

Cours de thermodynamique

Semestre 1

S. Poncet

IUT de Marseille, département Génie Thermique et Énergie

Année 2012-13

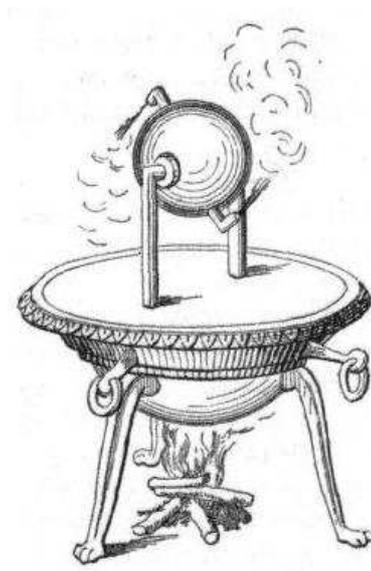


Table des matières

1	Introduction	6
1.1	Historique	6
1.2	Systèmes thermodynamiques	7
1.2.1	Définition d'un système thermodynamique	7
1.2.2	Système ouvert ou fermé	8
1.3	Variables d'état	9
1.3.1	Définitions	9
1.3.2	Extensivité et intensivité	9
1.4	Notion d'équilibre	10
1.4.1	Principe "Zéro" de la thermodynamique	10
1.4.2	Équilibre thermodynamique	11
1.5	Phases	11
1.5.1	Corps purs	11
1.5.2	Mélanges	12
1.6	Conservation de la masse	12
2	Le gaz parfait	14
2.1	Définition	14
2.2	À l'échelle des particules	14
2.2.1	Vitesse quadratique moyenne	14
2.2.2	Énergie interne	15
2.2.3	Pression cinétique	15
2.2.3.1	Définition	15
2.2.3.2	Calcul de la force $d\vec{F}_i$ exercée par N' particules par unité de volume ($N' = N/V$) sur l'élément de surface dS	16
2.2.3.3	Unités de pression	17
2.2.4	Température cinétique	17
2.2.4.1	Définition	17
2.2.4.2	La constante de Boltzmann	17
2.2.4.3	Unités de température	17
2.2.5	Extension de la notion de gaz parfait	18
2.2.5.1	Énergie cinétique moyenne	18
2.2.5.2	Énergie interne	18
2.2.5.3	Première loi de Joule	19
2.3	Loi des gaz parfaits	19
2.3.1	Si la quantité de matière est exprimée en mole	20
2.3.2	Si la quantité de matière est exprimée en unité de masse	20
2.3.3	Les différentes formes de la loi des gaz parfaits	20
2.3.4	Notion de gaz réels	20

2.4	Types de transformations	22
2.5	Surfaces caractéristiques	23
2.6	Mélange de gaz parfaits	23
2.6.1	Équation d'état d'un mélange binaire	23
2.6.2	Loi de Dalton	24
3	Température et pression	26
3.1	La variation de volume	26
3.1.1	Dilatation des solides	26
3.1.2	Dilatation des fluides	29
3.2	La température	30
3.2.1	Un peu d'histoire	30
3.2.2	Échelle thermométrique, unité de température	31
3.2.3	Échelle internationale de température (EIT)	32
3.2.4	Exemples de thermomètres	32
3.2.4.1	Thermomètre à gaz - isothermes d'Amagat	33
3.2.4.2	Thermomètre à dilatation de liquide	35
3.2.4.3	Thermomètre à dilatation de solide ou bilame	35
3.2.4.4	Thermocouple	36
3.2.4.5	Pyromètre	37
3.2.4.6	Thermomètre à tension de vapeur saturante	37
3.3	La pression	38
3.3.1	Un peu d'histoire	38
3.3.2	Pression en un point d'un fluide en équilibre thermodynamique	38
3.3.3	Notions de statique des fluides	39
3.3.3.1	Expression générale	39
3.3.3.2	Cas des liquides	40
3.3.3.3	Transmission de la pression ; théorème de Pascal	40
3.3.3.4	Cas des gaz.	41
3.3.4	Les manomètres	42
4	Énergie thermique	44
4.1	Unité	44
4.2	Capacité thermique	45
4.2.1	Cas des solides et des liquides	45
4.2.1.1	Définitions	45
4.2.1.2	Variation de la chaleur massique	46
4.2.2	Cas des gaz	47
4.3	Chaleur latente	49
4.3.1	Changement d'état de la matière (changement de phase)	49
4.3.2	Chaleur latente	50
4.3.3	Formule de Clausius-Clapeyron	51
5	Premier principe	52
5.1	Bilan d'énergie	52
5.1.1	Énergie totale d'un système fermé	52
5.1.2	Les transferts d'énergie	52
5.1.2.1	Énergie thermique ou chaleur	53
5.1.2.2	Énergie mécanique, travail	54
5.1.2.3	Autres énergies, énergie de dissipation, irréversibilité	54

