porté de la température T_0 (pression P_0) à la température T (pression P) est proportionnelle à la pression initiale P_0 et à l'élévation de température $\Delta T = T - T_0$.

$$P = P_0 (1 + \beta \Delta T) = P_0 (1 + \beta (T - T_0))$$

β : Coefficient d'augmentation de pression isochore

$$\beta = \frac{P - P_0}{P_0 \Delta T}$$

La détermination de β se fait tout simplement en mesurant la pression de départ P et la variation de pression dP sous l'effet d'une variation de température dT imposée par le manipulateur et parfaitement connue, le tout étant maintenu à volume constant.

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

Remarque :

- Si $T_0 = 0^\circ C$ et si le gaz est un gaz parfait alors : $\beta = \beta_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15}$.

II.3.3 Coefficients thermoélastiques

La fonction $f(P, V, T)$ n'est pas toujours connue. Aussi, pour caractériser l'évolution d'un gaz d'un état (P, V, T) à un état voisin $(P + dP, V + dV, T + dT)$, on définit trois coefficients, qualifiés de coefficients thermoélastiques et pouvant être mesurés expérimentalement.

- Coefficient de dilatation volumique isobare :

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

- Coefficient d'augmentation de pression isochore :

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

- Coefficient de compressibilité isotherme :

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

α représente l'augmentation relative de volume pour une élévation de 1 °C à pression constante.

β représente l'augmentation relative de pression pour une élévation de 1 °C à volume constant.

χ_T représente la baisse relative de volume pour une élévation de pression de 1 Pa à température constante.

Exercice d'application :

I) Un réservoir d'automobile a un volume de 45 L à 0 °C. Quel volume d'essence pourrait-il contenir :

- L'été lorsque la température est de 40 °C.
- L'hiver, par une température de -10 °C. (On prendra $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

II) Pour de faibles pressions, une mole d'un gaz obéit à l'équation d'état simplifiée :

$$PV = RT + bP$$

Où R est la constante des gaz parfaits et b une constante positive (le covolume).

- Exprimer le coefficient de dilatation isobare α
- Exprimer le coefficient de compression isochore β
- Exprimer le coefficient de compressibilité isotherme χ_T de ce gaz.

Solution :

I) Le réservoir en acier se dilate avec la température. Le volume du réservoir à une température T est donné par : $V = V_0 (1 + \beta \Delta T)$ avec $\beta = 3\alpha$

- Volume d'essence que le réservoir peut contenir à 40 °C :

$$V_{40} = V_0(1 + 3\alpha\Delta T) = 45(1 + 3 \times 1,2 \times 10^{-5} \times 40) = 45,06 \text{ L}$$

$$V_{40} = 45,06 \text{ L}$$

b) Volume d'essence que le réservoir peut contenir à -10°C :

$$V_{-10} = V_0(1 + 3\alpha\Delta T) = 45(1 + 3 \times 1,2 \times 10^{-5} \times (-10)) = 44,98 \text{ L}$$

$$V_{-10} = 44,98 \text{ L}$$

II) Pour de faibles pressions, une mole d'un gaz obéit à l'équation d'état simplifiée :

$$PV = RT + bP$$

a) Expression de α :

De l'équation d'état, on isole V : $V = \frac{RT}{P} + b$

On dérive par rapport à T à P constante : $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V} \times \frac{R}{P} = \frac{R}{(RT + bP)}$$

Donc :

$$\alpha = \frac{R}{RT + bP}$$

b) Expression de β :

De l'équation d'état, on isole P : $P = \frac{RT}{(V-b)}$

En dérivant l'équation d'état à V constant : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{(V-b)}$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{(V-b)}{RT} \times \frac{R}{(V-b)} = \frac{1}{T}$$

Donc :

$$\beta = \frac{1}{T}$$

c) Expression de χ :

De l'équation d'état, on isole V : $V = \frac{RT}{P} + b$

En dérivant l'équation d'état à T constant : $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2}$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{RT}{P} + b\right)} \times \left(-\frac{RT}{P^2}\right) = \frac{RT}{P(RT + bP)}$$

Donc :

$$\chi_T = \frac{RT}{P(RT + bP)}$$

Chapitre III

Quantité de chaleur

III.1 La chaleur (énergie thermique)

Un système en évolution chimique est le siège de phénomènes thermiques et peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur.

- Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.
- Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.

La chaleur, c'est la quantité d'énergie transférée d'un corps "chaud" (T_1) vers un corps froid (T_2) ($T_2 < T_1$). La chaleur d'un système n'existe pas, pour mesurer une quantité de chaleur il faut forcément deux systèmes et donc un échange entre les deux systèmes de chaleur. La chaleur est un mode de transfert désordonné de l'énergie.

La chaleur sera notée Q et elle mesurera une quantité de quelque chose transmise d'une source (chaude) à un corps (froid), de telle façon que la température du corps augmente. La chaleur ne mesure pas une propriété du corps, mais une quantité d'énergie échangée entre des corps ou entre un environnement et un corps.

On observe une propriété très importante de la chaleur, elle passe toujours d'un corps chaud à un corps froid, JAMAIS l'inverse, l'échange menant à un équilibre où la température est la même dans les deux corps en contact.

Donc lorsqu'on fournit de la chaleur à un corps, c'est en fait de l'énergie qu'on lui fournit. Le corps stocke cette énergie en la distribuant comme énergie cinétique à ses atomes/molécules, ce qui, à notre échelle est détecté comme une augmentation de la température. Si de plus en plus on enlève au corps cette énergie cinétique, nous arriverons à un point où il n'en restera plus, le corps n'étant pas un réservoir infini. À ce moment on a atteint une température en deçà de laquelle on ne peut plus descendre, c'est le zéro absolu de température.

III.2 Transfert thermique

Un transfert thermique est un échange d'énergie thermique irréversible qui a lieu d'une source chaude vers une source froide uniquement. Si on considère un verre d'eau à 0°C (système A) laissé à l'air libre à température ambiante, l'eau du verre va se réchauffer au contact de l'air ambiant

(système B). Il y a un transfert thermique de l'air vers l'eau du verre. Le système A est en équilibre thermique avec le système B. Le système B est également en équilibre thermique avec le système C (un morceau de glace à -10°C). On peut donc en conclure que le système A est forcément en équilibre thermique avec le système C, c'est le Principe zéro de la thermodynamique (loi de l'équilibre thermique). Le principe zéro a été formulé après les trois autres. Mais comme il s'agit du principe fondamental de la thermodynamique on l'a placé devant les trois autres.

Un transfert thermique s'effectue spontanément du corps ayant la température la plus élevée vers le corps ayant la température la plus basse.

III.3 Equilibre thermique

Dans une enceinte adiabatique, quand deux substances ou corps sont à des températures différentes, le corps le plus chaud (corps A, T_A) cède de l'énergie au corps le plus froid (corps B, T_B): il y a transfert thermique jusqu'à ce que leurs températures soient identiques et l'équilibre thermique est atteint (Figure III.1). Quand la chaleur va d'un objet chaud à un plus froid, la température du premier diminue tandis que la température du dernier augmente. Quand l'équilibre thermique est atteint, la température des deux objets sera identique, Cette température est appelée température d'équilibre thermique.

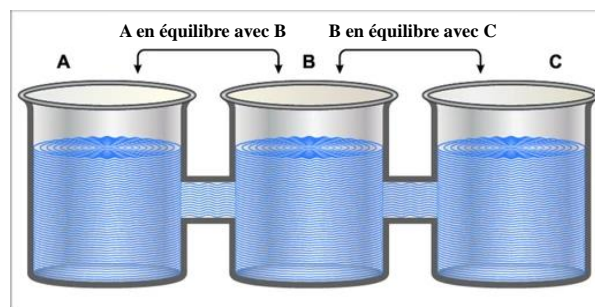


Figure III.1 : Equilibre thermodynamique

Le corps A perd de l'énergie, il échange une quantité de chaleur Q_A avec $Q_A < 0$.

Le corps B gagne de l'énergie, il échange une quantité de chaleur Q_B avec $Q_B > 0$.

Après un temps suffisant, les corps A et B finissent par avoir la même température $T_{\text{éq}}$: on est à l'équilibre.

L'équation calorimétrique s'écrit : $Q_A + Q_B = 0$.

Soit n corps sont présents dans une enceinte adiabatique. Les n corps échangent respectivement les quantités de chaleur $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n$. A l'équilibre thermique, la somme des quantités de chaleur échangées est nulle. L'équation calorimétrique s'écrit : $\sum_{i=1}^n Q_i = 0$.

III.4 Mode de transfert thermique

La chaleur passe naturellement de zones chaudes aux zones froides, en utilisant essentiellement trois modes de transport :

a) Transfert par conduction

La conduction est un mode de transfert de chaleur dans un milieu solide ou liquide à l'état statique. L'activité des atomes ou des molécules permet de transférer l'énergie cinétique des vibrations moléculaires du milieu qui a le plus d'énergie vers le milieu qui en a le moins (Figure III.2). Ce mode de transfert de chaleur existe dans tous les solides et liquides ainsi que dans les gaz qui ne bougent pas.

b) Transfert par convection

La convection est un mode de transfert de chaleur qui met en jeu, en plus de la conduction, le mouvement macroscopique de la matière. Ce phénomène se produit au sein des milieux fluides (liquides ou gaz) en écoulement ou entre une paroi solide et un fluide en mouvement. Divers exemples illustrent le phénomène de convection : le vent qui transporte de la chaleur, l'eau qui bout (Figure III.2), le ventilateur qui rafraichit l'air ambiant... Le transfert de chaleur par convection est indépendant des propriétés du matériau qui est en contact avec le fluide. Il ne dépende que du fluide. La géométrie et la nature de la surface ont une influence sur la convection.

c) Transfert par rayonnement

Le rayonnement thermique peut être considéré comme un cas particulier du rayonnement électromagnétique. L'exemple le plus simple est celui du rayonnement solaire. Le rayonnement thermique est le mode de transmission par lequel la chaleur passe d'un corps à haute température à un autre plus froid sans nécessité de support matériel (Figure III.2). C'est donc le seul mode de transfert de chaleur qui peut se propager dans le vide.



Figure III.2 : Modes de transfert thermique

III.5 Expression des quantités de chaleur

Expérimentalement :

- Certains corps sont plus difficiles à chauffer, on en conclut que les corps n'ont pas tous la même efficacité pour stocker de l'énergie reçue sous forme de chaleur. Imaginons une expérience où deux corps distincts, disons A et B, de même masse mais de nature différente soient initialement à la même température T_0 : À chacun, on fournit une même quantité de chaleur, Q . Cela fait, on mesure que les deux corps ont atteint des températures finales T_A et T_B respectivement, où $T_A < T_B$.
- Pour une même élévation de température d'un même corps, on constate que la chaleur échangée est proportionnelle à la masse.
- Quand on chauffe un corps, l'augmentation de sa température est directement proportionnelle à la durée de chauffage, or la quantité d'énergie reçue Q est également proportionnelle à la durée de chauffage, et on peut donc déduire que la quantité de chaleur est proportionnelle à l'augmentation de température.

On peut maintenant regrouper ces série d'expérience dans une seule et même formule, appelée formule de calorimétrie. Cette loi de proportionnalité nous permet d'écrire une expression utile pour les liquides et les solides (dont le volume ne change pas ou très peu lorsqu'on les chauffe, c'est-à-dire la pression reste égale, en général à la pression extérieure).

$$\Delta Q = m C \Delta T$$

Où ΔQ est la quantité de chaleur reçue [J] ou [kcal], ΔT la différence de température [$^{\circ}\text{C}$ ou K] occasionnée par l'absorption de cette chaleur, m la masse du corps [kg] et c une constante de

proportionnalité qui porte le nom de capacité thermique ou de chaleur spécifique et qui mesure la capacité du corps à stocker de la chaleur.

« La chaleur massique ou la capacité calorifique massique d'un corps est égale à la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un kilogramme de ce corps pour élever sa température d'un degré Celsius sans modification de son état physique. Elle se mesure en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ dans le SI. ».

$$c = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

Remarque : En raisonnant sur la quantité de matière n , en mol, correspondant à la masse m , on écrira

$$\Delta Q = n C_m \Delta T$$

C_m est la capacité thermique molaire du corps.

En pratique, le transfert thermique peut s'effectuer de deux façons :

- Si le volume du système ne varie pas, le transfert thermique, noté Q , s'écrit : Q_V , s'écrit

$$Q_V = m C_V \Delta T$$

- Si la pression imposée au système reste constante, le transfert thermique, noté Q_p , s'écrit

$$Q_P = m C_P \Delta T$$

Le transfert thermique a souvent lieu à pression atmosphérique constante.

C_V et C_P sont respectivement les capacités thermiques massiques à volume constant et à pression constante.

Pour un solide ou liquide (phases condensées), la différence $(C_P - C_V) \rightarrow 0$ et on notera C (sans autre précision) la capacité thermique massique (moyenne) sur l'intervalle ΔT .

Remarque : En général la chaleur massique d'un solide est une fonction croissante de la température. Aux basses températures, la chaleur massique des solides tend vers 0. Aux hautes températures la chaleur massique ne subit que de faibles variations. Dans un domaine de température qui dépend du corps considéré la chaleur massique croit rapidement (figure III.3).

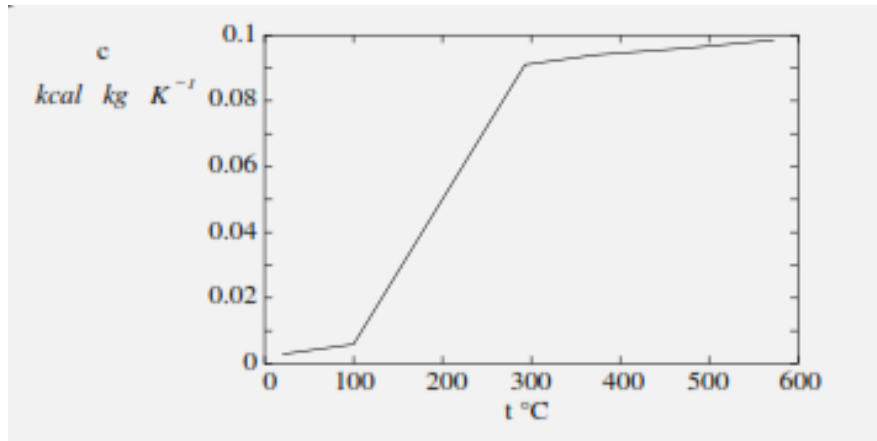
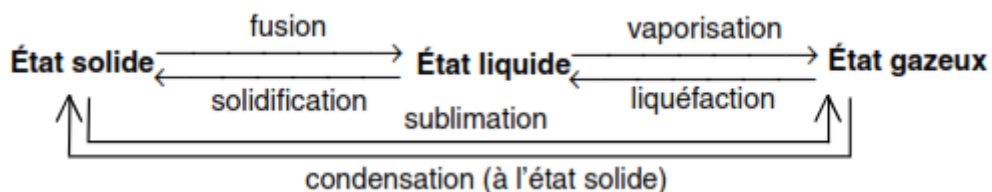


Figure III.3 : Chaleur massique du cuivre en fonction de la température

- Dans le cas des gaz parfaits, les chaleurs massiques C_p et C_v sont indépendantes de la température.
- Pour la plupart des gaz réels les chaleurs massiques C_p et C_v varient avec la température. On peut alors représenter les variations des chaleurs massiques sous la forme d'un polynôme du type : $C_p = a + bT + cT^2 + \dots$

III.6 Chaleur de changement d'état d'une substance

Lorsqu'une substance change d'état, il y a toujours échange de chaleur avec le milieu extérieur, même lorsque la température reste constante. Le phénomène peut être endothermique (capte de la chaleur) ou exothermique (dégage de la chaleur). Un changement d'état d'un corps pur se fait toujours à pression et température constante.



L'énergie échangée ne dépend que de la nature de la substance et de sa masse, on peut la calculer par la relation :

$$\Delta Q = m L$$

Où L est la chaleur latente de changement d'état par unité de masse et dépend de la nature de la substance [$J.kg^{-1}$].

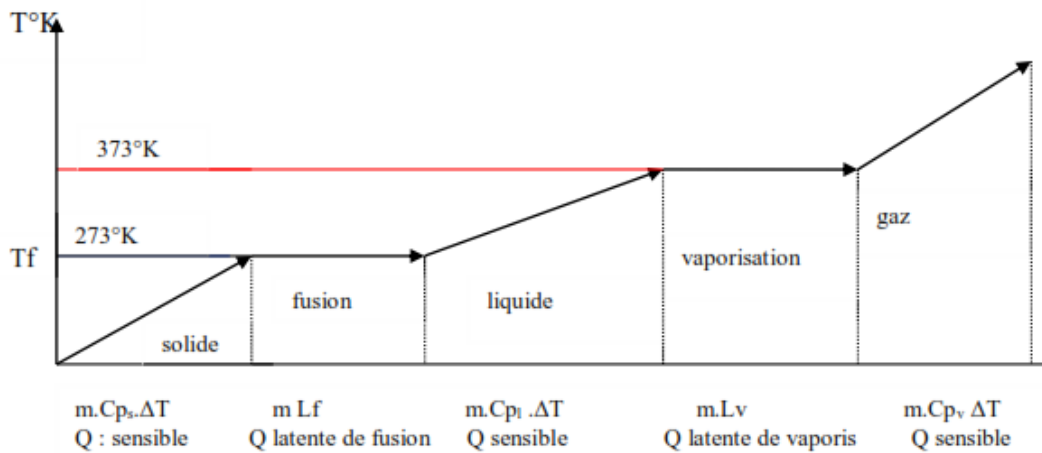
« La chaleur latente de changement d'état d'un corps pur est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une unité de masse de ce corps pris à sa température de changement d'état pour l'amener entièrement dans un autre état. Elle se mesure en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ dans le SI. »

Exemple : Fusion de la glace : $L_{\text{fus}} = 80 \text{ cal/g} = 330 \text{ kJ/kg}$ pour l'eau.

L_{fus} : chaleur latente de fusion

Vaporisation de l'eau : $L_{\text{vap}} = 2256 \text{ kJ/kg} = 539 \text{ kcal/kg}$

L_{vap} : chaleur latente de vaporisation



III.7 Calorimétrie

La calorimétrie est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des quantités de chaleur. On utilise pour cela un calorimètre.

Un calorimètre est un système thermodynamique isolé qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur (ni travail $W = 0$, ni chaleur $Q = 0$), cela implique que la somme des chaleurs échangées Q_i au sein du calorimètre est nulle : $\sum Q_i = 0$

La figure ci-dessous schématise un calorimètre, qui est un instrument qui sert à mesurer les échanges thermiques entre fluides et matériaux étudiés.

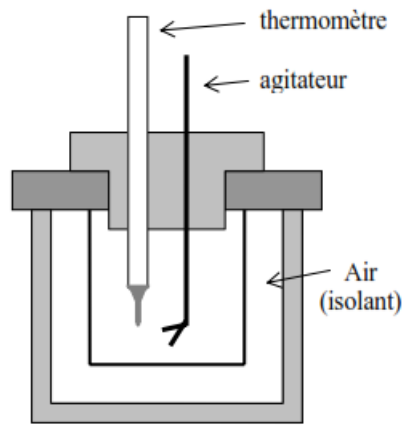


Figure III.4 : Calorimètre

III.8 Chaleur massique ou capacité calorifique massique

La chaleur massique (appelée aussi capacité calorifique ou thermique massique) c d'un corps est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou prendre) à l'unité de masse de ce corps pour que sa température s'élève (ou s'abaisse) de 1 K (ou 1 °C).

L'unité de la chaleur massique est le $J.Kg^{-1} . K^{-1}$ ou $J.Kg^{-1} . °C^{-1}$

III.9 Capacité thermique et valeur en eau d'un corps

La capacité thermique C_m d'un corps est la capacité thermique totale de ce corps, elle est donnée par : $C_m = m c$

Unité de C_m : $J.K^{-1}$. c : $J.K^{-1} .kg^{-1}$

En calorimétrie, la valeur en eau (ou équivalent en eau) d'un corps est la masse d'eau fictive μ qui a la même capacité thermique que le corps.

Soit :

- C_m : capacité thermique du corps exprimé en J/ K
- c_{eau} : chaleur massique de l'eau ; soit $4185 J.kg^{-1} .K^{-1}$.

Alors la valeur en eau est donnée par :

$$\mu c_{eau} = C_m \Rightarrow \mu = \frac{C_m}{c_{eau}} = \frac{mc}{c_{eau}}$$

Exercice d'application :

Le graphe ci-dessous représente l'évolution en fonction du temps (en min) de la température d'un kg d'eau à -50 °C auquel on apporte une énergie de 1000 J par seconde (soit une puissance de 1000 W).

Sachant que la pression est maintenue constante et que les pertes thermiques sont négligeables :

- 1) Décrire les différentes phases
- 2) Evaluer les chaleurs latentes de changement de phase
- 3) Evaluer les chaleurs massiques de chacune des phases ainsi que la chaleur molaire de la vapeur d'eau.