5.2	Énoncé du premier principe	55
5.2.1	Système fermé	55
5.2.2	Description des échanges par les puissances en jeu pour un système fermé	55
5.2.3	Système ouvert	56
5.2.3.1	Bilan d'énergie thermique, sans échange de travail	56
5.2.3.2	Premier principe pour des écoulements ouverts : écriture enthalpique	57
5.2.3.3	Détente de Joule-Thomson ou Joule-Kelvin	58
5.2.3.4	Cas des fluides incompressibles	59
6	Calorimétrie	61
6.1	Rappel sur les chaleurs spécifiques d'un gaz	61
6.1.1	Transformation isochore (à volume constant)	61
6.1.2	Transformation isobare (à pression constante)	61
6.2	Coefficients calorimétriques	62
6.2.1	Définitions	62
6.2.2	Relations entre les coefficients	62
6.2.3	Application aux gaz parfaits	63
6.3	Calorimétrie	65
6.3.1	Qu'est ce qu'un calorimètre ?	65
6.3.2	La méthode des mélanges	65
6.3.3	La méthode électrique	66
6.3.4	La méthode de correction calorimétrique de Regnault	67
7	Transformation réversible d'un gaz parfait	68
7.1	Systèmes fermés	68
7.1.1	Transformation isotherme	68
7.1.2	Détente de Joule, Gay-Lussac	69
7.1.3	Transformation isobare	70
7.1.4	Transformation isochore	71
7.1.5	Transformation adiabatique	71
7.1.5.1	Relation entre les grandeurs d'état pour une transformation adiabatique	71
7.1.5.2	Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique	71
7.1.5.3	Variation de l'énergie interne au cours de la transformation adiabatique	72
7.1.5.4	Représentation d'une transformation adiabatique dans le diagramme de Clapeyron	72
7.1.6	Transformation polytropique	72
7.2	Systèmes ouverts	73
7.2.1	Expression du travail échangé avec l'extérieur	73
7.2.2	Applications	73
7.2.2.1	Les compresseurs	73
7.2.2.2	Les tuyères	75
7.3	Notions de cycle thermodynamique	76
7.3.1	Cycle de Carnot	76
7.3.2	Cycle d'un moteur de Beau de Rochas	78

8	Le deuxième principe de la thermodynamique ou principe d'évolution	82
8.1	Transformations réversibles et irréversibles	82
8.1.1	Insuffisance du premier principe	82
8.1.2	L'irréversibilité	83
8.2	Le deuxième principe de la thermodynamique	83
8.2.1	Nécessité du deuxième principe de la thermodynamique	83
8.2.2	Énoncé	84
8.2.3	Conséquences du deuxième principe	84
8.2.4	Troisième principe de la thermodynamique	85
8.2.5	Échange et création d'entropie	86
8.2.6	Exemple d'une conséquence du deuxième principe	86
8.2.7	Inégalité de Clausius	87
8.2.8	Entropie d'un gaz parfait	87
8.2.9	Évolutions isentropiques d'un gaz parfait : la loi de Laplace	88
A	Programme Pédagogique National du DUT Génie Thermique et Énergie	91
B	Unités, notations et constantes thermodynamiques	93
C	Formulaire de thermodynamique	95

Chapitre 1

Introduction à la thermodynamique

La thermodynamique (de *therme* chaleur et de *dynamis* mouvement) correspond à l'étude de la dynamique des systèmes thermomécaniques, c'est à dire à l'étude d'un système au cours de son évolution en fonction des échanges d'énergies mécaniques (travail) et thermiques (chaleur) avec le milieu extérieur au système.