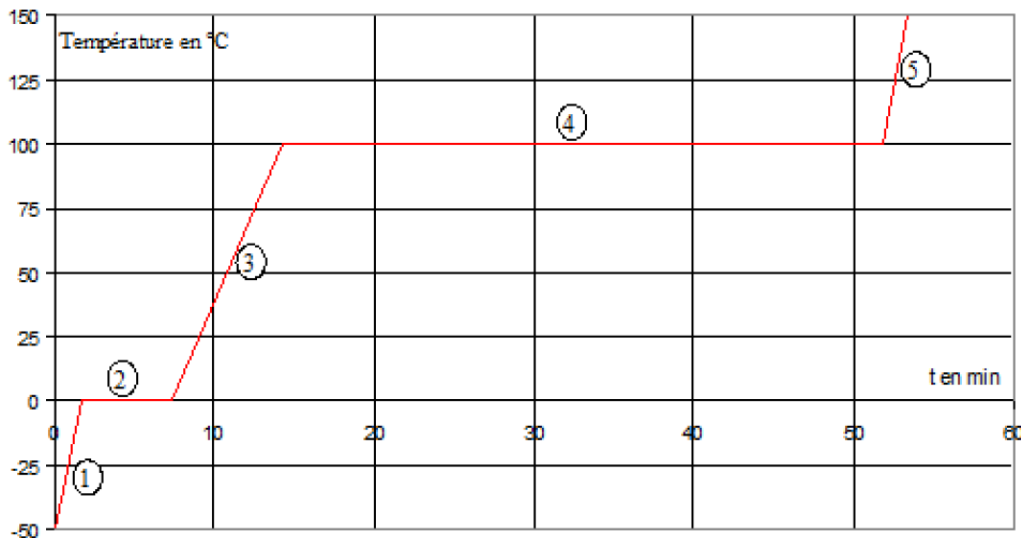


Figure III.5 : Evolution de la température en fonction du temps d'un kg d'eau recevant une puissance de 1000 W .

Solution :

- 1) Décrire les différentes phases :

Segment ① : Chauffage de la glace de -50 °C jusqu'à 0 °C (élévation de température dans le solide).

Segment ② : Palier à 0 °C → fusion de la glace (solide → liquide).

Segment ③ : Chauffage de l'eau liquide de 0 °C à 100 °C (élévation de température dans le liquide).

Segment ④ : Palier à 100 °C → vaporisation de l'eau (liquide → gaz).

Segment ⑤ : Chauffage de la vapeur d'eau de 100 °C à 150 °C (élévation de température dans le gaz).

- 2) Evaluer les chaleurs latentes de changement de phase :

La puissance fournie est $P=1000\text{ W}=1000\text{ J/s}$.

Sur les paliers, la température est constante, donc toute l'énergie est utilisée pour le changement de phase.

Chaleur latente de fusion L_{fus} :

Le palier à 0°C dure environ $\Delta t = 5,75 \text{ min} = 345 \text{ s}$.

L'énergie fournie : $Q_f = P \times \Delta t = 1000 \times 345 = 345 \text{ kJ}$.

$$\text{Donc : } L_f = \frac{Q_f}{m} = \frac{345\,000}{1} = 345 \text{ kJ/kg.}$$

Chaleur latente de vaporisation L_{vap} :

Le palier à 100°C dure environ $\Delta t = 38 \text{ min} = 2280$.

L'énergie fournie : $Q_v = P \times \Delta t = 1000 \times 2280 = 2280 \text{ kJ}$.

$$\text{Donc : } L_v = \frac{Q_v}{m} = \frac{2280}{1} = 2280 \text{ kJ/kg.}$$

3) Evaluation des chaleurs massiques de chacune des phases ainsi que la chaleur molaire de la vapeur d'eau :

La chaleur massique c est donnée par $c = \frac{P \times \Delta t}{m \times \Delta T}$ où Δt est le temps de chauffage et ΔT l'élévation de température.

Chaleur massique de la glace (solide) C_{sol} :

De -50°C à 0°C : $\Delta T = 50 \text{ K}$, temps $\Delta t = 2 \text{ min} = 120 \text{ s}$.

$$c_{\text{glace}} = \frac{1000 \times 120}{1 \times 50} = 2400 \text{ J. kg}^{-1}. \text{K}^{-1}$$

Chaleur massique de l'eau liquide C_{liq} :

De 0°C à 100°C : $\Delta T = 100 \text{ K}$, $\Delta t = 7 \text{ min} = 420 \text{ s}$.

$$c_{\text{liquide}} = \frac{1000 \times 420}{1 \times 100} = 4200 \text{ J. kg}^{-1}. \text{K}^{-1}$$

Chaleur massique de la vapeur C_{vap} :

Chauffage de 100°C à 150°C ($\Delta T = 50 \text{ K}$), temps $\Delta t = 1,5 \text{ min} = 90 \text{ s}$.

$$c_{\text{vapeur}} = \frac{1000 \times 90}{1 \times 50} = 1800 \text{ J. kg}^{-1}. \text{K}^{-1}$$

Chaleur molaire de la vapeur d'eau :

Masse molaire de l'eau : $M = 18 \text{ g/mol}$

$$c_{\text{vapeur}}(\text{molaire}) = c_{\text{vapeur}}(\text{massique}) \times M$$

$$c_{\text{vapeur}}(\text{molaire}) = 1800 \times 18 \times 10^{-3} = 32,4 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$$

Chapitre IV

Notions générales et premier principe de la thermodynamique : Applications aux gaz parfaits

La thermodynamique est la science qui étudie les relations existantes entre les phénomènes thermiques et mécaniques. Elle s'intéresse particulièrement aux échanges de chaleur et de travail, et donc au bilan énergétique au cours d'une transformation affectant un système donné. Le développement de la thermodynamique moderne s'est principalement produit au XIX^{ème} siècle. Le principe d'équivalence entre le travail et la chaleur a été énoncé pour la première fois en 1842 par Julius Robert Mayer, médecin allemand. À la même époque, en 1843, le physicien anglais James Prescott Joule entame une série d'expériences devenues célèbres (voir figure ci-dessous), qui se poursuivront jusqu'en 1878. Ces expériences avaient pour objectif de démontrer le principe d'équivalence et de calculer avec précision la valeur de la calorie en unités mécaniques de travail. Parallèlement, l'ingénieur Gustave Adolphe Hirn a établi un bilan des échanges de chaleur et de travail dans des machines à vapeur industrielles, à travers des mesures réalisées entre 1854 et 1875. Ces travaux ont confirmé la validité du principe d'équivalence. La notion d'énergie interne d'un système est introduite par Rudolf Clausius en 1850, puis précisée par Lord Kelvin en 1853. Le principe de Carnot, quant à lui, remonte à 1824, année où Sadi Carnot publie son mémoire intitulé « *Réflexions sur la puissance motrice du feu* ». Carnot décède en 1832 à l'âge de 36 ans, et il faudra attendre 1853 pour que ses idées sur l'irréversibilité des transformations thermodynamiques soient précisées par Clausius.

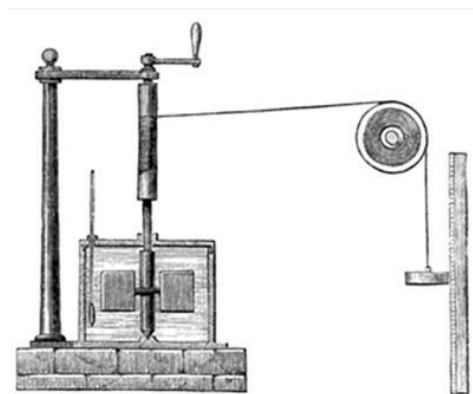


Figure IV.1 : Schéma du dispositif expérimental de Joule (1845)

Il est à noter que les applications technologiques de la thermodynamique ont progressé plus lentement que les théorèmes fondamentaux. Ce n'est par exemple qu'en 1895 que la liquéfaction de l'air a été réalisée par Carl Von Linde.

La thermodynamique peut être développée selon deux approches complémentaires :

La thermodynamique classique (ou phénoménologique)

Cette approche adopte un point de vue macroscopique. Elle se fonde sur la mesure de quelques grandeurs physiques globales telles que la pression, la température, le volume, etc., qui permettent de caractériser l'état des systèmes étudiés sans considérer leur structure interne.

La thermodynamique statistique

Cette approche repose sur une description microscopique de la matière et des phénomènes. Elle prend en compte les constituants fondamentaux de la matière, atomes, molécules, ions, électrons, etc. et fait appel aux lois de la mécanique qui régissent les mouvements de ces particules. Elle permet d'interpréter les lois macroscopiques à partir du comportement collectif d'un très grand nombre de particules.

IV.1 Principes fondamentaux de la thermodynamique classique

La thermodynamique classique repose sur deux principes fondamentaux :

IV.1.1 Premier principe

Il exprime la conservation de l'énergie et permet de quantifier les transformations énergétiques. C'est le principe d'équivalence entre les différentes formes d'énergie, notamment entre chaleur et travail.

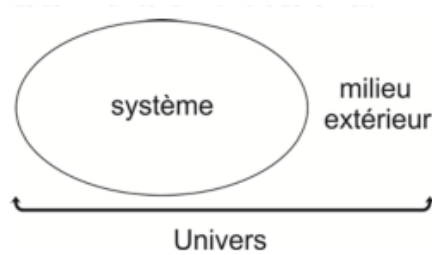
IV.1.2 Second principe

Il indique le sens naturel d'évolution des transformations thermodynamiques. C'est le principe d'évolution, qui introduit notamment la notion d'entropie.

IV.2 Notions et définitions fondamentales en thermodynamique

IV.2.1 Système et milieu extérieur

Un système thermodynamique est une partie de l'univers soumise aux investigations expérimentales et théoriques, choisi à priori par l'expérience. Tout ce qui ne fait pas partie du système (le reste de l'univers) constitue le milieu extérieur.



Les échanges entre le système et le milieu extérieur sont :

- Mécanique : force de pression.
- Thermique : transfert de chaleur.
- Chimique : transfert de matière.

Selon ses échanges avec l'environnement (milieu extérieur), un système peut être classé de différentes manières :

- **Système ouvert** : il peut échanger de la matière avec son environnement. Des échanges d'énergie (chaleur et/ou travail) sont également possibles.

Exemples : un réacteur chimique continu, un organisme vivant, une machine thermique alimentée en carburant.

- **Système fermé** : il n'échange pas de matière avec l'extérieur, mais peut échanger de l'énergie sous forme de chaleur ou de travail.

Exemples : un cylindre à piston fermé contenant un gaz, une bouteille scellée chauffée.

- **Système isolé** : il n'échange ni matière ni énergie (ni chaleur, ni travail) avec l'extérieur. C'est un modèle idéal.

Exemple : un système enfermé dans une enceinte parfaitement calorifugée et rigide (thermos).

IV.2.2 Equilibre thermodynamique

Un système est dit en équilibre thermodynamique lorsqu'il n'évolue plus spontanément dans le temps et que toutes ses grandeurs d'état (pression, température, volume, composition, etc.) sont définies et stationnaires. Autrement dit, il n'existe aucun transfert de matière ni d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

L'équilibre thermodynamique implique la vérification simultanée de trois types d'équilibres :

1. **Équilibre mécanique** : La pression est uniforme et constante dans tout le système, et toute partie mobile est immobile. Cela signifie que la somme des forces extérieures appliquées sur le système est nulle.

2. Équilibre thermique : La température est uniforme dans le système et égale à celle du milieu extérieur.
3. Équilibre physico-chimique : La composition chimique du système est stable : il n'y a plus d'évolution des quantités de matière. En cas de réactions chimiques, celles-ci ont atteint un état d'équilibre, et le système est dans son état final.

IV.2.3 État d'un système et variables d'état

L'état d'un système est défini à un instant donné. On le décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que : la température (T), la pression (P), la quantité de matière (n), le volume (V)... Toutes ces grandeurs sont des variables d'état. Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être reliées par une ou plusieurs équations d'état.

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

Avec :

R : Constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

P : Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa), **V :** Volume du système en m^3 ,

T : Température du système en Kelvin (K), **n :** nombre de moles de gaz du système en moles.

À noter : Conditions normales de température et pression (CNTP) : $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ à $T = 0^\circ\text{C}$.

Tableau IV.1 : Variables d'état d'un échantillon de corps pur en phase homogène

Paramètre	Symbole	Unité S.I.	Autres unités	Relation / Conversion
Pression	P	Pascal (Pa)	bar, atm, mmHg	1 bar = 10^5 Pa 1 atm = $1,013 \cdot 10^5$ Pa 1 atm = 760 mmHg
Température	T	Kelvin (K)	degré Celsius ($^\circ\text{C}$)	$T(\text{K}) = \theta(^\circ\text{C}) + 273,15$
Volume	V	mètre cube (m^3)	litre (L)	$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$
Quantité de matière	n	mole (mol)	—	—
Masse	m	kilogramme (kg)	gramme (g)	$1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$

En thermodynamique, les grandeurs physiques (les variables d'état) se classent en deux catégories :

1. **Grandeur extensive :** Une grandeur est dite extensive si sa valeur dépend de la quantité de matière ou de la taille du système. *Exemples :* masse, volume, quantité de matière, énergie interne.

2. **Grandeur intensive** : Une grandeur est dite intensive si sa valeur est indépendante de la taille du système. Elle reste constante quelle que soit la portion du système considérée.
Exemples : pression, température, concentration.

Une grandeur intensive peut être obtenue en faisant le rapport de deux grandeurs extensives.

Exemple : la masse volumique (ρ) est obtenue par le rapport de la masse (m) au volume (V) : $\rho = \frac{m}{V}$

IV.2.4 Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

Différents types de transferts : Il peut y avoir transfert d'énergie sous forme de chaleur notée Q ou sous forme de travail mécanique noté W ou de travail électrique noté W' . Q , W et W' sont des grandeurs d'échange. Elles s'expriment en joule (J).

Il peut y avoir aussi transfert de matière.

Convention : Les quantités (énergie, matière) reçues par le système sont comptées positivement. Les quantités cédées au milieu extérieur sont comptées négativement.



IV.2.5 Diagramme de Clapeyron

Ce diagramme représente l'évolution d'une transformation en portant la pression P en ordonnée et le volume V en abscisse. Dans un diagramme de Clapeyron, le travail $\delta W = P dV$ correspond à l'aire située entre la courbe $P = f(V)$, l'axe des volumes, et les droites verticales passant par le volume initial V_{initial} et final V_{final} .

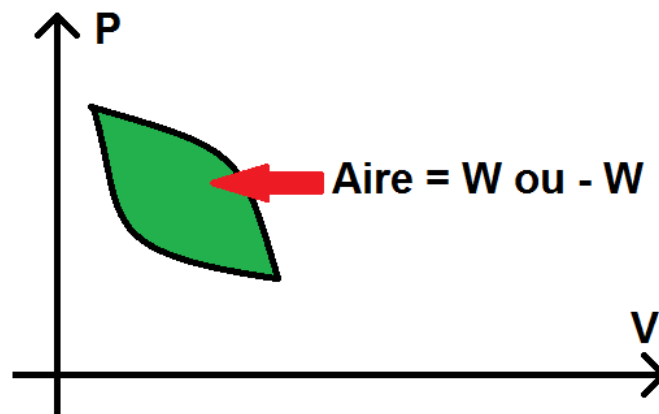


Figure IV.2 : Diagramme de Clapeyron

IV.2.6 Transformation d'un système

Un système subit une transformation lorsqu'il évolue d'un état d'équilibre initial à un autre état d'équilibre final. Pour une transformation infinitésimale, les variables d'état ne subissent, au maximum, que des variations infinitésimales ($P \rightarrow P + dP, \dots$). Toute transformation finie peut être obtenue en sommant une infinité de transformations infinitésimales (intégration).

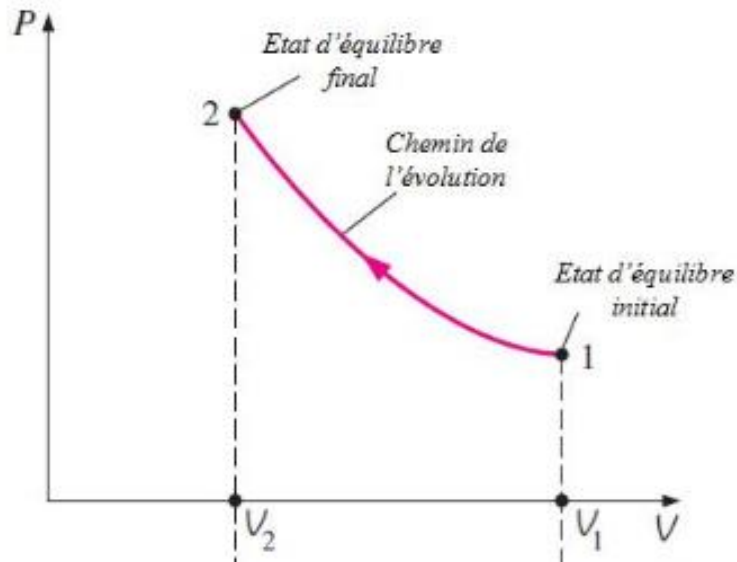


Figure IV.3 : Transformation du système

On distingue :

a) Les transformations réversibles : C'est une transformation théorique, constituée d'une suite continue d'états d'équilibre infiniment voisins.

C'est donc un modèle idéal de transformation qui est susceptible d'être inversée à la suite d'une modification progressive des contraintes extérieures, en permettant au système de repasser par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct : c'est une transformation modèle, idéale, lente, imaginaire ...

Exemple : On met un glaçon à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en contact avec de l'eau à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, de sorte que la glace fond lentement sans différence de température. Dans ce cas idéal, l'échange de chaleur se fait sans pertes, ce qui en fait une transformation réversible.

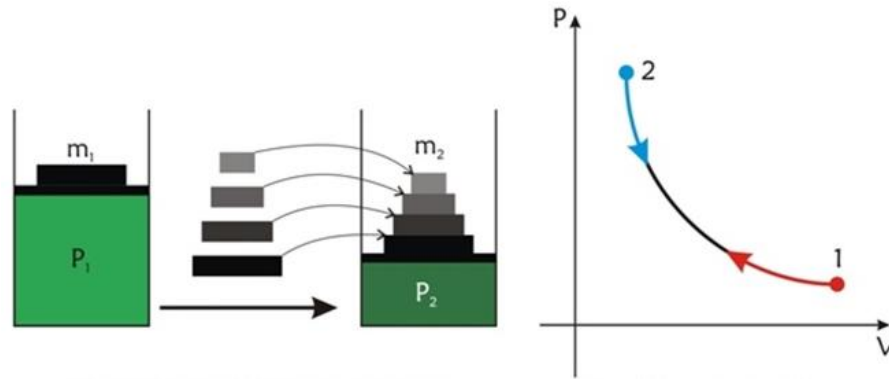


Figure IV.4 : Transformation réversible (lente)

b) Les transformations irréversibles : C'est une transformation non réversible, appelée transformation naturelle, spontanée, brutale, brusque ou rapide. C'est une transformation qui ne passe pas par des états d'équilibre.

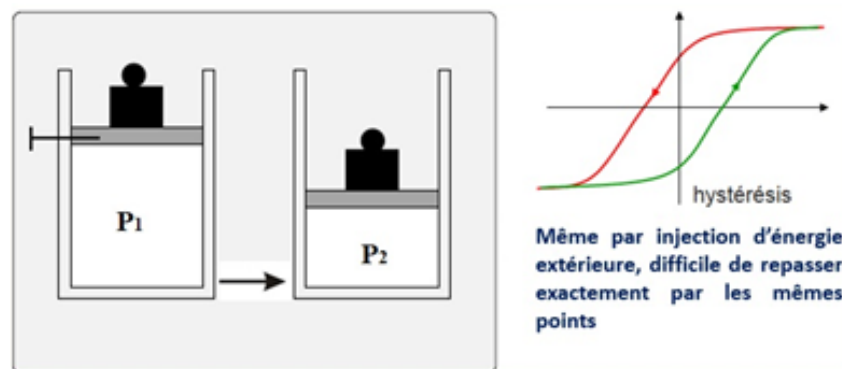


Figure IV.5 : Transformation irréversible (brutale)

Exemple : lors du refroidissement des freins d'un véhicule, l'énergie cinétique initialement transformée en chaleur par le freinage est dissipée dans l'air et ne peut pas être récupérée.

- c) Transformations isochores** : Transformations à volume constant, $V = \text{constante}$; $\Delta V = 0$.
- d) Transformations isobares** : Transformations à pressions constante tout au long du chemin suivi, $P = \text{constante}$; $\Delta P = 0$.
- e) Transformations isothermes** : Transformations au cours desquelles la température reste constante, $T = \text{constante}$, $\Delta T = 0$.
- f) Transformations adiabatiques** : $Q = 0$. Transformations au cours desquelles il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur (à ne pas confondre avec une transformation isotherme).
- g) Transformation cyclique** : lorsque le système subit une série de transformations qui le ramène à son état initial (l'état initial est identique à l'état final).

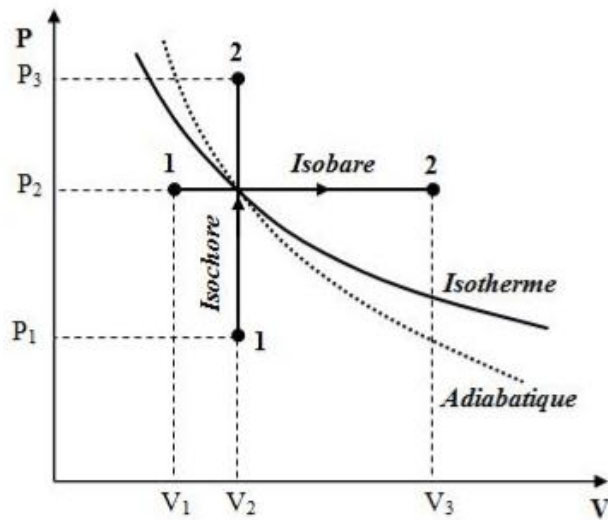


Figure IV.6 : Principales transformations thermodynamiques

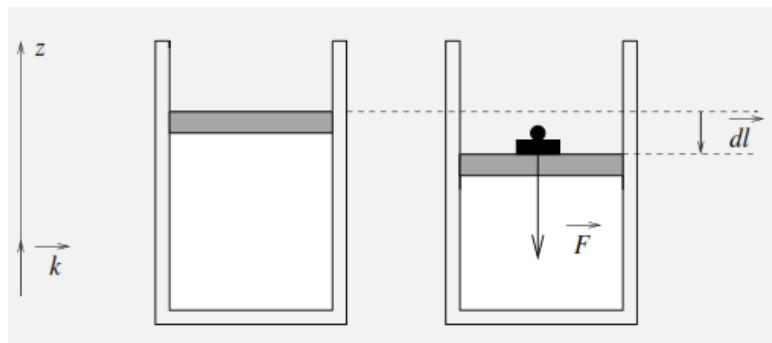
IV.3 Energie, travail et chaleur

L'énergie est une grandeur physique dont les variations peuvent se manifester sous diverses formes : calorique, mécanique, électrique, chimique, lumineuse,...

L'énergie ne peut être ni créée ni détruite. L'énergie ne peut que se transformer d'une sorte en une autre. La chaleur et le travail sont les deux formes dont l'énergie peut être transférée d'un système vers le milieu extérieur et vice versa. Une des découvertes les plus importantes de la thermodynamique était que le travail pourrait être converti en une quantité équivalente de chaleur et que la chaleur pourrait être transformée en travail.

IV.3.1 Travail des forces de pression (W)

Considérons un fluide placé dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement. Posons un poids p sur le piston exerçant une force F .



Le travail élémentaire développé par la force de pression extérieur sur le piston s'écrit alors :

$$\partial W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = (F) (-dz) = -P S dz = -P dV \Rightarrow \partial W = -P dV$$

Le signe (-) intervient pour se conformer à la convention de signe :

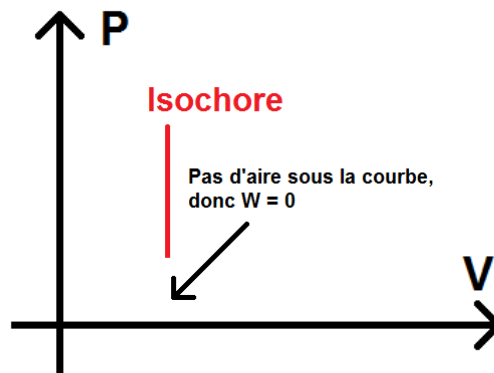
- Compression ($dV < 0$) le gaz reçoit du travail : $\partial W > 0$
- Détente ($dV > 0$) le gaz fournit du travail : $\partial W < 0$

Le travail développé par un système passant d'un état initial (1) à un état final (2) est alors donné

par la formule suivante : $W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$

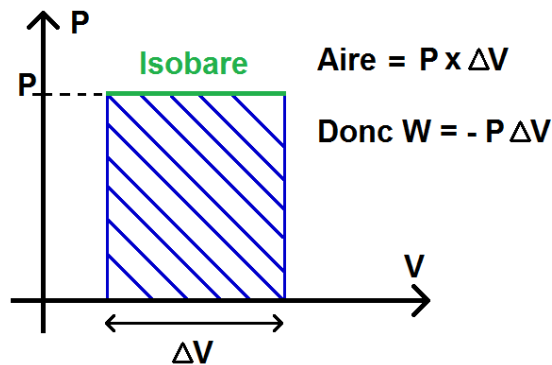
- **Travail lors d'une transformation isochore**

Lors d'une transformation isochore ($dV = 0$), de l'état 1 vers l'état 2, le travail $W_{12} = 0$



- **Travail lors d'une transformation isobare**

Lors d'une transformation isobare, de l'état 1 vers l'état 2, le travail W_{12} des forces de pression est donnée par : $W_{12} = -P (V_2 - V_1)$.



- **Travail lors d'une transformation isotherme**

- ✓ **Cas réversible**

Lors d'une transformation réversible la condition d'équilibre mécanique entre le système et le milieu extérieur à chaque instant nous permet d'écrire : $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P$, avec P : pression du système.

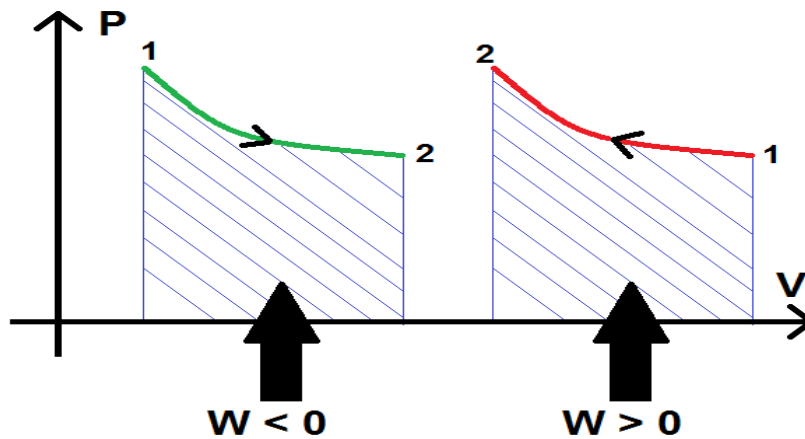
D'où l'expression du travail dans ce cas devient : $W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$

Pour le cas d'un gaz parfait subissant une transformation isotherme réversible on a :

$P = \frac{nRT}{V}$ d'où $W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$ et comme $T = \text{constante}$ alors :

$$W_{12} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\Rightarrow W_{12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ et comme : $P_1 V_1 = P_2 V_2$, on peut aussi écrire : $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow W_{12} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$



✓ Cas irréversible

Dans ce cas $P_{\text{ext}} \neq P$, on considère alors le cas : $P_{\text{ext}} = \text{constante}$, d'où :

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

IV.3.2 Chaleur échangée par un système

La chaleur traduit la variation de l'énergie cinétique des molécules. Un échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur est caractérisé soit par :

- Une absorption de chaleur ($Q > 0$) lorsque le système reçoit de l'énergie thermique du milieu extérieur ;
- Un dégagement de chaleur ($Q < 0$) lorsque le système cède de l'énergie thermique au milieu extérieur.

Dans ce cas, la quantité de chaleur (δQ) échangée (ou transférée) est proportionnelle à l'écart de température observé ΔT et à la masse m du corps. D'où : $\partial Q = m c \Delta T$

La quantité de chaleur totale est :

$$Q = - \int_{T_1}^{T_2} m c dT$$

c : Capacité thermique massique (ou capacité calorifique massique) appelée aussi chaleur massique du corps. $c = f(T)$, si c est constante, $Q = m c (T_2 - T_1)$, en S.I : Q en Joule, c en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

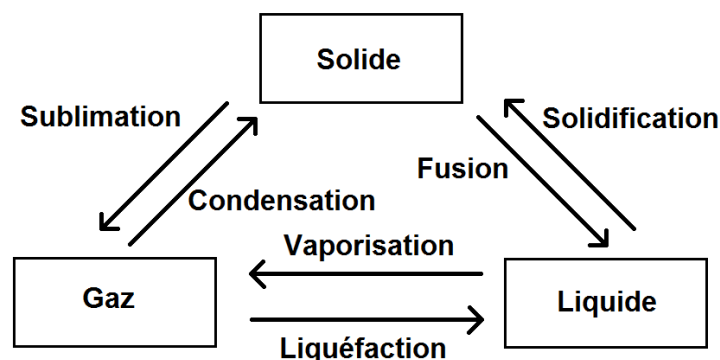
Par exemple la capacité de l'eau liquide : $c = 4,18 \cdot 10^3 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

Pour les gaz : C_v : chaleur massique (ou molaire) à volume constant et C_p : chaleur massique (ou molaire) à pression constante.

Le changement d'état de la matière

On définit dans ce cas la chaleur latente de changement d'état qui représente la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une masse m d'un corps : $Q = m L$ avec : Q en joule, m en kg et L : chaleur latente par unité de masse (en $J \cdot kg^{-1}$).

Les transformations liées aux changements d'état physiques se déroulent à T et P constants :



Suivant la transformation subie, on choisira le bon L . Pour chaque corps, il existe trois valeurs correspondant au transfert thermique lors d'un changement d'état, notées L avec en indice l'abréviation de la transformation :

L_{sub} : chaleur latente massique de sublimation (en $J \cdot kg^{-1}$)

L_{vap} : chaleur latente massique de vaporisation (en $J \cdot kg^{-1}$)

L_{fus} : chaleur latente massique de fusion (en $J \cdot kg^{-1}$)

Lorsqu'une transformation n'est ni une sublimation, ni une vaporisation, ni une fusion, la chaleur latente massique correspondante est égale, en valeur absolue, à celle du changement d'état inverse, mais de signe opposé.

$L_{liquéfaction} = -L_{vap}$	$L_{solidification} = -L_{fus}$	$L_{condensation} = -L_{sub}$
-------------------------------	---------------------------------	-------------------------------

C'est pourquoi seules les valeurs L_{vap} , L_{fus} et L_{sub} sont définies, les trois autres pouvant être obtenues directement par changement de signe.

On remarque que L_{vap} , L_{fus} et L_{sub} sont positifs car ils correspondent à des transformations endothermiques (absorption de chaleur), tandis que leurs inverses sont négatifs car ils sont exothermiques (libération de chaleur).

IV.4 Premier principe de la thermodynamique

IV.4.1 Énoncé du premier principe

La variation d'énergie totale du système fermé notée ΔE_T est égale aux transferts (gains ou pertes) d'énergie de l'extérieur, notés ΔE_{ext} . Le bilan d'énergie s'écrit alors :

$$\Delta E_T = \Delta E_{\text{ext}} = W + Q$$

Le bilan d'énergie est appelé premier principe de la thermodynamique ou principe de conservation. Il a été énoncé pour la première fois par le médecin et physicien allemand Robert Von Mayer en 1845. Il s'écrit :

$$\Delta(U + E_p + E_c) = W + Q$$

En thermostatique, le système est supposé immobile ($\Delta E_c = 0$) et placé hors de tout champ de forces ($\Delta E_p = 0$). On a alors :

$$\Delta U = W + Q = U_2 - U_1$$

U est l'énergie interne du système. Elle est liée à l'agitation moléculaire ou atomique interne.

Q la chaleur échangé, W le travail échangé, E_c l'énergie cinétique et E_p l'énergie potentielle.

Le premier principe de la thermodynamique affirme que l'énergie totale d'un système isolé se conserve : elle ne peut être ni créée, ni détruite, mais seulement transformée d'une forme à une autre.

Dans le cas d'un système fermé, toute quantité d'énergie reçue sous forme de travail ou de chaleur se traduit par une modification de son énergie interne.

Par exemple, si un système reçoit 100 J de travail et perd simultanément 80 J sous forme de chaleur, le bilan net est un gain de $100 - 80 = 20$ J. Cette variation, appelée variation d'énergie interne (ΔU), correspond à l'accroissement de l'énergie totale contenue dans le système à l'échelle microscopique.

Principe de l'équivalence (énoncé 1 et énoncé 2) : Lorsqu'un système effectue un cycle fermé en n'échangeant que du travail W et de la chaleur Q avec le milieu extérieur :

- Un travail reçu est équivalent à une chaleur fournie, et inversement.
- Il existe un rapport constant J entre les valeurs absolues de W et Q :

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

Le travail W correspond à l'énergie mécanique, et JQ à l'énergie calorifique.

Dans tout cycle, la somme algébrique des énergies mécanique et calorifique échangées est nulle :

$$W + JQ = 0$$

En écriture différentielle, c'est à dire pour des variations élémentaires des énergies, le premier principe de la thermodynamique devient :

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

Sous forme d'équation, le premier principe dans un système fermé se traduit par l'équation :

$$\Delta U = W + Q$$

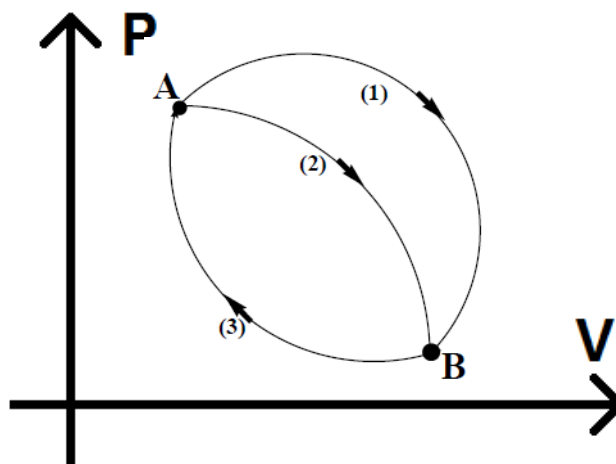
L'énergie interne U est souvent difficile à mesurer directement. Les corps stockent cette énergie de différentes manières, et elle est étroitement liée à la température. Par définition, U est toujours positive, mais sa variation ΔU peut être soit positive, soit négative, selon que le système gagne ou perd de l'énergie.

Principe de l'état initial et de l'état final :

Considérons les deux cycles suivants :

Cycle 1: $A1 \rightarrow B3 \rightarrow A$

Cycle 2: $A2 \rightarrow B3 \rightarrow A$



Pour chacun des deux cycles, appliquons le principe d'équivalence :

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

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

En soustrayant, on obtient :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

Ainsi, lorsqu'un système évolue d'un état initial A vers un état final B, la somme algébrique des énergies mécaniques et calorifiques échangées avec l'extérieur dépend uniquement des états initial et final. Elle ne dépend pas du chemin suivi pour passer de A à B.

W+Q est une fonction d'état : elle ne dépend pas du chemin suivi.

Observations :

- W et Q dépendent du chemin suivi mais $U = W + Q$ n'en dépend pas ;
- Si le système subit une transformation cyclique $U_2 = U_1 \Rightarrow W = -Q$;
- Si le système est isolé mécaniquement ; $W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q \Rightarrow Q$ est Independent du chemin suivi ;
- Si le passage de l'état 1 vers l'état 2 est adiabatique c.à.d. qu'il ne fait pas intervenir d'échange d'énergie avec l'extérieur, alors : $\Delta U = W$ ($Q = 0$) ;
- Si le système n'échange pas de travail et chaleur avec le milieu extérieur $Q = 0$ et $W = 0$ (système isolé). En conséquence : $\Delta U = W + Q = 0$. L'énergie interne d'un système isolé est constante (principe de conservation) ;
- Dans le cas d'une transformation isochore ($dV = 0$) : $\delta W = -P.dV = 0 \Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$. Dans ce cas Q_v est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Convention de signe :

$Q_v < 0$: réaction exothermique (le système dégage de la chaleur).

$Q_v > 0$: réaction endothermique (le système absorbe de la chaleur).

$Q_v = 0$: réaction athermique (pas d'absorption ou dégagement de chaleur).

De la 1^{ère} loi de Joule : L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de sa température T :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = n C_v \Delta T$$

IV.4.2 Fonction enthalpie (H)

C'est une fonction dépendante de l'état initial et de l'état final d'un système, qui permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu dans une transformation thermomécanique.

Cette quantité étant, dans un système fermé, égale à la somme de l'énergie interne et du produit de la pression par le volume. Elle est définie à partir de l'énergie interne de la manière suivante :

$$H = U + PV$$

Pour un système fermé, son expression différentielle est donc :

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

$$dH = \delta Q + \delta W + PdV + VdP = \delta Q + VdP \quad (\delta W = -PdV)$$

De la 2^{ème} loi de Joule : L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, d'où :

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

Relation de Robert Mayer : On écrit la définition de l'enthalpie et sa variation en termes de température :

$dH = dU + PdV + VdP = n C_p dT$ et l'équation d'état : $PV = nRT$ avec $dU = n C_v dT$. On en déduit la relation de Mayer : $C_p - C_v = R$ et comme $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, on a les relations suivantes :

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

✓ Pour une transformation isobare ($P = C^{ste}$), d'un état 1 à un état 2, le travail total :

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

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p = -P(V_2 - V_1) + Q_p$$

$$\text{Ou bien : } Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Q_p est égale à la variation d'une fonction d'état $H = U + PV$ appelée : Enthalpie. Avec ΔH la variation d'enthalpie.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

Q_p est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Comme l'énergie interne U , H est une fonction d'état. Elle s'exprime en Joules.

La variation d'enthalpie H ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Pour un cycle, on aura :

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

IV.5 Gaz parfaits : Propriétés énergétiques et applications

Le gaz parfait est le modèle de fluide le plus simple qui puisse être envisagé. Il possède deux définitions complémentaires, suivant que l'on considère l'aspect macroscopique ou l'aspect microscopique. C'est également un fluide de référence dont les propriétés sont facilement calculables.

Au niveau macroscopique, un gaz parfait est un fluide pour lequel la température T , la pression P , le volume V et la quantité de matière n , sont reliés par la relation suivante :

$$PV = nRT$$

Où :

- P est la pression (Pa, atm),
- V le volume (m^3 , L),
- n la quantité de matière (mol),
- R la constante universelle des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),
- T la température absolue (K).

Cette équation regroupe en fait les lois historiques énoncées par Boyle et Mariotte (invariance du produit PV à température constante), Gay-Lussac (proportionnalité entre pression et température à volume constant) et Charles (proportionnalité entre volume et température à pression constante).

Au niveau microscopique, un gaz parfait est un fluide dont les particules constitutives sont assimilables à des points matériels sans interaction. Dans un tel fluide, il est supposé que les molécules n'ont pas de volume propre et possèdent seulement une énergie cinétique du fait de leur vitesse de déplacement. Ce modèle postule également qu'aucune force cohésive de nature physico-chimique (par exemple les forces de Van der Waals) n'existe entre les molécules du gaz. Le modèle du gaz parfait s'applique donc essentiellement aux gaz sous faible pression, condition sous laquelle les interactions entre les molécules sont suffisamment faibles pour pouvoir être négligées.

IV.5.1 Équations et lois essentielles des gaz parfaits

On considère un volume de gaz comme parfait dans une enceinte. On peut y faire varier P , V , T , avec ou sans échange de chaleur.

L'équation d'état de ce gaz est : $P V = n R T$

Au cours d'une transformation quasistatique due à une variation des paramètres (P , V , T), la variation d'énergie interne de ce gaz peut s'écrire de plusieurs manières :

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

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

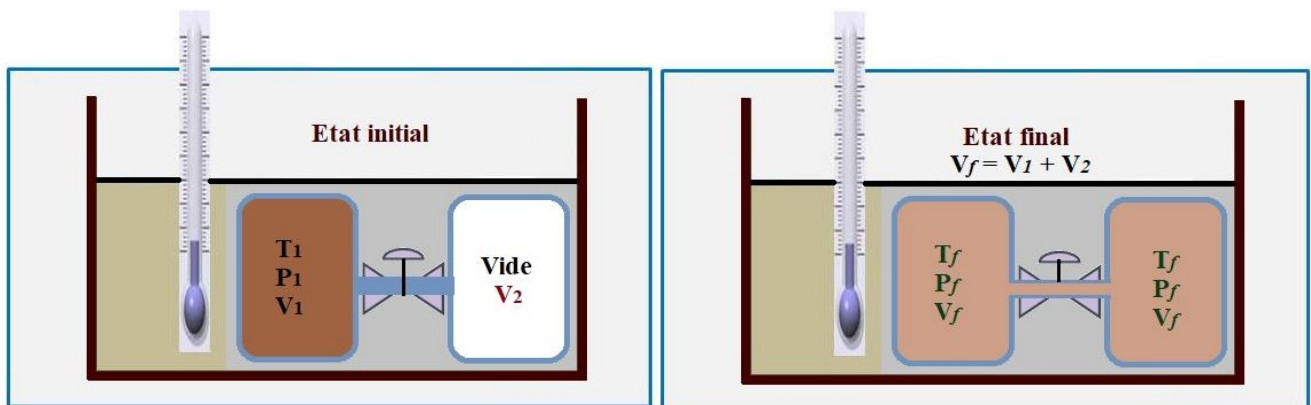
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Le symbole $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$ est appelé dérivée partielle de la fonction U par rapport à la seule variable p , la variable V étant considérée comme constante. Cette quantité représente le taux de variation de U quand la pression varie à volume constant. Les variables P , V et T étant liées par l'équation d'état, seules 2 variables parmi 3 sont nécessaires pour décrire la variation de U .