1.1 Historique

La thermodynamique est une branche récente de la physique puisqu'elle s'est développée au début du XIXème siècle. Ce développement a été lié à la mise au point et à l'amélioration des machines à vapeur, apparues au XVIIème siècle avec le médecin et physicien français *Denis Papin* (1647-1714) puis avec l'ingénieur écossais *James Watt* (1736-1819).

Denis Papin construisit une machine à vapeur dont le but était de soulever des fardeaux et de soulager les hommes des peines les plus lourdes. Elle était composée d'un simple cylindre muni d'un piston (Fig.1.1a). Un peu d'eau était introduite dans le cylindre qui était chauffé. De la vapeur d'eau était produite. Elle poussait le piston vers le haut qui se bloquait à une certaine hauteur grâce à une petite tige. À ce moment là, on retirait la marmite du feu et on attendait que la vapeur d'eau se refroidisse et se recondense en eau. Ainsi le vide était créé dans le piston. Il suffisait de relâcher le piston en débloquent la tige pour que celui ci soit poussé violemment vers le bas sous l'action de la pression atmosphérique. Papin devint par la suite Professeur à Marbourg en Allemagne et travailla alors pour le Duc de Hesse. Celui-ci voulait créer des fontaines dans ses jardins de Kassel et demanda à Papin de lui fabriquer la machine qui lui permettrait d'obtenir de beaux jets d'eau. Il inventa alors la machine présentée sur la figure 1.1b. La vapeur était obtenue en chauffant l'eau dans la chaudière 1 équipée d'une soupape de sûreté 2. L'eau contenue dans la chaudière était transférée sous forme de vapeur d'eau dans le récipient 3 muni d'un flotteur 4 qui jouait le rôle de piston. Le robinet 5 servait à évacuer la vapeur. Le piston était repoussé et propulsait l'eau qui arrivait du réservoir par ouverture de la soupape 6 vers la colonne 8 dont la soupape 7 s'ouvrait. L'eau arrivait dans le réservoir situé en hauteur et s'écoulait par la suite vers la fontaine 10.

Ancien polytechnicien et fils d'un général organisateur de la victoire de l'an II de la République, *Nicolas Sadi Carnot* (1796-1832) publia en 1824 le premier ouvrage de thermodynamique théorique et pratique consacré aux machines à vapeur. Cet ouvrage s'intitule "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance". Il proposa notamment l'idée que la chaleur se conserve : un moteur thermique ne peut fournir du travail que s'il emprunte de la chaleur à la source chaude et en restitue à la source froide. Cet ouvrage ignoré par la communauté scientifique sera redécouvert par *Émile Clapeyron* (1799-1864) en 1834, ce qui contribuera au développement d'une nouvelle branche de la thermodynamique. Le physicien anglais *James Joule* (1818-1889) et le physicien

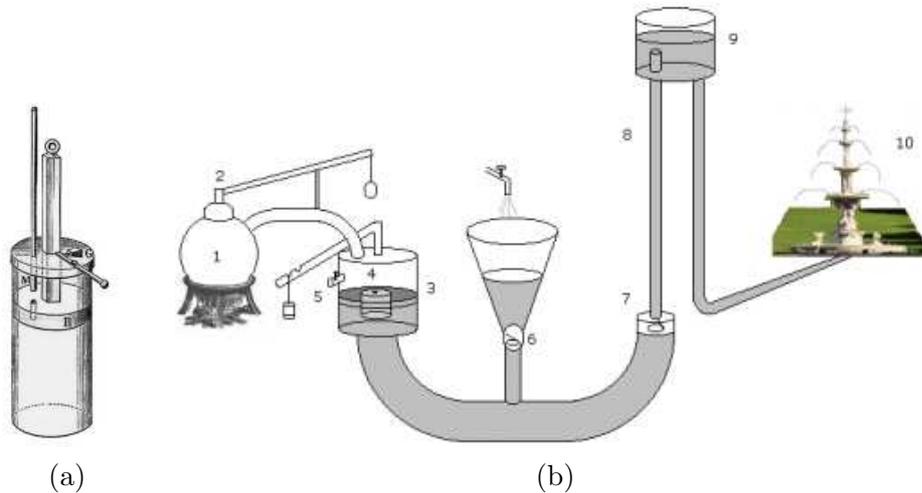


FIGURE 1.1 – Réalisations de Denis Papin : (a) le piston à vapeur, (b) la machine à jets d'eau.

allemand *Robert Von Mayer* (1814-1878) seront les auteurs des premiers énoncés du “Premier principe de la thermodynamique”, portant sur la conservation de l’énergie : “l’énergie se conserve, c’est à dire que tout travail peut être transformé en chaleur”.