1) Première loi de Joule : Détente de Joule–Gay-Lussac

La détente de Joule–Gay-Lussac correspond à une détente contre le vide.

À l'instant $t = 0$, on ouvre un robinet reliant deux compartiments, l'un rempli de gaz et l'autre vide. Le gaz s'écoule spontanément et se répartit uniformément dans l'ensemble du volume.



Hypothèses :

- L'enceinte est calorifugée : aucun échange de chaleur avec l'extérieur ($Q = 0$).
- L'enceinte est rigide : le volume total reste constant et il n'y a pas de travail mécanique fourni.
- La transformation est irréversible : le gaz ne revient pas spontanément dans le premier compartiment.

Représentation mathématique :

$$\begin{cases} V_1 \rightarrow V_1 + V_2 \\ P_1 \rightarrow P_f \\ T_1 \rightarrow T_f \end{cases}$$

Conséquences thermodynamiques :

- Transformation adiabatique ($Q = 0$).
- Aucune production de travail ($W = 0$).
- Selon le premier principe : $\Delta U = Q + W = 0$

Cas du gaz parfait :

La première loi de Joule stipule : $\Delta U = n C_V \Delta T$. Ainsi, si $\Delta U = 0$, on en déduit que $\Delta T = 0$. Autrement dit, la température du gaz demeure inchangée pendant la détente.

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend donc que de la température : $\Delta U = f(T)$.

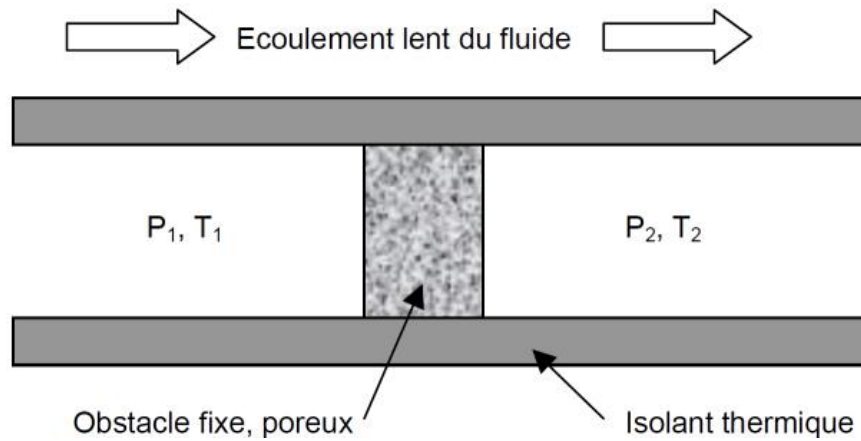
Pour un gaz réel, on constate une légère diminution de l'énergie interne au cours de la détente, conséquence de l'affaiblissement des interactions entre les particules.

Exemple : pour 1 mole d'argon initialement comprimé dans $V_1 = 1 \text{ L}$ à $T_1 = 291 \text{ K}$, une détente de Joule–Gay-Lussac dans un volume total $V_{\text{tot}} = 2 \text{ L}$ entraîne : $\Delta T = -5,4 \text{ K}$.

Cette baisse est d'autant plus faible que la pression initiale est faible, car un gaz réel se comporte de plus en plus comme un gaz parfait à basse pression.

2) Deuxième loi de Joule : L'expérience de Joule–Thomson

L'effet Joule-Thomson (ou Joule-Kelvin) désigne la variation de température d'un fluide passant à travers une vanne ou un bouchon poreux dans un système thermiquement isolé, lors d'un processus d'étranglement. Le gaz, initialement à haute pression, se détend vers une région à basse pression, ce qui modifie son volume et sa température.



En régime permanent, l'état du système (gaz dans le milieu poreux) reste inchangé. Le bilan d'énergie s'écrit donc : $U_2 - U_1 + W + Q = 0$

Où :

- U_1 et U_2 sont les énergies internes respectives à l'entrée et à la sortie,
- W est le travail des forces de pression,
- Q est la chaleur échangée avec l'extérieur.

Conditions particulières :

- $Q = 0$: la détente est adiabatique.
- Le travail des forces de pression est : $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$

Le terme $P_1 V_1$ est positif (travail moteur à l'entrée), tandis que $P_2 V_2$ est négatif (travail résistant à la sortie).

Bilan énergétique :

$$(U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = 0$$

$$\text{soit : } H_2 - H_1 = 0$$

Cela montre que, lors d'un processus de Joule–Thomson, l'enthalpie reste constante (processus isenthalpique).

Observations expérimentales :

- La variation de température est généralement faible.
- Cette variation diminue lorsque la pression initiale est plus basse.

Cas du gaz parfait :

L'enthalpie d'un gaz parfait dépend uniquement de la température : $H = H(T)$

Ce processus est isenthalpique (l'enthalpie reste constante) et constitue la base de nombreuses applications de réfrigération et de liquéfaction des gaz.

3) Expressions générales de la variation d'énergie interne et d'enthalpie**3-1) Relations fondamentales**

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

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

$$dU = -PdV + C_V dT + l dV$$

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

On en déduit que :

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

$$l = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Dans le cas d'un gaz parfait, l'énergie interne U est égale à l'énergie cinétique uniquement, car il n'y a pas d'interaction entre les molécules ou les atomes. On peut donc écrire pour n moles de gaz monoatomique : $U(T) = \frac{3}{2}nRT$

La variation de l'énergie interne d'un gaz parfait pour une transformation isotherme est nulle, donc l'énergie interne reste constante.

Pour un gaz parfait monoatomique : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}nR$

Dans le cas de n moles d'un gaz parfait monoatomique, l'enthalpie H s'écrit :

$$H(T) = U(T) + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

La variation de l'enthalpie d'un gaz parfait pour une transformation isotherme est nulle, donc l'enthalpie reste constante.

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} nR$$

Étant donné que l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0$$

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

Pour une mole de gaz parfait, on sait que : $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{P}{R}$

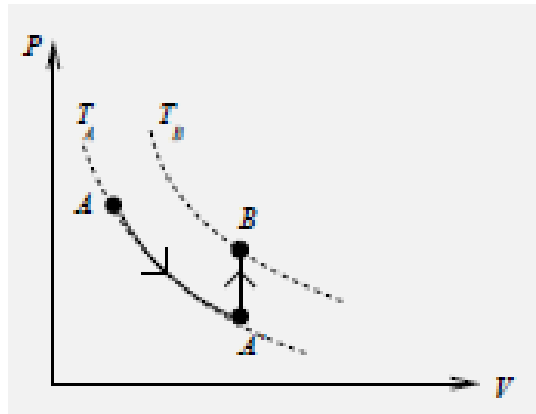
$$(C_p - C_v) \frac{P}{R} = P$$

On en déduit que :

$$C_p - C_v = R \quad \textbf{Relation de Robert Mayer}$$

3-2) Variation d'énergie interne

Considérons deux points quelconques A et B dans le diagramme de Clapeyron. L'énergie interne ne dépendant pas du chemin suivi, nous pouvons donc décomposer le chemin AB en une transformation isotherme AA' , suivie d'une transformation isochore $A'B$.



Calcul de variation d'énergie interne :

$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AA'} + \Delta U_{A'B}$$

$$\Delta U_{AB} = 0 + \delta W_{A'B} + \delta Q_{A'B}$$

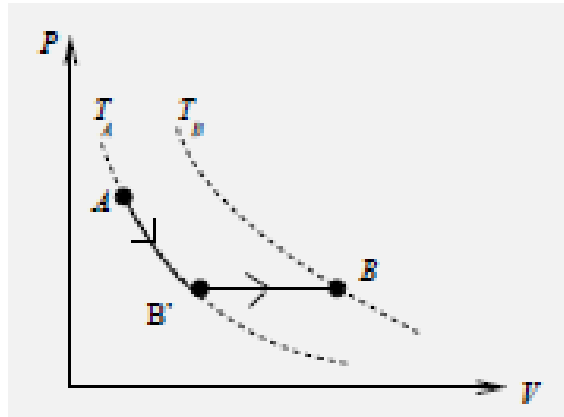
$$\Delta U_{AB} = 0 + 0 + nC_v(T_B - T_A)$$

$$\Delta U_{AB} = nC_v(T_B - T_A)$$

3-3) Variation d'enthalpie

Considérons deux points quelconques A et B dans le diagramme de Clapeyron.

L'enthalpie ne dépendant pas du chemin suivi, nous pouvons décomposer le trajet AB en une transformation isothermique AB' suivie d'une transformation isobare B'B.



$$\Delta H_{AB} = \Delta H_{AB'} + \Delta H_{B'B} = 0 + \delta Q_{B'B}$$

$$\Delta H_{AB} = 0 + nC_P(T_B - T_A)$$

$$\Delta H_{AB} = nC_P(T_B - T_A)$$

IV.5.2 Applications aux transformations réversibles d'un gaz parfait

1) Transformation isotherme

Dans une transformation isotherme, $T_2 = T_1$ donc $P_2V_2 = P_1V_1$. La variation d'énergie interne et d'enthalpie

$$\Delta U_{12} = n C_v (T_2 - T_1) = 0$$

$$\Delta H_{12} = n C_p (T_2 - T_1) = 0$$

- **Le travail : W_{12}**

Le travail échangé au cours de la transformation s'écrit :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 P V \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

car $PV = nRT = \text{Cte}$

$$W_{12} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Ce qui équivaut à :

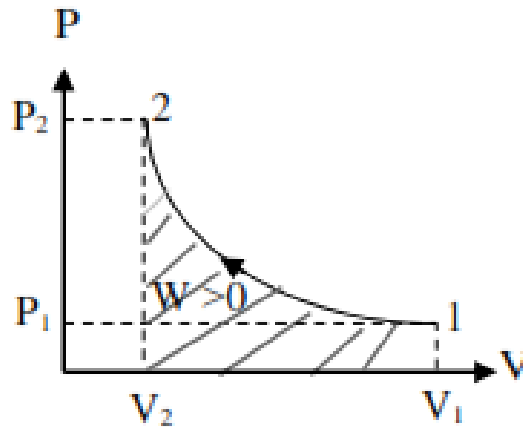
$$W_{12} = P_1 V_1 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = P_2 V_2 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

- **La chaleur : Q_{12}**

La chaleur échangée est donnée par l'application du premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} = 0 \Rightarrow Q_{12} = -W_{12} = nRT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

Représentation dans un diagramme de CLAPEYRON (P, V) :



2) Transformation isobare

La pression du gaz étant constante entre deux états (1) et (2) ($P_1 = P_2 = P$), le travail entre (1) et (2) vaut :

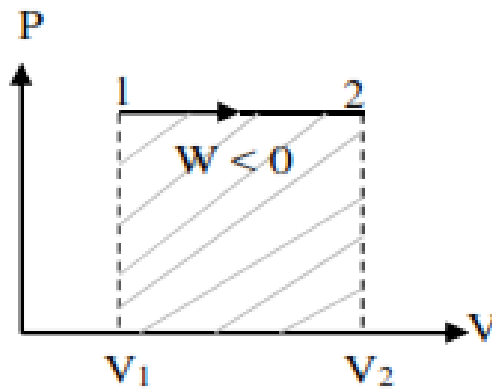
$$W_{12} = -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$$

$$Q_{12} = \Delta H_{12} = n C_p (T_2 - T_1) = Q_P$$

Le premier principe s'écrit :

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = -P(V_2 - V_1) + n C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{12} = -nR (T_2 - T_1) + n C_p (T_2 - T_1) = n C_v (T_2 - T_1)$$

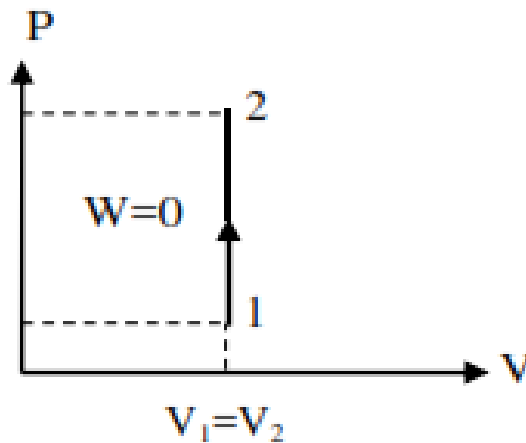


3) *Transformation isochore* ; Soit $Q = n C_V(T_2 - T_1)$

Le volume étant constant entre les deux états (1) et (2) ($V_1 = V_2$), le travail entre (1) et (2)

$$W_{12} = 0 \text{ et } \Delta U_{12} = Q_{12} = n C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{12} = n C_p (T_2 - T_1)$$



4) *Compression adiabatique* ($\delta Q = 0$)

La transformation adiabatique s'effectue sans échange de chaleur, le système est donc thermiquement isolé.

La transformation adiabatique est caractérisée par $\delta Q = 0$, il en résulte : $dU = \delta W$

$$n C_V dT = -PdV \text{ ou bien } n C_V dT + p dV = 0$$

Or :

- $C_p - C_V = R$

- $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ on l'appelle coefficient adiabatique ou exposant adiabatique, on le supposera constant, car il peut dépendre de la température.

$$\text{On tire donc : } C_v = \frac{R}{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{nR}{\gamma-1} dT + p dV = 0$$

$$\text{On a : } nRdT = d(PV) = PdV + VdP \Rightarrow \frac{1}{\gamma-1} (PdV + VdP) + PdV = 0$$

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} PdV + \frac{1}{\gamma-1} VdP = 0$$

$$(\gamma PdV + VdP = 0)/(PV) \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \text{ C'est la différentielle logarithmique de la relation :}$$

$$\mathbf{PV^\gamma = Constante ; C'est la loi de Laplace}$$

Celle-ci est l'équation d'une adiabatique d'un gaz parfait en coordonnée (P ; V), pour l'écrire en coordonnées T,V ou T,P, il suffit de remplacer les variables en utilisant $PV = nRT$, d'où :

$$TV^{\gamma-1} = C^{ste}$$

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

$$\text{On a : } PV^\gamma = C^{ste} \Rightarrow P = \frac{C^{ste}}{V^\gamma}$$

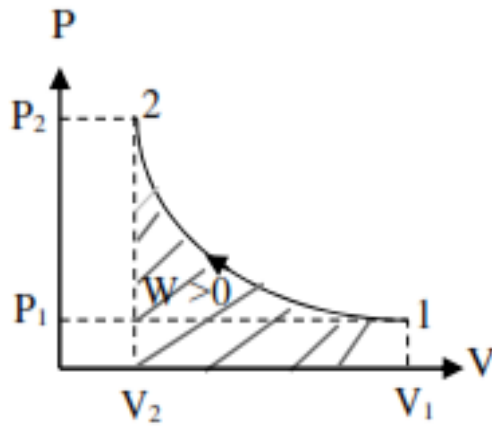
$$Q = 0$$

$$\Delta U_{12} = n C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{12} = n C_p (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

$$W = \Delta U = n C_v (T_2 - T_1) = n \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \text{ soit : } W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1}$$

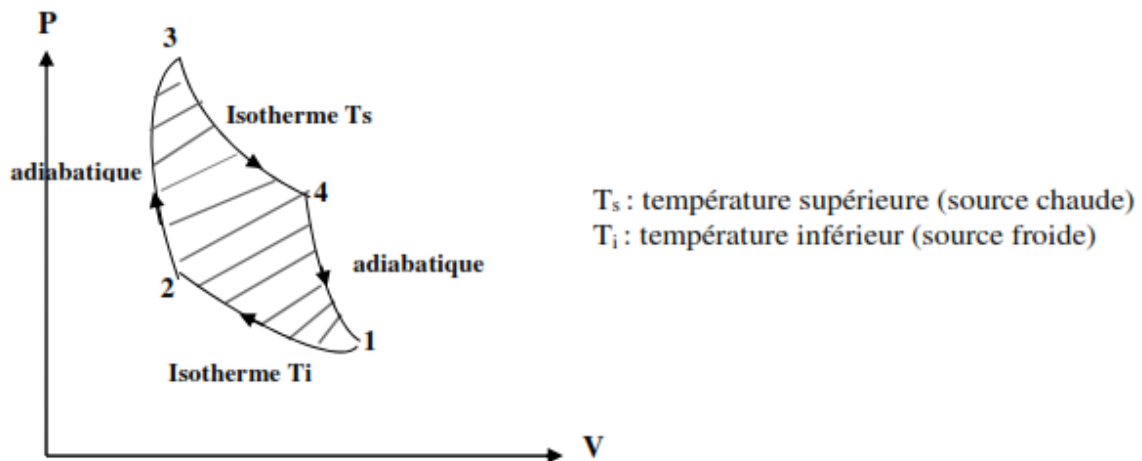
Remarque : comme $\gamma > 1 \Rightarrow \left(\frac{dP}{dV}\right)_{adiabatique} > \left(\frac{dP}{dV}\right)_{isotherme}$



Application: Cycle de CARNOT

Le cycle de Carnot est composé de quatre transformations : deux adiabatiques réversibles et deux isothermes réversibles.

On comprime la substance à la température la plus basse T_i (W_{12} faible) et on la détend à la température la plus élevée T_s (W_{34} grand) afin d'obtenir au total $W_{\text{cycle}} < 0$ (travail du cycle : surface hachurée), cycle moteur.



Bilan thermique du cycle :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = Q_{12} + Q_{34} = -nRT_i \ln \frac{V_1}{V_2} - nRT_s \ln \frac{V_3}{V_4}$$

On a :

$$Q_{23} = 0 \Rightarrow T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_i}{T_s} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$Q_{41} = 0 \Rightarrow T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_i}{T_s} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \text{ ou bien } \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

$$\text{Donc : } Q_{\text{cycle}} = -nRT_i \text{Ln} \frac{V_1}{V_2} - nRT_s \text{Ln} \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow Q_{\text{cycle}} = nR(T_s - T_i) \text{Ln} \frac{V_1}{V_2}$$

$$\text{Ainsi : } W_{\text{cycle}} = -nR(T_s - T_i) \text{Ln} \frac{V_1}{V_2} < 0 \text{ cycle moteur.}$$

5) Rendement d'un cycle

Il est parfois nécessaire d'exprimer le rendement d'un cycle à l'aide du travail utile lorsque le système aura été traité comme un système ouvert. Pour un moteur ditherme, le rendement thermodynamique est défini par le rapport du travail (grandeur utile) sur le transfert thermique fourni par la source chaude (grandeur dépensée), donc :

$$\eta = \frac{-W_{\text{cycle}}}{Q_C}$$

En appliquant le premier principe de la thermodynamique au cours d'un cycle moteur :

$$\Delta U = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_C + Q_f$$

$$W_{\text{cycle}} = -(Q_C + Q_f)$$

Donc :

$$\eta = \frac{Q_C + Q_f}{Q_C}$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_C}$$

Pour un cycle de Carnot, le rendement vaut :

$$Q_f = -nRT_f \text{Ln} \frac{V_1}{V_2} \text{ et } Q_C = -nRT_C \text{Ln} \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} = 1 + \frac{nRT_f \text{Ln} \frac{V_1}{V_2}}{nRT_C \text{Ln} \frac{V_3}{V_4}}$$

On peut simplifier cette expression en utilisant l'équation d'un processus adiabatique pour les processus 2-3 et 4-1, on obtient la relation de volumes suivante : $\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$

Par conséquent, le rendement de la machine de Carnot est : $\eta = 1 - \frac{T_f}{T_C}$

Chapitre V

Second principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique qui énonce la conservation de l'énergie permet de faire le bilan de l'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens de l'échange ou l'évolution thermodynamique des systèmes.

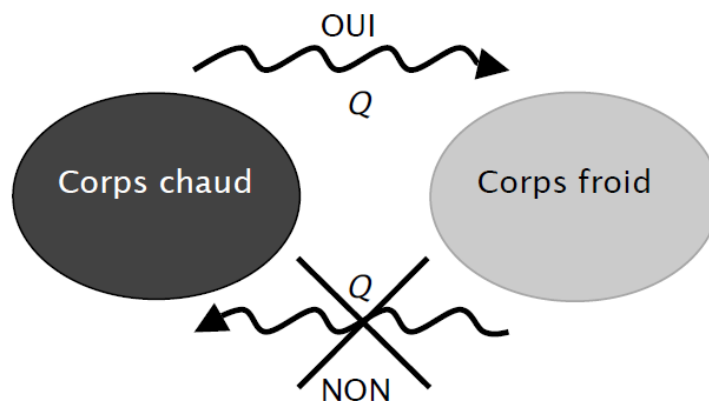
Par exemple, le premier principe ne permet pas de déterminer le sens d'une réaction chimique ou simplement le sens de l'échange de chaleur entre un corps chaud et un corps froid. On sait que la chaleur passe spontanément du chaud vers le froid et non l'inverse. Le premier principe n'exclut pas le transfert spontané de la chaleur du froid vers le chaud : cette transformation est évidemment impossible naturellement.

Il faut donc mettre au point un deuxième principe appelé aussi principe d'évolution, à partir d'expériences thermodynamiques, qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes. Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite entropie S qui décrit le comportement des systèmes.

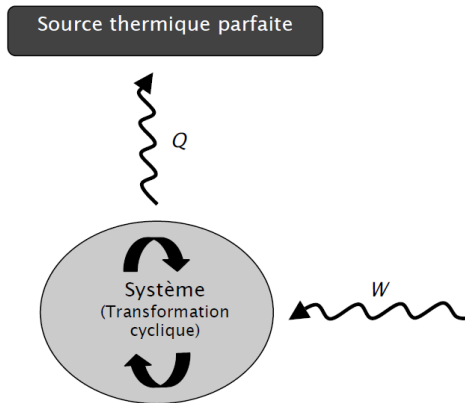
V.1 Énoncés du second principe

Plusieurs énoncés existent pour ce second principe, nous allons en présenter deux :

Énoncé original de Clausius (1822-1888): Cet énoncé postule « qu'il ne peut pas s'effectuer, sans compensation, de passage de chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud ».



Énoncé de Lord Kelvin (1824-1907): « À l'aide d'un système qui décrit un cycle et qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur, il est impossible de recueillir du travail. »



Si l'énoncé de Kelvin n'était pas valable, une voiture pourrait avancer en refroidissant simplement l'air ambiant : il suffirait de prélever la chaleur contenue dans l'atmosphère, d'abaisser sa température jusqu'à provoquer une variation d'état ou une condensation, puis de convertir cette énergie en travail mécanique pour faire tourner le moteur et propulser le véhicule. En réalité, un tel processus est impossible, car la conversion de chaleur en travail nécessite toujours au moins deux sources de chaleur à des températures différentes, comme c'est le cas dans les moteurs thermiques ou les machines frigorifiques. En revanche, il est possible de fournir du travail à un système pour obtenir de la chaleur, ce que l'on réalise dans les dispositifs de chauffage, par exemple lorsqu'un radiateur électrique transforme l'énergie électrique en chaleur, mais avec un rendement global faible.

On adopte ici l'énoncé donné vers 1950 par Ilya Prigogine.

À tout système thermodynamique est associée une fonction d'état appelée entropie et notée S , telle que :

- S est additive, extensive mais non conservative ;
- Lors d'une transformation entre deux états d'équilibre, S varie de

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$

$$\text{Avec } \begin{cases} S_{\text{échangée}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \\ S_{\text{créée}} \geq 0 \end{cases}$$

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique. L'entropie créée d'une transformation réversible est nulle. Elle est strictement positive pour une transformation irréversible.

Le terme d'échange $\int \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ est positif si le système reçoit de l'énergie thermique, et négatif dans le cas contraire. T_{ext} est la température du milieu extérieur à l'endroit de la paroi et au moment où a lieu l'échange thermique δQ . Le symbole \int signifie qu'on intègre non seulement sur l'étendue de la paroi mais aussi tout au long de la transformation.

Concernant l'entropie créée, elle ne peut être négative. C'est précisément cette contrainte qui sépare les transformations impossibles des transformations possibles, le cas $S_{créée} = 0$ étant une limite correspondant aux phénomènes réversibles.

Le deuxième principe donne:

$$dS = \delta S_{créée} + \delta S_{échange}. \text{ La transformation étant réversible } \delta S_{créée} = 0 \text{ et } \delta S_{échange} = \frac{\delta Q}{T}.$$

La température T du système est parfaitement définie pour les mêmes raisons que la pression.

Au final :

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

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int mc_P \frac{dT}{T}.$$

On obtient alors un résultat très important; l'identité fondamentale de la thermodynamique:

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

Ces expressions sont vraies même si la température infinitésimale est réversible car U et S sont des fonctions d'état, leur variation est indépendante du chemin suivi.

On peut faire le même travail avec la fonction enthalpie $H = U + PV$; $dH = dU + PdV + VdP$ et avec

$$dU = -PdV + TdS, \text{ on obtient : } dH = TdS + VdP$$

V.1.1 Exemples de calcul de la variation d'entropie

Supposons qu'on apporte, lors d'un processus réversible, une quantité de chaleur Q à un système se trouvant à la température absolue T . La variation d'entropie du système est :

$\Delta S = \frac{Q}{T}$: pour un processus réversible

Q en joules, T en Kelvin et ΔS en $J.K^{-1}$

Quand on a affaire à une transformation irréversible, l'évaluation de la variation d'entropie d'un système isolé peut se faire en considérant des processus réversibles qui amèneraient le système au même état final.

Le 2^{ème} principe énonce que pour une transformation quelconque, l'entropie totale ne peut jamais décroître.

Avec : $\Delta S_{(total)} = \Delta S_{(système)} + \Delta S_{(milieu\ extérieur)}$; $\Delta S_{(total)} \geq 0$

- Pour un processus réversible : $\Delta S_{(total)} = 0$
- Pour un processus irréversible : $\Delta S_{(total)} > 0$

Du point de vue microscopique, le désordre moléculaire d'un système et de son environnement reste constant si la transformation est réversible et qu'il augmente si la transformation est irréversible.

Soit un mélange de 100g d'eau à $T_1 = 20^\circ C$ et 100 g d'eau à $T_2 = 40^\circ C$ dans un calorimètre supposé parfaitement adiabatique et sans capacité thermique. Le mélange subit une évolution adiabatique isobare.

Bilan énergétique du système :

$$Q_p = 0 = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = mc_p(T_f - T_1) + mc_p(T_f - T_2)$$

A l'équilibre : $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} = 30^\circ C$

La variation d'entropie du système lors de cette transformation est :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc_p \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + mc_p \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) = mc_p \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right)$$

En vertu du second principe :

$$\Delta S = \Delta S_{échangé} + \Delta S_{créée} = 0 + mc_p \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right) > 0 \text{ car } T_f^2 > T_1 T_2$$

Cette transformation est irréversible car elle s'accompagne d'une création d'entropie ; l'opération inverse est donc impossible.

On obtient : $\Delta S_{\text{créée}} = 100 \times 4,2 \times \ln \frac{303^2}{293 \times 313} = 0,46 \text{ J/K}$

Dans le cas de mélange de deux masses différentes m_1 et m_2 on aurait obtenu :

$$\Delta S_{\text{créée}} = mc_p \left(\ln T_f - \frac{m_1 \ln T_1 + m_2 \ln T_2}{m_1 + m_2} \right)$$

Avec : $T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$

Quand $T_1 \neq T_2$, $\ln T_f > \frac{m_1 \ln T_1 + m_2 \ln T_2}{m_1 + m_2}$, $\Delta S_{\text{créée}} > 0$ Cette transformation est irréversible.

Le 2^{ème} principe de la thermodynamique dans sa formulation la plus générale affirme qu'au cours d'une transformation d'un système, l'entropie totale ne peut diminuer :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

- $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ ($\Delta S_{\text{syst}} = -\Delta S_{\text{ext}}$) pour une transformation réversible
- $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ ($\Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$) pour une transformation irréversible

Donc :

- Si l'entropie totale augmente, la transformation est irréversible
- Si l'entropie totale est nulle, la transformation est réversible.
- Si l'entropie totale diminue, la transformation est impossible.

V.1.2 Diagramme entropique

Le diagramme entropique (T, S) représente la température en fonction de l'entropie. Comme le diagramme de Clapeyron (P, V), il ne décrit que des états d'équilibre et des transformations réversibles. Il est particulièrement utile pour l'étude des évolutions isobares et isentropes, ainsi que pour l'analyse des machines thermiques, car il permet de visualiser graphiquement la chaleur échangée et de suivre les transformations successives du fluide.

Lors d'une évolution quasi-statique entre deux états, initial et final, tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre et peuvent donc être représentés par des points du diagramme. Si la transformation est réversible, la chaleur reçue par le système s'écrit :

$$Q = \int_1^2 T \cdot dS$$

Elle est alors représentée graphiquement par l'aire située sous la courbe de l'évolution dans le diagramme (T, S) entre les points 1 et 2 (surface 11'2'2) de l'évolution ouverte (figure V.1a), ou par l'aire comprise à l'intérieur du cycle dans le cas d'une évolution cyclique (figure V.1b).

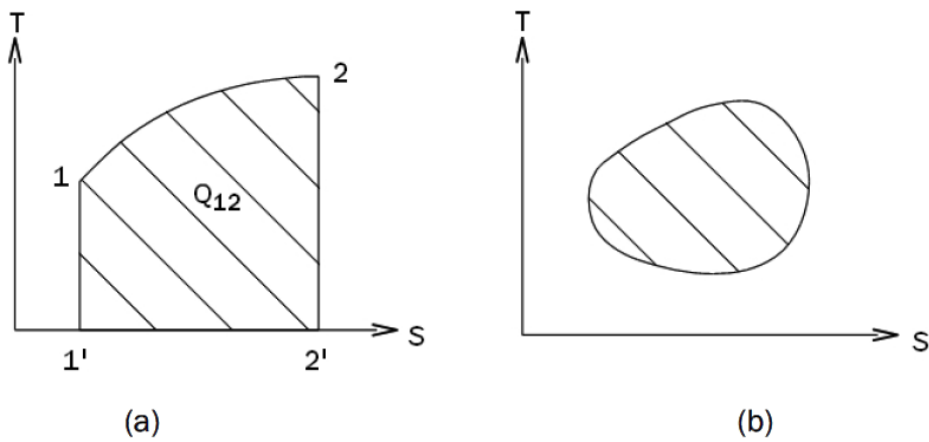
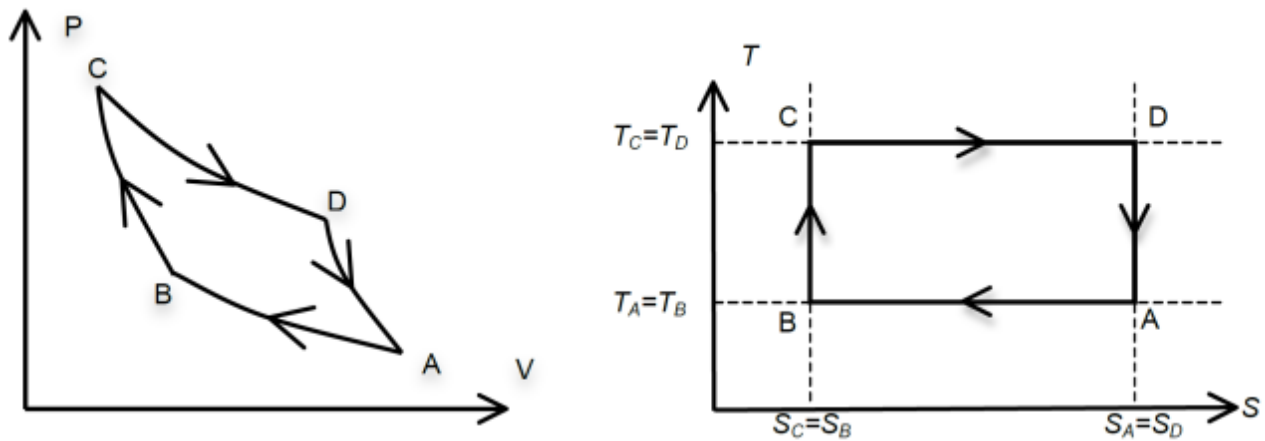


Figure V.1 : Evaluation de la quantité de chaleur, (a) évolution ouverte, (b) cycle.

Exemple : cycle de Carnot représenté dans le diagramme entropique (T, S) et dans le diagramme de Clapeyron (P, V).



V.2 Variations d'entropie d'un gaz parfait selon le type de transformation

Considérons un système fermé subissant une transformation réversible qui le conduit de l'état initial 1 à l'état final 2.

V.2.1 Transformation réversible isochore

$$A \quad V = C^{\text{ste}} ; dQ = dQ_V = nC_V dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_V}{T} = \int_1^2 nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\text{Si } C_V = C^{\text{ste}}, \text{ on aura : } \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

V.2.2 Transformation réversible isobare

$$A P = C^{\text{ste}} ; dQ = dQ_P = nC_P dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_P}{T} = \int_1^2 nC_P \frac{dT}{T}$$

$$\text{Si } C_P = C^{\text{ste}}, \text{ on aura : } \Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

V.2.3 Transformation réversible isotherme

A température ambiante, l'entropie d'un système s'écrit :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T}$$

Transformation isotherme : $T = C^{\text{ste}}$, $\Delta U = 0$; donc : $\Delta T = 0$, d'où $Q = -W$

$$W = - \int_1^2 P dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

On trouve alors :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

V.2.4 Transformation réversible adiabatique

$$dQ = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = 0$$

V.2.5 Variation de l'entropie lors d'un changement d'état

Dans le cas d'un changement d'état physique de la matière au cours d'une transformation, la chaleur échangée correspond à la chaleur latente.

$$Q = \Delta H \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Avec :

ΔH : Chaleur latente de Vaporisation, Fusion ou Sublimation

T : Température du changement d'état physique de la matière

V.2.6 Expressions de l'entropie d'un gaz parfait en fonction des différentes variables d'état : (T,V) , (T,P) et (V,P)

- $\Delta S(T, V)$:

$$dU = dQ + dW \text{ 1}^{\text{er}} \text{ principe de la thermodynamique}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ 2}^{\text{ème}} \text{ principe de la thermodynamique}$$

$$dW = -PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV$$

Pour une mole de gaz parfait $P = \frac{RT}{V}$

$$\Rightarrow C_V dT = TdS - \frac{RT}{V} dV \Rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

- $\Delta S(T, P)$:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV) \text{ 1er principe de la thermodynamique}$$

$$\Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + VdP \text{ car } dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP$$

Pour une mole de gaz parfait $V = \frac{RT}{P}$

$$\Rightarrow C_P dT = TdS + \frac{RT}{P} dP \Rightarrow dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

- $\Delta S(V, P)$:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow R \frac{dV}{V} = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} - C_V \frac{dT}{T} = (C_P - C_V) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Selon la relation de Mayer : $C_P - C_V = R$

$$\text{Donc : } R \frac{dV}{V} = R \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$\Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$ Cette relation peut ensuite être remplacée dans l'expression différentielle de l'entropie :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

ou, de façon équivalente,

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\text{On obtient : } dS = C_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + R \frac{dV}{V} = C_V \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P} + C_P \frac{dV}{V} - C_V \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_P \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P}$$

V.2.7 Détermination de l'entropie créée

Dans une transformation réelle, l'entropie créée ne peut pas être calculée directement ; elle est uniquement déduite de la différence entre l'entropie du système et celle échangée avec le milieu extérieur :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{éch}} + \Delta S_{\text{créée}}$$

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{éch}}$$

Avec :

$\Delta S_{\text{créée}}$: La variation d'entropie créée

ΔS_{sys} : La variation d'entropie du système

$\Delta S_{\text{éch}}$: La variation d'entropie échangée avec le milieu extérieur.

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{éch}} = \int \frac{dQ_{\text{éch}}}{T_{\text{éch}}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T_{\text{éch}}}$$

Avec :

$T_{\text{éch}}$: Température du milieu extérieur échangé avec le système, généralement considérée comme constante.

Dans le cas d'une transformation réelle (irréversible), la variation d'entropie créée est positive. En revanche, pour une transformation idéale (réversible), on a : $\Delta S_{\text{créée}} = 0$.

Application :

Déterminer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait se détendant de 30 L à 50 L au cours d'une transformation isotherme et irréversible et en déduire l'entropie créée.

Solution :

1. *Variation d'entropie du système :*

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$W = - \int_1^2 PdV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2(8.314) \ln \frac{50}{30} = 8,52 \text{ J/K}$$

2. Entropie créée

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{créée}} + \Delta S_{\text{éch}} \Rightarrow \Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{éch}}$$

$$\Delta S_{\text{éch}} = \int \frac{dQ_{\text{éch}}}{T_{\text{éch}}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T_{\text{éch}}} = -\frac{W_{\text{irr}}}{T_{\text{éch}}} = \frac{1}{T} \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = \frac{P_{\text{ext}}}{T} (V_2 - V_1) = \frac{P_2}{T} (V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{nRT}{V_2} \Rightarrow \Delta S_{\text{éch}} = \frac{nRT}{TV_2} (V_2 - V_1) = \frac{nR}{V_2} (V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{éch}} = \frac{2(8.314)}{50} (50 - 30) = 6,65 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{éch}} = 8,52 - 6,65 = 1,87 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{créée}} = 1,87 \text{ J/K}$$

V.3 Application du second principe aux machines thermiques

V.3.1 Notion de machine thermique

On appelle machine thermique tout dispositif capable de convertir de l'énergie thermique en énergie mécanique (et inversement) et subissant une transformation cyclique. Cela suppose que le système revient, après diverses transformations, dans son état initial. Nous allons restreindre notre étude aux cas particulier mais fondamental des machines thermiques dithermes. Il s'agit de machines thermiques qui au cours d'un cycle vont être en contact successivement avec deux sources thermiques parfaites, une source dite froide à T_F et une source dite chaude à T_C .

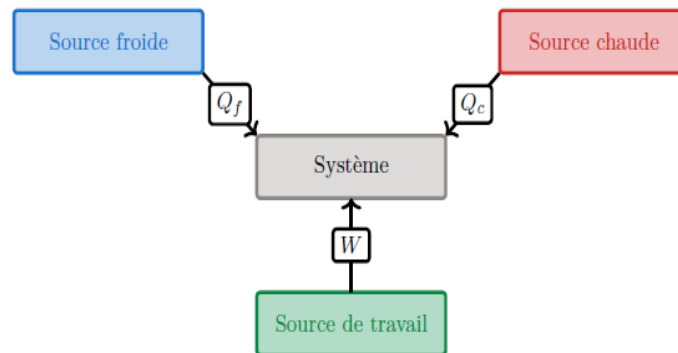


Figure V.2 : Schéma de principe d'une machine thermique à deux sources

Dans ce schéma les flèches représentent le sens des échanges énergétiques. Par défaut, ils sont orientés vers le système, conformément aux conventions de la thermodynamique. Par la suite, les flèches donneront le sens réel des échanges énergétiques. Une flèche s'éloignant du système traduisant une perte énergétique de la part du système et donc une valeur négative de cet échange.

On classe les machines thermiques dithermes en deux catégories en fonction du signe de W . Les machines motrices fournissent du travail au milieu extérieur, ce qui implique $W < 0$, on y retrouve les moteurs (voiture, avion), les turbines à gaz, . . . et les machines réceptrices reçoivent ce travail $W > 0$ du milieu extérieur, on y retrouve les réfrigérateurs, les climatisations et les pompes à chaleur.

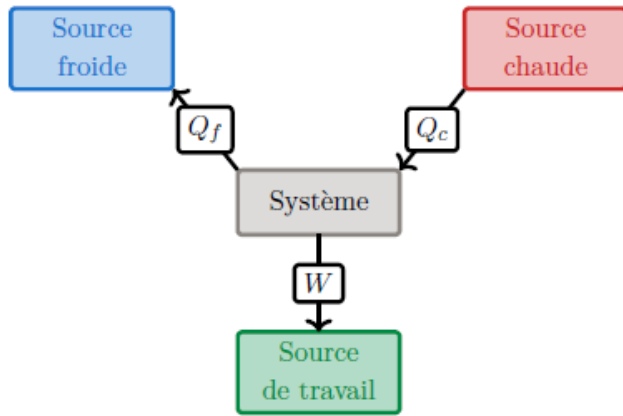


Figure V.3 : Schéma fonctionnel d'un moteur

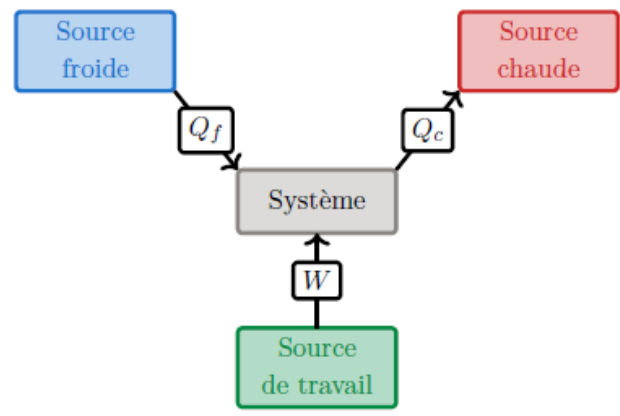


Figure V.4 : Schéma fonctionnel d'un réfrigérateur

Dans le schéma fonctionnel d'un moteur, la source chaude fournit l'énergie au système ($Q_c > 0$), une partie de cette énergie est transférée au milieu extérieur sous forme de travail ($W < 0$) et le reste est également fourni au milieu extérieur mais sous forme d'énergie thermique $Q_f < 0$.

Dans le schéma fonctionnel d'un récepteur, la source de travail fournit l'énergie au système ($W > 0$), pour s'opposer à la tendance naturelle qu'à l'énergie thermique de circuler de la source chaude vers la source froide. Ainsi, grâce au travail, le système peut prélever de l'énergie thermique à la source froide ($Q_f > 0$) et la céder à la source chaude ($Q_c < 0$).

Bilans énergétique et entropique

Au cours d'un cycle où l'on revient au point de départ, les deux principes pour une machine thermique sont :

$$\text{le 1}^{\text{er}} \text{ principe s'écrit : } \Delta U = Q_c + Q_f + W = 0$$

Le 2^{ème} principe s'écrit : $\Delta S = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{éch}} + \Delta S_{\text{créée}} = 0$, puisque l'entropie est une fonction d'état.

$$\Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + \Delta S_{\text{créée}} = 0 \text{ avec } \Delta S_{\text{créée}} \geq 0$$

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

C'est l'inégalité de Carnot-Clausius, avec le signe $<$ si la transformation est irréversible, et $=$ si elle est réversible.