Plus tard, le Prussien *Rudolf Clausius* (1822-1888) et le Britannique *William Thomson Lord Kelvin* (1824-1907) énoncèrent à peu près en même temps le “Second principe de la thermodynamique”, ou principe d’évolution. Bien que l’énergie se conserve, on ne peut pas faire n’importe quoi. Clausius définissa la température thermodynamique et la notion d’entropie. L’allemand *Hermann Von Helmholtz* (1821-1894) et l’Autrichien *Ludwig Boltzmann* (1844-1906) ainsi que l’Écossais *James Maxwell* (1831-1879) généralisèrent beaucoup d’approches thermodynamiques à tous les systèmes macroscopiques, fondant la thermodynamique statistique : les atomes existent. Une nouvelle présentation de la thermodynamique se mit progressivement en place, s’appuyant essentiellement sur la description de l’atome. Cette approche sera renforcée par les travaux de *Max Planck* (1858-1947) et *Albert Einstein* (1879-1955), qui ont défini les bases de la théorie de l’atome ou mécanique quantique.

1.2 Systèmes thermodynamiques

1.2.1 Définition d’un système thermodynamique

Un système est un corps ou ensemble de corps délimité par une frontière matérielle ou fictive qui le sépare du milieu extérieur. Les échanges d’énergie se font au travers de cette frontière (surface délimitant le système). Un **système thermodynamique** Σ est un système macroscopique, ie composé d’un grand nombre d’objets microscopiques, des particules (atomes ou molécules). Cette seule propriété permet de définir un système thermodynamique. Comme exemples de systèmes thermodynamiques, on peut citer notamment : l’atmosphère, les océans, le corps humain, une distillerie, une chaudière, une machine frigorifique, un moteur à combustion, une turbine . . .

L’ordre de grandeur de ce grand nombre d’objets microscopiques contenu dans un système thermodynamique est le **nombre d’Avogadro** N_A , du nom de Lorenzo Amedeo Avogadro (1776-1856) qui formula pour la première fois l’hypothèse de proportionnalité entre volume de gaz et nombre de particules dans ce gaz. N_A est défini comme le nombre d’unités élémentaires

(atomes, molécules, ions, électrons ...) égal au nombre d'atomes de l'isotope 12 du carbone (^{12}C) dont la masse cumulée est égale à $12 \times 10^{-3} \text{ kg}$. Cette quantité est aussi la valeur conventionnelle du nombre d'unités élémentaires qui constitue l'unité du système international de quantité de matière, **la mole**. N_A est aujourd'hui évalué à :

$$N_A = 6.0225 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (1.1)$$

Pour se représenter la grandeur de ce nombre, William Thomson proposa la comparaison suivante : si on jette un verre rempli de 20 centilitres d'eau à la mer et qu'on attend assez longtemps l'homogénéisation des océans pour replonger n'importe où le même verre, on retrouverait en moyenne 50000 molécules du verre initial. En résumé, ce que l'ensemble des océans de la Terre est à un simple verre d'eau, le nombre d'Avogadro l'est à 50000.

1.2.2 Système ouvert ou fermé

Un système est dit **fermé** si son enveloppe interdit tout transfert ou échange de matière avec l'extérieur. La masse de ce système restera donc constante (pour des systèmes non réactifs évidemment). Les échanges d'énergie avec l'extérieur sont toutefois possibles. On peut citer comme exemples l'azote liquide et gazeux à l'intérieur d'un récipient fermé (fig.1.2a), ou l'ensemble eau + récipients du haut et du bas (fig.1.2d).

Un système **ouvert** échange de la matière avec le milieu extérieur (fig.1.2b,c). Cette situation est très fréquente et l'étude est alors en connexion avec la mécanique des fluides (étude des écoulements). C'est alors le débit de masse à travers la section qui est constant, si l'écoulement est stationnaire (indépendant du temps).