De façon générale, avec n sources, l'inégalité de Carnot-Clausius s'écrit : $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

V.3.2 Cycles thermodynamiques

L'étude des cycles thermodynamiques réels se révèle souvent complexe en raison de la présence de phénomènes tels que les frottements, les irréversibilités ou encore les déséquilibres thermodynamiques. Afin de simplifier leur analyse et de mieux comprendre leurs principes fondamentaux, on procède généralement à une idéalisation des cycles. Cette approche permet de réaliser des études analytiques accessibles, de mettre en évidence les effets principaux et de tirer des conclusions applicables aux cycles réels.

Dans ce cadre, plusieurs hypothèses simplificatrices sont couramment adoptées :

- Les processus d'expansion et de compression sont supposés quasi-statiques, assurant ainsi une homogénéité des variables d'état dans tout le système.
- Tous les processus sont considérés comme réversibles d'un point de vue interne (même si ce n'est pas nécessairement le cas vis-à-vis de l'extérieur).
- La combustion est remplacée par un apport de chaleur provenant d'une source externe.
- Dans le cas des cycles à gaz, le fluide de travail est assimilé à un gaz parfait.
- Les capacités calorifiques sont souvent supposées constantes afin de simplifier les relations thermodynamiques.

1) Cycle de Carnot

L'application du deuxième principe à une machine thermique réversible idéale montre que son rendement est toujours inférieur à 100%. Dans les moteurs réels (comme les moteurs automobiles), la présence inévitable de frottements et de turbulences rend les processus irréversibles et réduit davantage le rendement. Cette limite fondamentale a été mise en évidence par Sadi Carnot en 1824 à travers le théorème de Carnot, démontré à partir de l'étude d'un moteur réversible idéal : le cycle de Carnot.

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique représentant le rendement maximal qu'un moteur puisse atteindre. L'efficacité des autres cycles et des machines réelles est toujours évaluée par comparaison à ce cycle idéal. Il décrit le fonctionnement d'un moteur entre deux sources de chaleur et se compose de quatre transformations réversibles.

C'est le cycle décrit par une machine ditherme, composé de deux transformations isothermes, correspondant aux échanges avec les sources de chaleur, et de deux transformations adiabatiques, assurant le passage de la machine d'une source à l'autre.

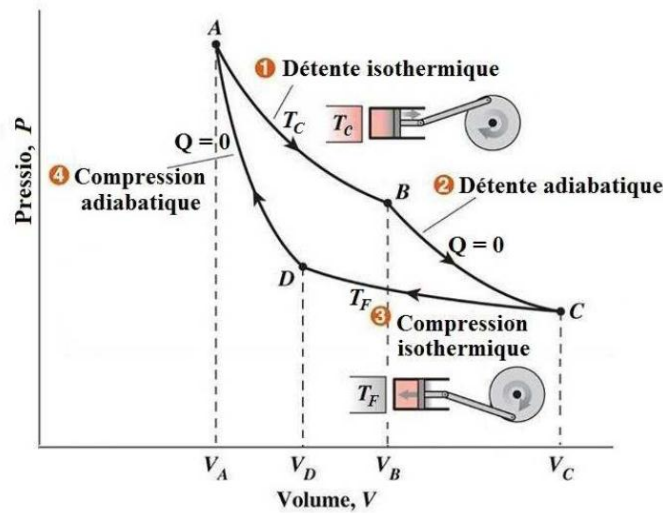


Figure V.5 : Cycle de Carnot

Bilans énergétique

Calcul du travail W_{AB} échangé avec l'extérieur et de la chaleur Q_{AB} échangée avec les sources :

On pose T_2 comme la température de la source chaude et T_1 comme la température de la source froide.

Au cours du trajet AB il y a une détente isotherme donc : $W_{AB} = - \int_A^B P dV$

D'après l'équation des gaz parfaits $P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_{AB} = -nRT_2 \int_A^B \frac{dV}{V} = -nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$

$$\Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A) = 0; T_B = T_A = T_2$$

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = 0; W_{AB} = -Q_{AB} \Rightarrow Q_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A};$$

$V_B > V_A$ détente isotherme $\Rightarrow Q_{AB} > 0$ la chaleur est reçue.

Calcul du travail W_{BC} échangé avec l'extérieur et de la chaleur Q_{BC} échangée avec les sources :

La transformation BC est une détente adiabatique donc : $Q_{BC} = 0$

$$\Delta U_{AB} = W_{BC} = nC_V(T_C - T_B) = nC_V(T_1 - T_2)$$

Calcul du travail W_{CD} échangé avec l'extérieur et de la chaleur Q_{CD} échangée avec les sources :

La transformation CD est une compression isotherme donc :

$$W_{CD} = -nRT_1 \int_C^D \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\Delta U_{CD} = W_{CD} + Q_{CD} = 0 \Rightarrow W_{CD} = -Q_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Calcul du travail W_{DA} échangé avec l'extérieur et de la chaleur Q_{DA} échangée avec les sources :

La transformation DA est une compression adiabatique donc : $Q_{DA} = 0$

$$\Delta U_{DA} = W_{DA} = nC_V(T_A - T_D) = nC_V(T_2 - T_1)$$

Bilans entropique

Le cycle de Carnot est réversible donc $\Delta S_{(totale)} = 0$

$$\Delta S_{AB} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\Delta S_{BC} = 0$$

$$\Delta S_{CD} = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\Delta S_{DA} = 0$$

$$\Delta S_{(totale)} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = -\frac{Q_1}{Q_2}$$

Le cycle de Carnot est réversible si les isothermes et adiabatiques sont réversibles. On peut représenter le cycle réversible dans le diagramme (P, V) (Figure V.5) et le diagramme (T, S) (Figure V.6) :

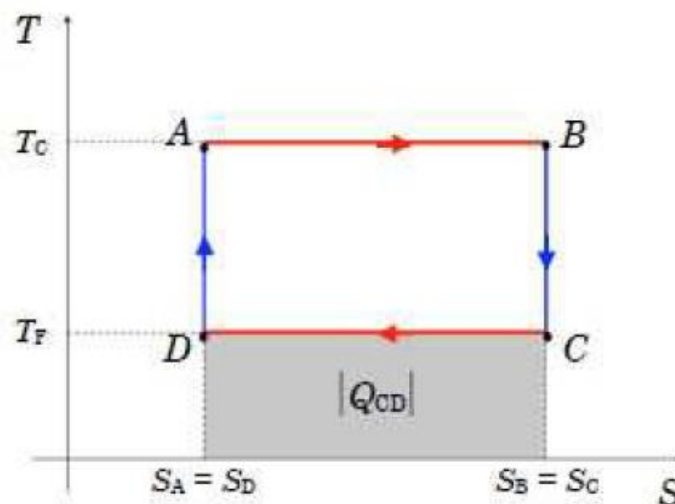


Figure V.6 : Cycle de Carnot dans le diagramme entropique

2) Rendement d'un moteur

Le rendement ou l'efficacité η d'une machine thermique compare le transfert ou la transformation utile qu'elle effectue avec le coût énergétique qu'elle engendre. Nous retiendrons la définition de principe suivante :

$$\eta = \left| \frac{\text{transfert utile}}{\text{dépense énergétique}} \right|$$

Le rendement d'un moteur thermique η d'un moteur thermique est défini comme étant le travail fourni divisé par la chaleur consommée:

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

D'après le premier principe, sur un cycle : $\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_C + Q_f = 0$

Avec :

W_{cycle} : le travail net échangé sur un cycle complet

Q_f : la chaleur échangée avec la source froide

Q_C : la chaleur échangée avec la source chaude.

$$W_{\text{cycle}} = -(Q_C + Q_f)$$

$$\eta = \frac{Q_C + Q_f}{Q_C} = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} ; \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_f}{T_C} = \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{Q_f}{Q_C}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} = 1 - \frac{T_f}{T_C}$$

Le rendement maximal de toute machine thermique, fonctionnant entre une source chaude à la température T_c , et une source froide à la température T_f , est atteint lorsque toutes les transformations sont réversibles, et a pour valeur :

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_C}$$

3) Rendement d'un réfrigérateur ou d'un climatiseur

Pour une machine frigorifique, on s'intéresse à la chaleur enlevée à la source froide (intérieur de réfrigérateur) et on fournit un travail W , en général sous forme électrique. On définit l'efficacité de la machine frigorifique par :

$$\eta = \frac{Q_f}{W} ; \text{ Avec } Q_f \text{ et } W > 0$$

On a:

$$\eta = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{-(Q_c + Q_f)} = \frac{1}{-(1 + \frac{Q_c}{Q_f})}$$

L'efficacité maximal est obtenue pour :

$$\frac{Q_c}{Q_f} = -\frac{T_c}{T_f} \text{ et } \eta = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Supposant que $T_f = 260 \text{ K}$ et $T_c = 300 \text{ K}$, on a $\eta = \frac{260}{300-260} = 6,5$ c'est-à-dire on retire 6,5 joules de chaleur de la source froide quand on fournit un travail électrique de 1 joule.

Dans cet exemple, $\eta = 6,5$ ne représente pas le rendement d'un moteur. C'est en réalité le coefficient de performance (COP) d'une pompe à chaleur ou d'un réfrigérateur. Un COP peut être largement supérieur à 1, puisqu'il ne correspond pas à un rapport « énergie produite / énergie consommée », mais à la quantité de chaleur transférée pour une unité de travail fourni. C'est donc parfaitement cohérent pour un réfrigérateur.

4) Principaux cycles du moteur à combustion interne

Un moteur à combustion interne est un organe transformateur d'énergie. Il transforme l'énergie thermique produite par la combustion (carburant + comburant) en énergie motrice mécanique.

Un moteur est dit à combustion interne si la combustion se fait à l'intérieur du moteur. On parle de moteur à combustion externe si l'énergie est transportée par un fluide caloporteur à l'extérieur de celle-ci. Cas d'une turbine à vapeur par exemple.

Les trois (03) principaux types du moteur à combustion interne peuvent être résumés de la manière suivante:

- a) Cycle de BEAU DE ROCHAS (cycle à apport de chaleur à volume constant) utilisé dans les moteurs à allumage commandés.

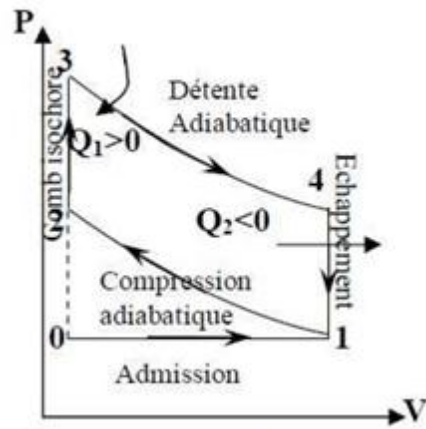


Figure V.7 : Cycle de Beau de Rochas

b) Cycle Diesel pur (cycle à apport de chaleur à pression constante) concerne les moteurs à allumage par compression.

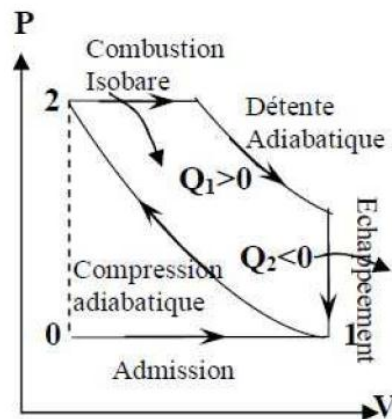


Figure V.8 : Cycle de Diesel pur

c) Cycle de SABATHE ou cycle mixte appelé aussi cycle de SEILIGER. C'est une combinaison des cycles de BEAU DE ROCHAS et DIESEL pur.

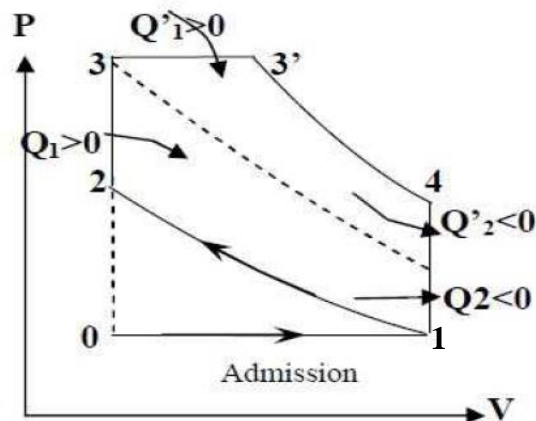


Figure V.9 : Cycle de Sabathe ou Seiliger.

Exercice d'application :

On considère une mole de gaz carbonique à la température $T_1 = 150 \text{ °C}$ dans un volume $V_1 = 1 \text{ litre}$, et sous une pression P_1 (état A). Cette mole subit une détente adiabatique réversible jusqu'à un état B où son volume vaut $V_2 = 10 V_1$, et sa température est T_2 . Le gaz subit ensuite une compression isotherme réversible qui l'amène à la pression initiale P_1 (état C).

Le gaz est ensuite réchauffé jusqu'à la température T_1 à pression constante.

1°/ Tracer le cycle suivi par le gaz dans un diagramme de Clapeyron (P, V). S'agit-il d'un cycle moteur ?

2°/ Calculer la pression initiale P_1 et la température T_2 de la source froide.

3°/ Calculer les quantités de chaleur reçues par le gaz au cours des trois transformations AB, BC et CA.

4°/ Établir le bilan entropique. Commenter le résultat.

5°/ Calculer le travail fourni au gaz au cours du cycle.

6°/ Calculer l'efficacité de cette machine, et évaluer son rendement en comparant cette efficacité à celle du cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures T_1 et T_2 .

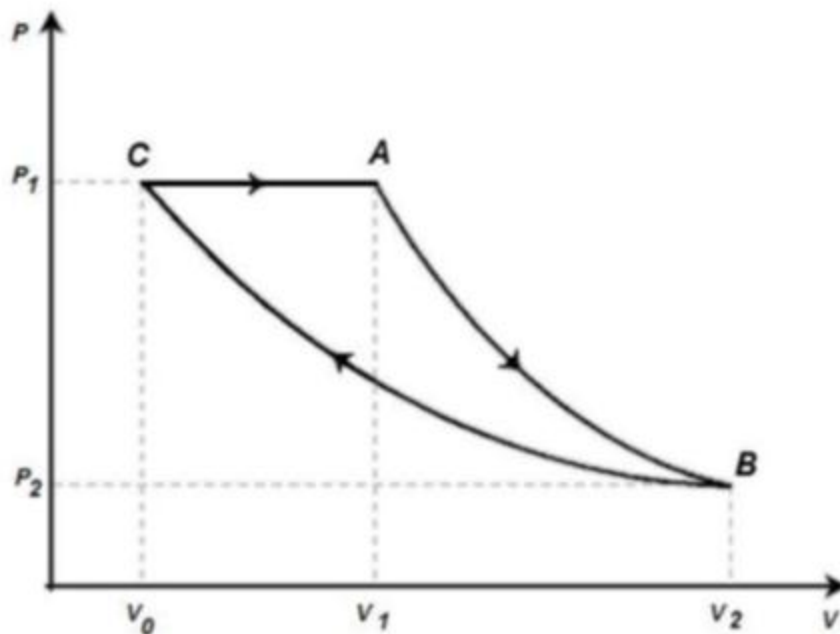
On donne :

La constante des gaz parfaits est $R = 8,31 \text{ J. mole/K}$.

Le gaz carbonique est assimilé à un gaz parfait pour lequel $\gamma = 4/3$.

Solution :

1) Diagramme de Clapeyron



Cycle du gaz en diagramme (P, V)

2) La pression P se calcule à l'aide de la loi des gaz parfaits

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = 3,521 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$P_1 = 3,52 \text{ bars.}$$

La transformation entre les états A et B est une détente adiabatique, au cours de laquelle la quantité $TV^{\gamma-1}$ est constante, $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$.

On en déduit : $T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1}$

$$T_2 = 423(0.1)^{1/3} = 196\text{K}$$

- 3) La transformation entre A et B est une détente adiabatique, donc $Q_{AB}=0$
- La transformation B et C est une compression isotherme quasi-statique.
 - L'énergie interne du gaz est conservée.
 - La pression extérieure agissante est à tout instant celle du gaz :

$$\delta Q = PdV \text{ et } Q_{BC} = \int \delta Q = nRT_2 \ln \frac{V_0}{V_2}$$

La compression est isotherme, on écrit donc :

$$P_2 V_2 = P_1 V_0 \Rightarrow \frac{V_0}{V_2} = \frac{P_2}{P_1} \text{ et comme } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

Donc :

$$Q_{BC} = \gamma nRT_2 \ln \frac{V_0}{V_2} = \frac{4}{3} 8,31 \ln(0,1) = -5001 \text{ J}$$

De C à A, le gaz est réchauffé à pression constante et la chaleur fournie au gaz vaut :

$$Q_{BC} = nC_P(T_1 - T_2)$$

Avec :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

On obtient : $C_P = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$

$$\text{Ainsi : } Q_{CA} = 4,8,31(423 - 196) = 7546\text{J}$$

- 4) La transformation entre A et B est adiabatique et réversible (isentropique) :

$$\Delta S_{AB} = 0$$

Pendant la compression isotherme BC :

$$dU = dQ + dW = TdS - PdV = 0$$

Donc :

$$dS = nR \frac{dV}{V} \Rightarrow S = \int nR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow S_{BC} = nR \ln \frac{V_0}{V_2} = \gamma nR \ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{4}{3} 8,31 \ln(0,1) = -25,5\text{J/K}$$

Au cours du réchauffement isobare, on a :

$$dH = nC_p dT = TdS \Rightarrow S_{CA} = nC_p \ln \frac{T_1}{T_2} = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_2} = 4,8,31 \ln \left(\frac{423}{196} \right) = 25,5 J/K$$

Sur le cycle, la variation totale d'entropie vaut :

$$\Delta S_{cycle} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0 - 25,5 + 25,5 = 0$$

$\Delta S_{cycle} = 0$ l'entropie est une fonction d'état.

5) Calcule du travail fourni au gaz au cours du cycle.

Sur un cycle, la variation de l'énergie interne du gaz est nulle :

$$\Delta U_{cycle} = 0$$

$$\Rightarrow W_{cycle} + Q_{cycle} = 0$$

$W_{cycle} = -Q_{cycle} = -(Q_{BC} + Q_{CA}) = 5001 - 7546 = -2535 J$. Le cycle produit donc du travail.

6) Calcule de l'efficacité de cette machine :

L'efficacité de cette machine est le rapport entre le travail généré et l'énergie dépensée sous forme de chaleur fournie au gaz :

$$\eta = \frac{|W_{cycle}|}{Q_{CA}} = \frac{2535}{7546} = 33,6\%$$

Le rendement r de cette machine s'évalue en comparant son efficacité à l'efficacité maximale du cycle de Carnot :

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{196}{423} = 53,7\%$$

Donc :

$$r = \frac{33,7}{53,7} = 62,8\%$$

Cette machine transforme environ un tiers de la chaleur qu'on lui fournit en travail mécanique. Comparée au maximum théorique d'un moteur parfait (cycle de Carnot), elle atteint un peu plus de 60 % de ce potentiel. Cela montre qu'elle fonctionne correctement, mais qu'il y a toujours des pertes énergétiques inévitables.

Chapitre VI

Propriétés des corps purs

Dans le domaine de la maintenance industrielle, la compréhension des propriétés physico-chimiques des matériaux et des fluides est essentielle. Qu'il s'agisse de lubrifiants, de fluides hydrauliques, de gaz comprimés, de matériaux métalliques ou de fluides caloporteurs, l'ingénieur ou le technicien de maintenance doit connaître leurs comportements, leur évolution avec la température et la pression, et leurs limites d'utilisation. Pour décrire ces substances, il est indispensable d'introduire la notion de corps pur. Ce concept, fondamental en chimie et en physique, permet d'expliquer la manière dont une matière se comporte lorsqu'elle est soumise à des sollicitations thermiques, mécaniques ou chimiques.

Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés des corps purs, leur comportement thermodynamique et leurs principaux changements d'état. L'objectif est de fournir les notions essentielles permettant d'analyser et d'exploiter ces phénomènes dans différents contextes industriels.

VI.1 Surface des phases d'un corps pur

Un corps pur est une substance qu'il est impossible de séparer en d'autres corps par des procédés de séparation tels que la décantation, la filtration ou la distillation. Un corps pur existe sous trois phases : Solide, liquide et gaz. Les deux phases solide et liquide sont appelées phases condensées, les deux phases vapeur et liquide sont appelées phases fluides.

Lorsque deux phases d'un même corps pur sont présentes en même temps, nous pouvons aisément constater qu'elles sont distinguables l'une de l'autre, les différentes phases d'un corps pur ne se mélangent pas entre elles. Le schéma suivant (figure VI.1) présente la nomenclature des différentes transitions entre ces phases, appelées changements d'état.

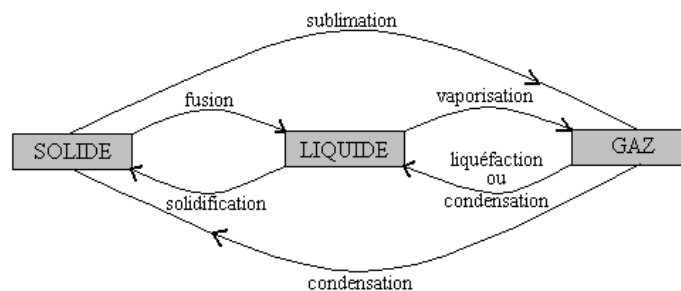


Figure VI.1 : Les changements d'état

Ces phases ne se manifestent que pour des valeurs bien déterminées de la pression P , de la température T et du volume V . La représentation de ces états repose sur une généralisation du tracé des isothermes, chacune étant située dans un plan spécifique.

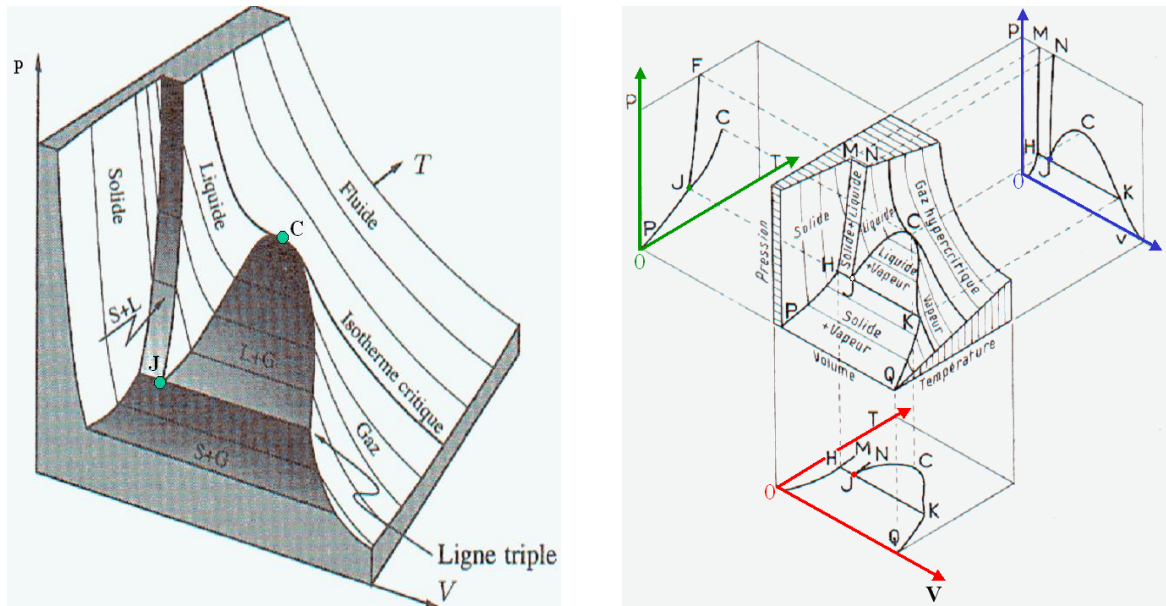


Figure VI.2 : Représentation des trois états de la matière d'un corps pur dans l'espace tridimensionnel (P, V, T).

Considérons un mélange liquide-vapeur à la température $T < T_C$. Les différents états de cet équilibre sont représentés par le segment **HK** (figure VI.2), dont la projection sur le plan (P, T) correspond à un point unique. Ainsi, pour chaque température d'un mélange liquide-vapeur, il n'existe qu'une seule pression possible.

Les changements de phase des corps purs s'accompagnent d'échanges d'énergie considérables.

VI.2 Point critique (P_C)

Le point critique en chimie physique se réfère à la pression et la température au-delà desquelles une substance ne peut exister qu'en tant que phase fluide homogène, sans distinction entre l'état liquide et l'état gaz. A titre d'exemple, au point critique de l'eau :

$$T_C = 647,096 \text{ K}$$

$$P_C = 22,064 \text{ MPa}$$

L'eau devient un fluide supercritique avec des propriétés intermédiaires entre celles des gaz et des liquides. La compréhension et l'identification du point critique sont essentielles pour de nombreuses applications industrielles, notamment dans la production de gaz naturel en phase

supercritique, ainsi que pour la conception, le fonctionnement et la maintenance des équipements utilisés dans divers procédés d'ingénierie, en particulier en génie chimique.

VI.3 Point triple (P_{III} ou P_T)

Le point triple est la température et la pression auxquelles peuvent coexister en équilibre trois phases d'un corps pur, en particulier les phases solide, liquide et vapeur. Pour l'eau, le point triple est un état particulier dans lequel l'eau existe simultanément dans les trois états physiques et en équilibre thermodynamique.

$$\text{Pression du point triple} = 611,657 \text{ Pa (0,0060366 atm)}$$

$$\text{Température du point triple} = 273,16 \text{ Kelvin (0.01}^\circ\text{C)}$$

La température du point triple de l'eau est une température de référence importante pour l'étalonnage des capteurs de température et des thermomètres. En effet, Certains thermomètres utilisent le point triple du gallium, car sa valeur (302,918 K) est proche de la température ambiante.

Dans le domaine scientifique, l'étalonnage exige le maintien d'une température parfaitement stable. Afin d'assurer une cohérence universelle, l'échelle internationale de température a adopté le point triple de l'eau, défini à 273,16 K, comme référence fondamentale. Ce point triple constitue encore aujourd'hui un étalon essentiel pour les opérations d'étalonnage dans les laboratoires du monde entier.

VI.4 Pression de vapeur saturante

Nous savons que pour toute température T comprise entre la température du point triple et la température critique, il existait une pression p et une seule pour laquelle le corps pur est en équilibre liquide-vapeur. Ces couples de valeurs (p, T) décrivent la courbe de vaporisation.

Par définition, la pression pour laquelle à une température T donnée un corps pur est en équilibre liquide-vapeur est appelée pression de vapeur (ou pression de saturation) du corps pur considéré. On la notera $P_s(T)$ et généralement exprimée en Pa (pascal) ou en atm (atmosphère). La pression de vapeur d'un corps pur varie donc entre la pression du point triple (P_T) et la pression du point critique (P_C).

De même, pour toute pression P comprise entre P_T et P_C , il existe une seule température pour laquelle le corps pur est diphasique (équilibre liquide-vapeur). Cette température est appelée la température d'ébullition du composé considéré sous la pression P . On la notera T_{eb} .

La courbe ci-dessous illustre la variation de la pression de vapeur saturante en fonction de la température et permet de distinguer deux états du fluide :

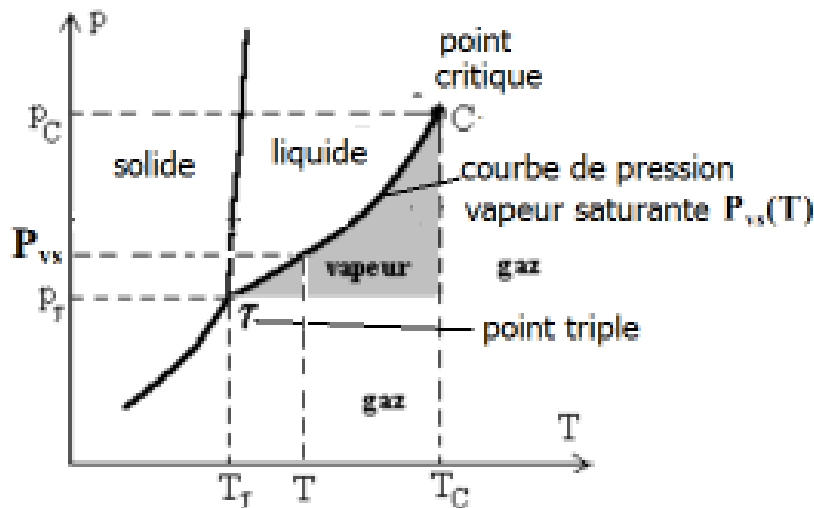


Figure VI.3 : Différentes phases d'un corps pur.

- $P < P_s$ le fluide est à l'état gazeux,
- $P > P_s$ le fluide est à l'état liquide,
- $P = P_s$ le fluide est en équilibre liquide-vapeur.

La formule de Duperray fournit une bonne approximation de la pression de vapeur saturante pour l'eau dans la plage de température $100\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$:

$$P_{sat,eau}(T) = P_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^4$$

Où :

- $P_0 = 1,0\text{ atm}$, $T_0 = 100\text{ °C}$
- Les températures T et T_0 sont à exprimer en degrés Celsius et pas en Kelvins

VI.5 Comportement des systèmes

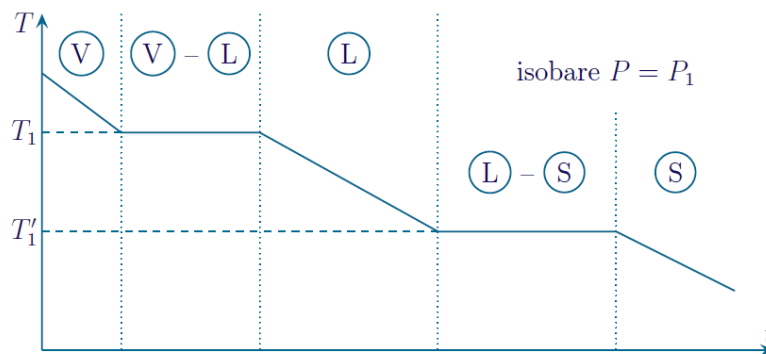
VI.5.1 Courbes de refroidissement isobare

Une certaine quantité d'un corps pur est mise dans une enceinte fermée et déformable, la pression à laquelle est soumise le corps pur est de ce fait contrôlable. La préparation est chauffée, puis laissée à refroidir par la suite. Il a été constaté que suivant la valeur de la pression, les résultats obtenus sont qualitativement différents.

Pour chaque corps pur, il existe en particulier deux valeurs de pression, notées P_{III} appelée pression du point triple et P_C appelée pression critique, qui modifient profondément la nature des phénomènes observés. Ces pressions particulières marquent des changements fondamentaux dans le comportement du système.

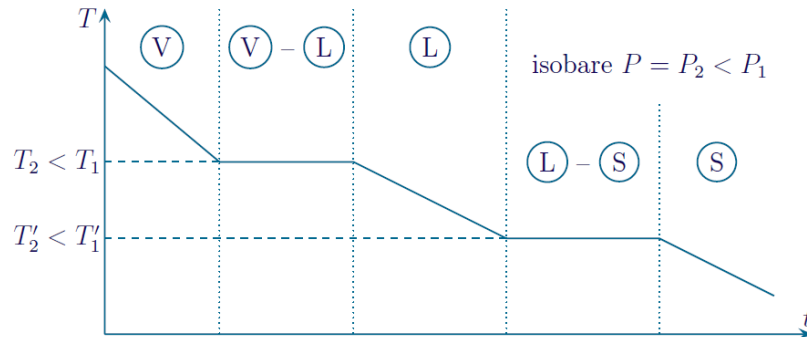
a) Pour $P_{III} < P < P_C$

Sur les courbes de refroidissement suivantes, nous avons indiqué les domaines V, L et S correspondant respectivement aux phases vapeur, liquide et solide.



Lors du refroidissement du corps pur, plusieurs étapes apparaissent clairement : tout d'abord, le corps pur est entièrement sous forme vapeur. Lorsque la température atteint T_1 , une coexistence de phases se produit : le corps pur se trouve alors simultanément sous forme vapeur et sous forme liquide, et tant que cette coexistence persiste, la température reste constante. Une fois que tout le corps pur est devenu liquide, la température recommence à diminuer progressivement. Lorsque la température atteint T'_1 , des fragments de solide apparaissent : c'est la coexistence liquide-solide, et là encore la température demeure constante tant que les deux phases sont présentes. Enfin, lorsque le corps est entièrement solidifié, la température peut à nouveau décroître continuellement.

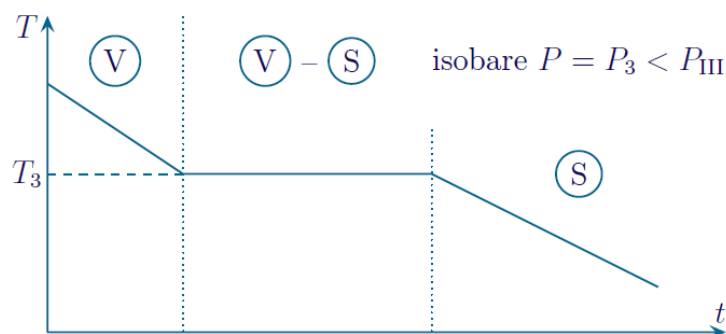
Si nous effectuons un nouveau refroidissement isobare à une pression $P_2 < P_1$, mais toujours située dans l'intervalle $P_{III} < P_2 < P_1$, nous observons qualitativement le même comportement que précédemment.



La seule différence notable concerne les températures de coexistence, qui ne sont plus les mêmes : les transitions entre les phases vapeur, liquide et solide se produisent à des températures différentes, bien que les étapes successives du refroidissement restent identiques.

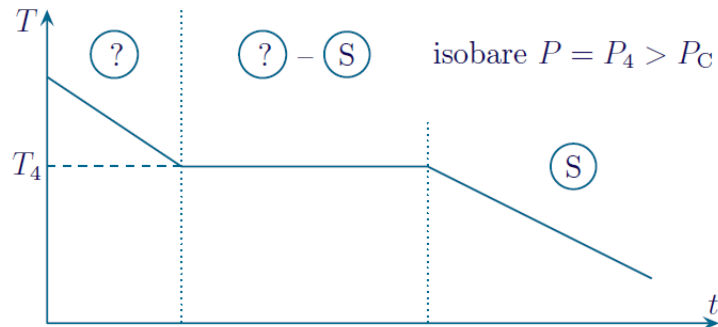
b) Pour $P < P_{III}$

Lors d'un refroidissement isobare, la courbe obtenue permet d'observer plusieurs étapes caractéristiques. Au début, le corps pur se trouve entièrement à l'état de vapeur. Lorsque la température atteint T_3 , le corps pur se trouve simultanément sous forme solide et sous forme vapeur, ce qui correspond à la coexistence de deux phases. Pendant cette phase de coexistence, la température reste constante. Enfin, une fois que le corps est entièrement solidifié, la température reprend sa diminution.



c) pour $P > P_C$

Lorsque la pression imposée par l'opérateur est supérieure à la pression critique P_C , le refroidissement présente un comportement particulier. Au départ, le corps pur se trouve dans une phase indéterminée, ni complètement vapeur ni complètement liquide.



Lorsque la température atteint T_4 , le corps pur se trouve simultanément sous forme fluide et sous forme solide, correspondant à une coexistence de deux phases. Pendant cette coexistence, la température reste constante. Enfin, lorsque le corps est entièrement solidifié, la température reprend sa diminution.

De ces observations, qui sont valables pour tous les corps purs, on peut déduire deux lois fondamentales : premièrement, la température à laquelle plusieurs phases peuvent coexister dépend de la pression appliquée. Deuxièmement, à pression constante, la coexistence de deux phases d'un corps pur se produit toujours à une température bien déterminée, imposée par les conditions thermodynamiques.

VI.5.2 Diagramme (P,T)

Nous avons vu précédemment que la température et la pression sont liées lorsqu'il y a coexistence de deux phases. Sur un diagramme qui comporte la température T en abscisses, et la pression P en ordonnées, l'équilibre entre deux phases pour le corps pur se caractérise donc par une courbe. Ainsi la courbe sur la figure VI.4 représente l'ensemble des couples (T,P) pour lesquels il y a coexistence à l'équilibre de l'eau liquide et de la vapeur d'eau. En présence d'une atmosphère inerte, l'ordonnée n'est pas la pression totale, mais la pression partielle.

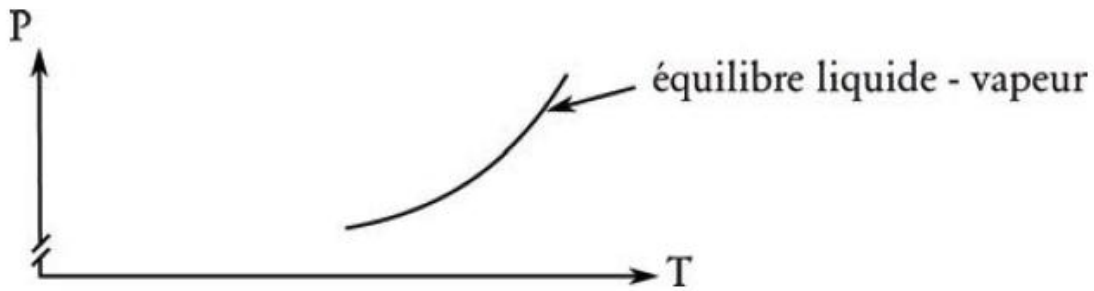


Figure VI.4 : Diagramme (P,T) pour l'équilibre liquide - vapeur

Considérons un système à l'équilibre entre l'eau liquide et sa vapeur, caractérisé par une température T et une pression P situées sur la courbe d'équilibre. Le degré de liberté du système correspond au nombre de variables intensives (comme la température ou la pression) que l'on peut modifier de manière indépendante sans rompre l'équilibre thermodynamique. Si l'on impose une pression différente tout en maintenant la température constante, on dépasse le nombre de degrés de liberté du système, ce qui rend l'équilibre impossible et entraîne la disparition d'une phase. Une pression supérieure à la pression d'équilibre (compression isotherme) produit uniquement la phase liquide, tandis qu'une pression inférieure (détente isotherme) produit uniquement la vapeur. Ainsi, on peut délimiter sur le diagramme les zones d'existence de l'eau liquide et de la vapeur, situées respectivement au-dessus et au-dessous de la courbe d'équilibre. Ce raisonnement peut être reproduit pour les équilibres solide – liquide et solide - vapeur, pour obtenir le diagramme de phases complet représenté figure VI.5.

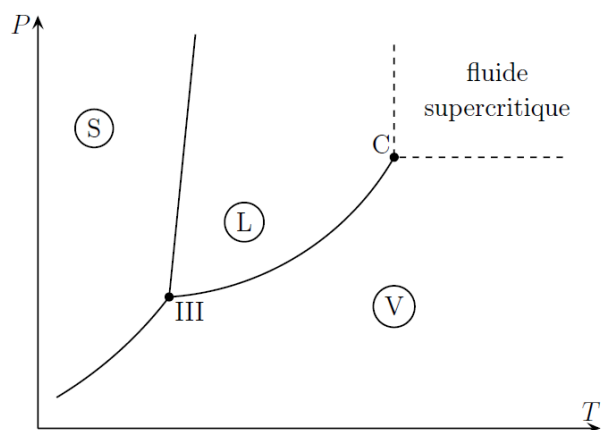


Figure VI.5 : Diagramme (P,T) pour un corps pur usuel

On peut relever plusieurs caractéristiques de ce diagramme :

- Les courbes représentant les états (P,T) où peuvent coexister différentes phases d'un corps pur sont de pente positive.

- La courbe séparant les domaines solide (S) et liquide (L) est quasi-verticale.
- Les trois domaines S, L et V se rejoignent en un point commun appelé point triple (T ou III).

Seule la courbe séparant liquide (L) et vapeur (V) se termine en un point critique (C). Les autres courbes séparant deux domaines ne s'arrêtent que pour des raisons expérimentales.

Sur le diagramme de la figure VI.5, la température de l'équilibre solide-liquide varie peu avec la pression, comme pour la plupart des équilibres entre phases condensées. Cependant, l'eau est une exception : sa température de fusion diminue lorsque la pression augmente.

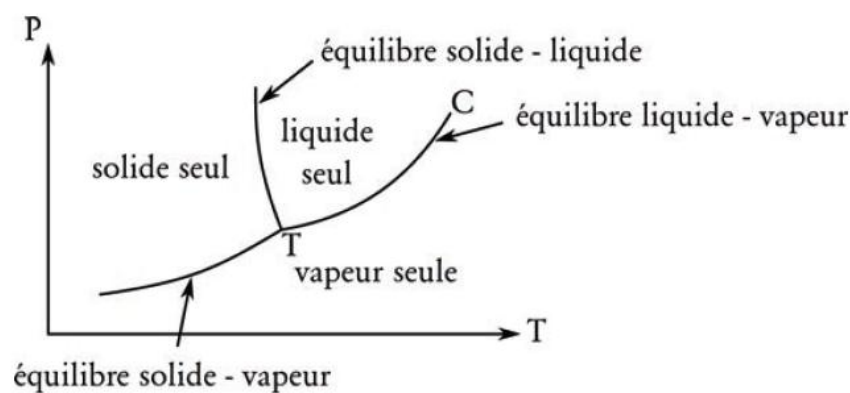


Figure VI.6 : Diagramme de phases (P,T) pour l'eau

Cette particularité s'explique par la relation de Clapeyron, qui relie la pente de la courbe solide-liquide à la différence de volumes molaires entre les phases. Dans le cas de l'eau, la glace occupe un volume plus grand que l'eau liquide en raison de la structure du réseau de liaisons hydrogène, qui crée des zones vides dans le cristal.