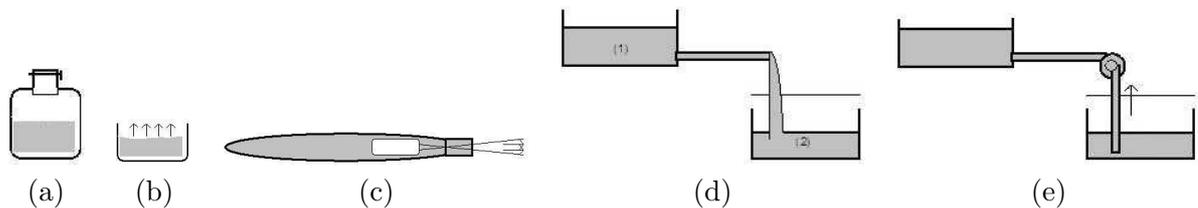


FIGURE 1.2 – (a) Azote liquide et gazeux à l'intérieur d'un récipient fermé, (b) masse d'eau liquide en train de s'évaporer, (c) fusée dont le combustible brûle, (d) eau contenue dans le récipient supérieur transférée par gravité dans le récipient inférieur, (e) pompe refoulant du liquide du récipient du bas vers le récipient du haut.

Il faut préciser la frontière du système. Si on considère un système composé du récipient du haut et de la pompe de la figure 1.2e, le récipient du bas est alors dans le milieu extérieur. Le système est alors ouvert. Si le récipient du bas est un sous-système d'un système composé du récipient du haut, de la pompe et du récipient du bas, alors le système est fermé.

On envisage les échanges de travail W et de chaleur Q entre le système et le milieu extérieur. Ces notions seront abordées en détails dans les chapitres suivants. Ces échanges peuvent se produire entre les différentes parties du système (sous-systèmes) sans se manifester avec le milieu extérieur : on dit alors que le système est **isolé**. On différencie :

- le système mécaniquement isolé (pas de mouvement de la paroi qui l'enveloppe),
- le système thermiquement isolé (pas d'échange de chaleur avec l'extérieur),
- le système isolé (totalement isolé, pas d'échange avec l'extérieur).

Exemple du compresseur (Fig.1.3) : Le système est constitué par le gaz dans le cylindre. Le gaz reçoit de l'extérieur un travail W dû à l'action du piston et une quantité de chaleur à travers la paroi du cylindre. Quand les soupapes sont fermées, il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur, le système est donc fermé. Quand les soupapes (une soupape en admission ou en refoulement) sont ouvertes, il y a échange de matière avec l'extérieur, le système est donc ouvert.

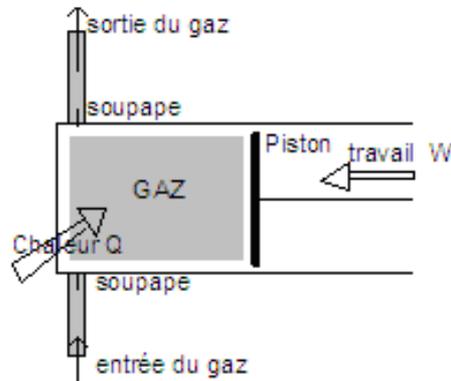


FIGURE 1.3 – Compresseur à piston.

Par convention de signe, l'énergie reçue par le système est positive. Lors de la compression le gaz reçoit du travail $W > 0$; lors de la détente, le gaz perd du travail et $W < 0$.

1.3 Variables d'état

1.3.1 Définitions

Décrire l'état d'un système macroscopique Σ , c'est définir le nombre suffisant de paramètres mesurables pour rendre compte de façon unique et minimale ce macroétat donné. On remplace ainsi les coordonnées des N particules microscopiques du système macroscopique Σ par un nombre beaucoup plus faible de paramètres. Ces paramètres sont appelés **variables d'état**. La température, la pression, le volume et la quantité de matière sont les variables d'état les plus couramment nécessaires.

Un système est en état d'**équilibre thermodynamique** si les variables d'état du système sont constantes dans le temps à l'échelle de l'observateur et uniformes dans toute partie homogène du système, autrement dit si un changement spontané de l'état du système est impossible. Les paramètres macroscopiques (état, volume occupé ...) sont invariables dans le temps, tandis que les paramètres microscopiques (positions, vitesses des particules ...) varient sans cesse.

Les principaux paramètres $(x, y, z, m, P, V, T \dots)$ peuvent être liés entre eux par une équation appelée **équation d'état** : $f(x, y, z, m, P, V, T \dots) = 0$.