VI.5.3 Diagramme de Clapeyron (P,V)

Le diagramme de Clapeyron est la représentation de l'état dans lequel existe un corps en fonction de la pression et du volume massique.

Le diagramme d'équilibre (P,V) est un outil fondamental en thermodynamique. Il permet de visualiser les changements de phase, comme le passage liquide-vapeur, et trouve de nombreuses applications, notamment dans l'étude des machines thermiques (réfrigérateurs, turbines) et dans les sciences climatiques et météorologiques, où il aide à comprendre l'équilibre entre eau liquide et vapeur.

Si V est le volume occupé par une masse m du corps pur dans un état quelconque, le volume massique de ce corps est défini par la relation :

$$v = \frac{V}{m}$$

La compression isotherme à la température T du gaz dans un large domaine de pression a l'allure de la figure VI.7.

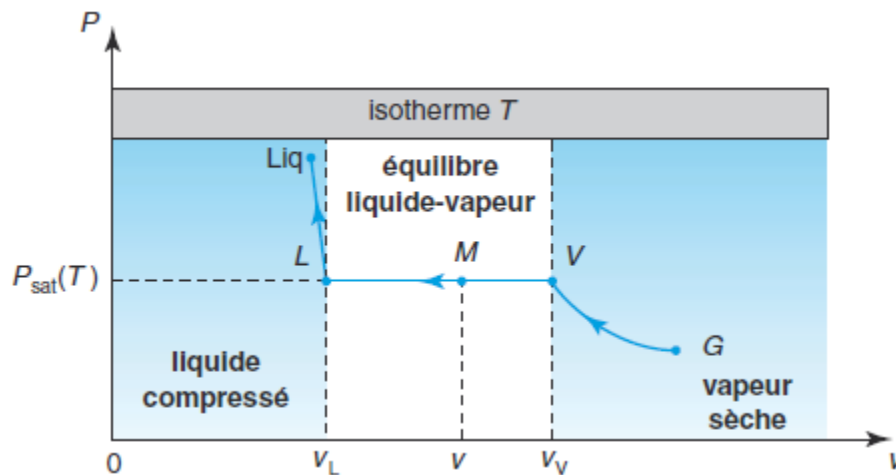


Figure VI.7 : Diagramme (P,V) : compression isotherme d'un gaz

Le comportement du fluide peut être décrit en suivant une compression isotherme à partir de grandes valeurs de volume massique v , correspondant à l'état de vapeur sèche où le gaz se comporte comme un gaz parfait. Lorsque la vapeur reste sèche, elle occupe tout le volume disponible. Au point V , apparaît la première goutte de liquide : le gaz commence à se liquéfier. La compression se poursuit et une part de plus en plus importante de la vapeur passe à l'état liquide. Pour une température donnée T , tant que le liquide et la vapeur restent en équilibre, cette liquéfaction se fait à pression constante, appelée pression de vapeur saturante, ce qui se traduit par un palier sur l'isotherme, appelé palier de liquéfaction. À partir du point L , où disparaît la dernière bulle de vapeur, le fluide est entièrement sous forme liquide. La phase liquide condensée étant peu compressible, son volume massique varie très peu même si la pression continue d'augmenter au-delà de la pression de vapeur saturante.

VI.5.3.1 Isothermes d'Andrews

Lorsqu'on parcourt une isotherme d'Andrews (Figure VI.8) située sous le point critique en augmentant le volume, on observe les phénomènes suivants :

- Au point L, apparaît la première bulle de gaz.
- Au point V, la dernière goutte de liquide se vaporise.

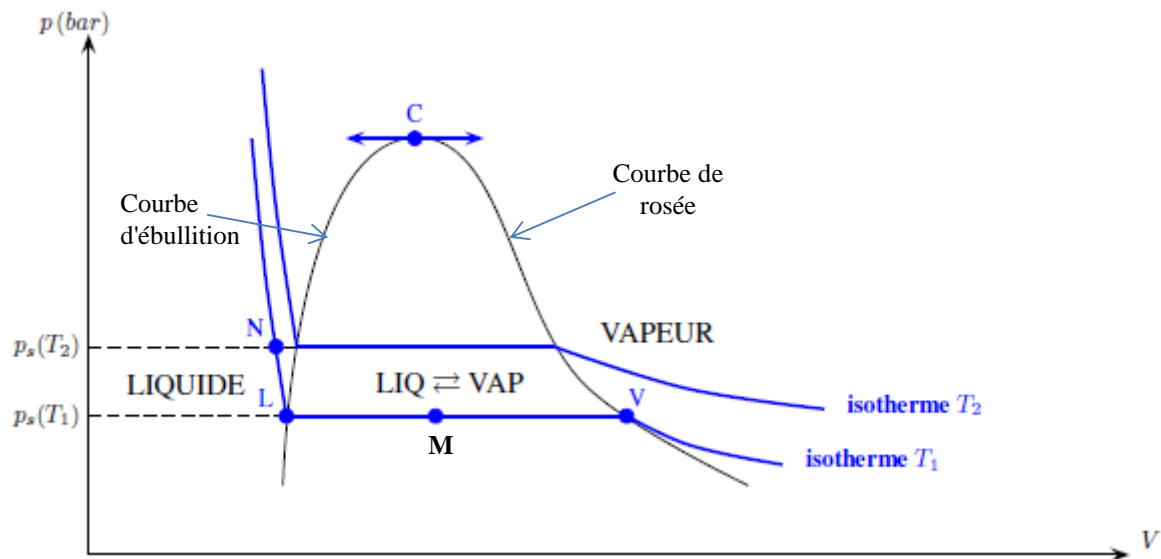


Figure VI.8 : Isothermes d'Andrews

La portion de courbe reliant L à V correspond à une transformation isobare : la pression y reste constante. Cette pression, notée $p_s(T)$, est la pression de vapeur saturante, qui augmente avec la température.

En faisant varier la température :

- Le lieu des points L définit la courbe d'ébullition.
- Le lieu des points V définit la courbe de rosée.
- L'ensemble des deux formes la courbe de saturation.
- La portion LV est un palier de saturation.

Entre L et V, le système contient simultanément du liquide et du gaz : on parle de mélange liquide-vapeur, et la phase gazeuse est appelée vapeur saturante.

Au-delà du point V, la phase gazeuse est seule ; on la nomme vapeur sèche.

- Sur la courbe de rosée, la vapeur est saturante sèche (ou simplement saturante).
- Sur la courbe d'ébullition, le liquide est saturant.

En général, la vapeur sèche et la vapeur saturante peuvent être assimilées à des gaz parfaits, sauf lorsque la pression devient trop élevée.

VI.5.3.2 Règle des moments

Pour une température et une pression fixées dans la zone de coexistence liquide-vapeur, tous les états d'équilibre possibles d'un corps pur se situent sur le segment LV (Figure VI.8), qui représente la coexistence des phases liquide et vapeur.

$$V = m_{liq}v_{liq} + m_{vap}v_{vap} = mv$$

$$\frac{V}{m} = v = x_{liq}v_{liq} + x_{vap}v_{vap} = m_{vap}v_{vap} + (1 - x_{vap})v_{liq}$$

Avec :

$$x = \frac{m_i}{m} = \textit{fraction massique} \text{ et la } \sum x_i = 1.$$

On en déduit $x_{vap} = \frac{v - v_{liq}}{v_{vap} - v_{liq}}$: c'est la règle des moments, appelée aussi règle des segments.

Ainsi, on peut exprimer à un point M du segment LV le titre massique en vapeur et en liquide :

$$x_{vap} = \frac{LM}{LV}$$

$$x_{liq} = (1 - x_{vap}) = \frac{MV}{LV}$$

Cette règle des moments peut également s'exprimer e fonction d'autres grandeurs, par exemple :

$$H = m_{liq}h_{liq} + m_{vap}h_{vap} = mh, \text{ soit } h = m_{vap}h_{vap} + (1 - x_{vap})h_{liq}$$

On en déduit :

$$x_{vap} = \frac{h - h_{liq}}{h_{vap} - h_{liq}}$$

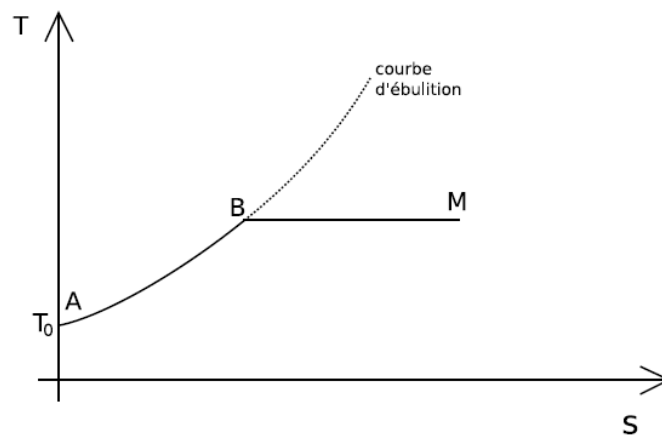
VI.5.4 Diagramme entropique (T, S)

Pour tracer le diagramme (T, S) dans la zone où le corps pur peut être diphasique, on adopte la convention $S=0$ au point triple, qui sert de point fixe.

On considère le liquide saturant que l'on fait évoluer de manière réversible de (T, S) vers (T+dT, S+dS) tout en restant sur la courbe d'ébullition. Si c_l est la capacité thermique massique du liquide, on obtient :

$$S = c_l \ln \frac{T}{T_0} \text{ ou encore } T = T_0 e^{S/c_l}$$

La courbe d'ébullition apparaît donc comme une exponentielle dans le diagramme (T, S), à condition de ne pas trop s'approcher du point critique.



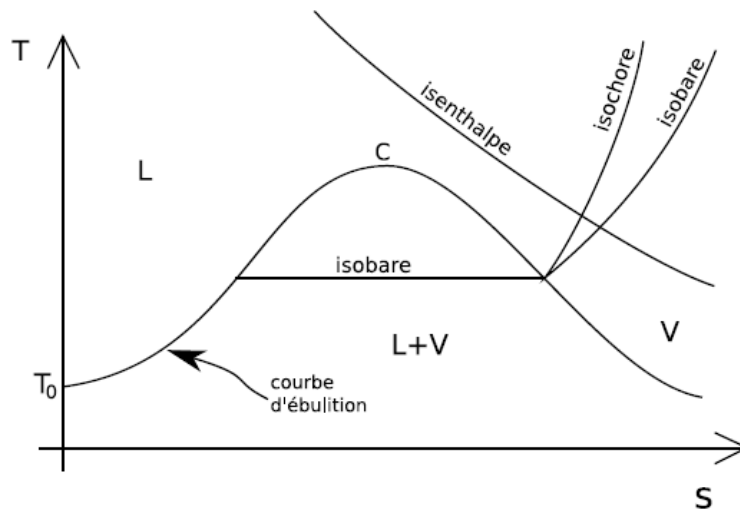
Dans la zone diphasique, pour un mélange liquide-vapeur constitué d'une fraction massique x de vapeur, l'entropie s'écrit :

$$S(M) = S(T, x) = x \frac{L_{vap}}{T} + c_l \ln \frac{T}{T_0}$$

où le premier terme représente la contribution entropique de la vapeur et le second celle du liquide saturant.

Étant donnée l'équation de la courbe d'ébullition, on peut déterminer la courbe de rosée en posant $x=1$ dans l'expression de l'entropie du mélange liquide-vapeur. On obtient alors :

$$S(\text{rosée}) = \frac{L_{vap}}{T} + c_l \ln \frac{T}{T_0}$$



Ainsi, dès que l'on connaît la variation de L_{vap} avec la température, la courbe de rosée peut être tracée dans le diagramme (T, S).

VI.6 Fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases

Dans un corps pur diphasé, les deux phases peuvent être considérées comme deux sous-systèmes distincts. Les grandeurs extensives telles que l'énergie interne U, l'enthalpie H et l'entropie S sont additives : la valeur totale de chacune de ces grandeurs pour le système est la somme de leurs valeurs dans chaque phase.

$$U = x_1 U_1 + x_2 U_2$$

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2$$

$$S = x_1 S_1 + x_2 S_2$$

Pour une transition de phase 1→2 à température T, l'enthalpie de transition de phase

$$H_{1 \rightarrow 2}(T) = H_2(T) - H_1(T)$$

$H_{1 \rightarrow 2}$ correspond à la quantité de chaleur Q nécessaire pour faire passer réversiblement le corps de la phase 1 à la phase 2 à T et P constantes.

Les enthalpies de fusion, vaporisation et sublimation sont positives ; elles sont négatives pour les transitions inverses.

L'évolution est réversible donc : $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$

L'évolution est isobare : $\Delta H = Q$

En appliquant le deuxième principe, l'évolution étant réversible : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

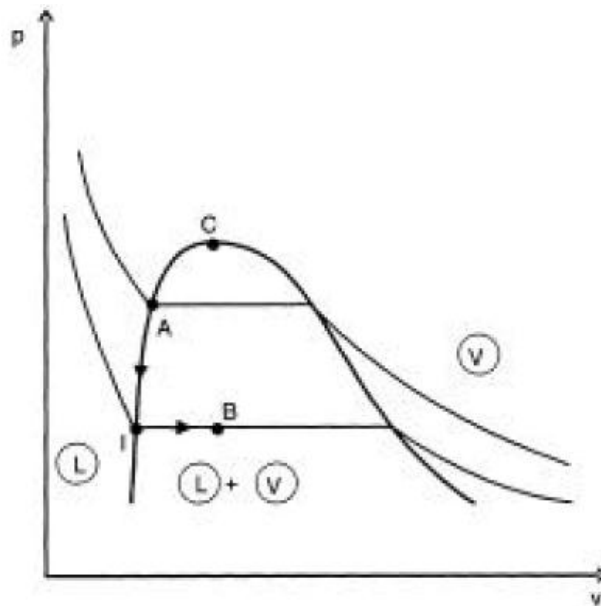
L'évolution est aussi isotherme : $\Delta S = \frac{Q}{T}$

Au final, l'entropie de transition de phase est :

$$S_{1 \rightarrow 2}(T) = S_2(T) - S_1(T) = \frac{H_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

Exercice d'application : Détente de Joule-Kelvin d'un fréon dans une machine frigorifique

Dans une machine frigorifique, un fréon (chlorofluoroalcane) subit une détente de Joule-Kelvin de l'état A à l'état B (voir le diagramme PV ci-dessous). x désignant le titre en vapeur.



Calculer :

- 1) Le titre massique en vapeur x_B dans l'état finale ;
- 2) La création d'entropie massique lors de la détente envisagée, commenter son signe.

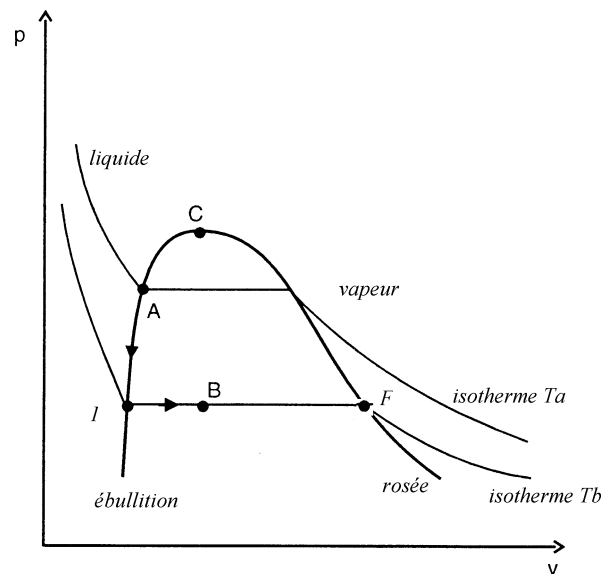
Données :

$T_A = 303 \text{ K}$; $P_A = f(T_A) = 7,5 \text{ bar}$; $x_A = 0$; $T_B = 263 \text{ K}$; $P_B = f(T_B) = 2,2 \text{ bar}$; $L_{\text{vap}} = 159 \text{ kJ/kg}$ et $c_{\text{fréon}} = 0,96 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

Solution :

1. Diagramme PV

Le point I correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur et définit, pour différentes températures, la courbe d'ébullition. Le point F correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide (ou à l'apparition de la première goutte de liquide en sens inverse) et définit la courbe de rosée. La réunion des deux courbes forme la courbe de saturation, qui limite l'existence d'une vapeur saturante.



Le point A ($x_A = 0$) se situe sur la courbe d'ébullition, tandis que le point B peut être considéré en équilibre diphasé ($0 \leq x_B \leq 1$) sur l'isotherme T_B entre les points I et F.

2. Détermination de x_B

L'évolution AB est une détente de Joule-Kelvin, donc isenthalpique. La variation d'enthalpie $H_B - H_A$ ne dépend pas du chemin suivi, car l'enthalpie est une fonction d'état.

On peut alors considérer un chemin particulier AIB, avec AI le long de la courbe d'ébullition sur laquelle on suppose le fréon dans l'état liquide et IB une transformation isotherme et isobare à la température T_B et pression P_B , toutes deux réversibles.

On a alors :

$$H_B - H_A = (H_B - H_I) + (H_I - H_A) = 0$$

$$H_I - H_A = c(T_B - T_A) \text{ en supposant le fluide fréon incompressible}$$

$$H_B - H_I = L_{vap} x_B$$

On aura donc :

$$c(T_B - T_A) + L_{vap}x_B = 0$$

$$\Rightarrow x_B = \frac{c(T_A - T_B)}{L_{vap}} = \frac{0,96(303 - 263)}{159} = 0,24$$

$$\Rightarrow x_B = 0,24$$

3. Variations d'entropie

$$S_B - S_A = (S_B - S_I) + (S_I - S_A) = 0$$

$$S_I - S_A = \int_A^I \frac{cdT}{T} = c \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$S_B - S_I = \frac{L_{vap}}{T_B} x_B$$

En combinant:

$$S_B - S_A = c \ln \frac{T_B}{T_A} + \frac{L_{vap}}{T_B} x_B = 0,96 \ln \frac{263}{303} + \frac{159}{263} 0,24 = 10,01$$

$$S_B - S_A = 10,1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Lors de la détente, l'entropie augmente ($S_B - S_A > 0$). Cela montre qu'il y a création d'entropie à cause de l'irréversibilité de la transformation, liée aux frottements et pertes internes du fluide.

Références Bibliographiques

- 1- R. Vichnievsky, Thermodynamique appliquée aux machines, Paris : Masson, 1967, 412 p.
- 2- O. Cleynen, Thermodynamique de l'ingénieur, 3^e éd. Raleigh, NC, USA: Lulu Press, 2021. ISBN: 978-1-7948-4820-7.
- 3- A. Abdelkrim, Bases de la thermodynamique classique, Alger : OPU, 1989, 99 p.
- 4- P. W. Atkins et F. Gallet, Chaleur et désordre : le deuxième principe de la thermodynamique, Paris : Pour la Science-Belin, 1984.
- 5- H. Demange, G. Germain et M. Notin, Comprendre et appliquer la thermodynamique, 2^e éd., Paris : Masson, 1983, 280 p.
- 6- R. Solimando, L. Schuffenecker, et J.-N. Jaubert, « Propriétés thermodynamiques du corps pur », Techniques de l'Ingénieur, Physique-Chimie, 2020.
- 7- G. Dévoré et R. Annequin, Cours de physique. Vol. II, Thermodynamique et chaleur, 5^e éd., Paris : Vuibert, 1971, 101 p.
- 8- C. Chèze et P. Bauer, La thermodynamique, des principes aux applications : principes, systèmes simples, utilisation, Paris : Ellipses, 2011, 280 p.
- 9- J. Roussel, Cours de physique : Thermodynamique classique, 1^{re} éd., sept. 2023.
- 10- J.-N. Foussard et S. Mathé, Mini manuel de thermodynamique, 2^e éd., Malakoff : Dunod, 2019, VII-246 p.
- 11- M. M. Abbott et H. C. Van Ness, Théorie et application de la thermodynamique, Paris : McGraw-Hill, 1982, 342 p.
- 12- J.-P. Maury et M. Hulin, Thermodynamique : les deux principes, Paris : Armand Colin, 1986, 156 p.
- 13- É. Brunet, T. Hocquet, et X. Leyronas, Cours de thermodynamique, Sorbonne Université, 13 fév. 2019.
- 14- R. Vichnievsky, Thermodynamique appliquée aux machines, Paris : Masson, 1967, 412 p.
- 15- F. Meunier, Thermodynamique de l'ingénieur : énergétique, environnement, Paris : Francis Lefebvre, 2004, 359 p.

- 16- L. Borel, Vol. 1, Thermodynamique et énergétique, 2^e éd., Lausanne : PUF, 1970, 710 p.
- 17- L. Borel, Thermodynamique et énergétique, Lausanne : PPR, 1984, 692 p.
- 18- V. Kirillin, Thermodynamique technique, 2^e éd., Moscou : MIR, 1981, 589 p.
- 19- E. Goncalvès et J.-P. Thibault, Cycles thermodynamiques des machines thermiques. Grenoble INP, oct. 2008.
- 20- G. Faverjon, Thermodynamique, physique, MPSI, Rosny-sous-Bois : Bréal, 2003, 192 p.