1.3.2 Extensivité et intensivité

L'état d'un système est l'ensemble des paramètres physiques nécessaires à sa description. Ces paramètres sont classés en deux catégories :

- les paramètres **extensifs** qui sont proportionnels à la quantité de matière contenue dans le système (la masse, la longueur, le volume, l'énergie), à sa taille. Toute propriété extensive a une valeur unique caractéristique de l'état du système. On parle alors de grandeur totale.

- les paramètres **intensifs** qui ne dépendent pas de la quantité de matière contenue dans le système (pression, température, masse volumique . . .). Ce sont des grandeurs locales définies en chaque point du système.

La liste des grandeurs extensives et intensives est donnée dans le tableau 1.1.

grandeur intensive	grandeurs extensive	produit (travail ou chaleur)
force F	longueur l	$F.l$
moment M	angle θ	$M.\theta$
pression P	volume V	$P.V$
tension superficielle τ	surface S	$\tau.S$
température T	entropie S	$T.S$
potentiel de gravité gz	masse m	mgz
potentiel électrique U_e	quantité d'électricité q	$q.U_e$

TABLE 1.1 – Paramètres extensifs ou intensifs.

Certaines variables comme le volume d'un système ou la quantité de matière sont donc des grandeurs extensives. Par exemple, si on réunit deux systèmes thermodynamiques : un litre d'eau Σ_1 et un litre d'éthanol Σ_2 pour former un système juxtaposé, sans interaction entre Σ_1 et Σ_2 . La quantité de matière totale et le volume de l'espace occupé par l'ensemble sont les sommes des grandeurs comparables définies respectivement pour Σ_1 et Σ_2 seuls. Par contre, le mélange des systèmes Σ_1 et Σ_2 conduit à un nouveau système thermodynamique dont le volume n'est pas la somme des volumes V_1 et V_2 de Σ_1 et Σ_2 , de même que si avait lieu une réaction chimique, la quantité de matière n après réaction ne serait pas obligatoirement égale à $n_1 + n_2$.

On classe les paramètres extensifs en deux catégories : les paramètres extensifs conservatifs et les non conservatifs. Un paramètre extensif X peut avoir deux causes de variation : soit un transfert entre le système et l'extérieur X_{trans} , soit il disparaît ou il est créé dans le système X_{cree} . Un paramètre extensif est **conservatif** lorsque les sources de variation de ce paramètre sont uniquement les transferts entre le système et l'extérieur ($X_{cree} = 0$).

D'autres variables comme la pression et la température sont intensives, donc indépendantes de la quantité de matière. Lors de la juxtaposition de plusieurs systèmes sans rapport entre eux, chacun possède sa propre valeur de chaque variable intensive et on ne peut rien dire de l'ensemble. Par contre, si on juxtapose des systèmes présentant au moins la même valeur pour une certaine variable intensive, cette valeur sera commune au système juxtaposé.

1.4 Notion d'équilibre

1.4.1 Principe "Zéro" de la thermodynamique

On considère ici la température comme une grandeur macroscopique mesurable par un thermomètre. Un système est dit en **équilibre thermique** s'il possède la même température en chacun de ses points. La température est donc la propriété commune à tous les corps en équilibre thermique. Deux corps mis en contact prolongé se mettent en équilibre thermique.

Le principe "Zéro" de la thermodynamique s'énonce ainsi : *deux corps en équilibre thermique avec un troisième se trouvent en équilibre entre eux.*

1.4.2 Équilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique à l'échelle macroscopique lorsqu'il n'existe plus de variation des paramètres d'état et lorsqu'il n'existe aucun transfert de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur. Ainsi l'équilibre thermodynamique équivaut à deux conditions :

- **équilibre mécanique** : les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles.
- **équilibre thermique** : la température de chaque partie du système est uniforme.

Dans le cas d'un système chimique, il faut rajouter une troisième condition qui est la condition d'équilibre chimique qui se traduit par une composition homogène des espèces.

Autrement dit, l'équilibre thermodynamique d'un système est atteint lorsque son état est stationnaire (tous les paramètres d'état restent constants au cours du temps) et s'il demeure dans cet état stationnaire lorsqu'il est isolé du milieu extérieur.

1.5 Phases

On appelle **phase** d'un système thermodynamique toute partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace. Lorsqu'il y a discontinuité d'au moins une grandeur intensive, on parle de changement de phase. Une phase est homogène (ou uniforme) si tous les paramètres intensifs sont homogènes, c'est à dire indépendants du point considéré. Il ne faut pas confondre les notions de phase, d'état et d'espèce chimique.

1.5.1 Corps purs

La matière composant le système peut se présenter sous trois aspects : solide, liquide ou gazeux. Le système pouvant être complexe, les trois états peuvent coexister comme dans un moteur à combustion où il y a les gaz de combustion, le réfrigérant liquide et les parois fixes et mobiles de la machine. Les systèmes fluides seront souvent des systèmes gazeux ou des systèmes avec changement d'état. Pendant le changement d'état, il peut y avoir un fort changement de volume mais la quantité de matière reste la même.

La quantité de matière se mesure soit en unité de masse (*kg*), soit en nombre de mole (*mol*). La mole est la quantité de matière qui correspond au nombre d'Avogadro : $N_A = 6.0225 \times 10^{23}$ atomes (pour les corps monoatomiques) ou molécules (pour les corps polyatomiques).

Masse d'une mole : la masse de N atomes est égale à la valeur en grammes de la masse atomique. La masse de N molécules est égale à la valeur en grammes de la masse moléculaire. Par exemple, la masse d'une mole de carbone (corps monoatomique, symbole C , masse atomique 12) est de 12 *g*. Le dioxygène O_2 est un corps diatomique de masse moléculaire 2×16 . La masse d'une mole de O_2 est donc de 32 *g*.

Volume d'une mole : le volume occupé par $N_A = 6.0225 \times 10^{23}$ atomes (ou molécules) dépend de l'état de la matière (solide, liquide ou gaz). Cependant dans le cas des gaz, le volume occupé par une mole est toujours le même, à même pression et même température. Dans les conditions normales de pression et de température ($P = 1 \text{ atm}$, $\theta = 0^\circ C$), ce volume est égal à 22.414 litres.

1.5.2 Mélanges

Il s'agit de mélanges de gaz, liquides ou solides (alliage), ou de mélanges gaz-liquide, liquide-solide, gaz-solide, liquide-liquide non miscibles.

On considère deux corps A et B de masses m_A et m_B , de nombres de mole n_A et n_B et de masses volumiques $\rho_A = m_A/V_A$ et $\rho_B = m_B/V_B$ mélangés à l'intérieur d'un volume V . Le nombre de mole apparent n , la masse m et la masse volumique ρ du mélange valent donc $n = n_A + n_B$, $m = m_A + m_B$ et $\rho = m/V$.

Mélanges de deux corps solides ou liquides (Fig.1.4a). Dans ce cas, les volumes s'ajoutent et donnent le volume du mélange : $V = V_A + V_B$. La masse volumique du mélange vaut alors : $\rho = m/V = (m_A + m_B)/(V_A + V_B)$.

On définit la **fraction massique** (ou titre massique, noté x) de chaque corps dans le mélange, suivant : $x_A = m_A/m$ et $x_B = m_B/m$. On a $x_A + x_B = 1$. La masse volumique du mélange s'écrit alors :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{V}{m} = \frac{V_A}{m} + \frac{V_B}{m} = \frac{m_A}{m} \frac{V_A}{m_A} + \frac{m_B}{m} \frac{V_B}{m_B} = \frac{x_A}{\rho_A} + \frac{x_B}{\rho_B} \quad (1.2)$$

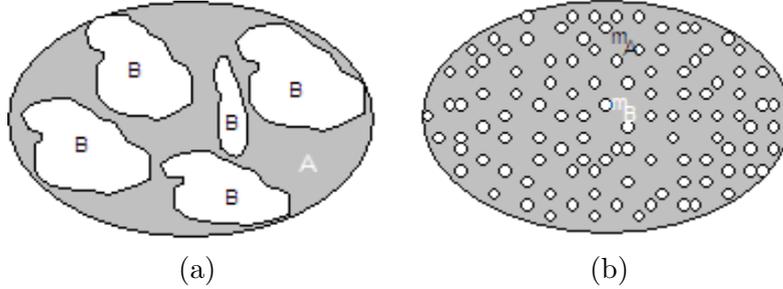


FIGURE 1.4 – (a) mélange biphasique, (b) mélange gazeux.

Mélanges gazeux (Fig.1.4b) : chaque corps occupe tout le volume, alors $V = V_A = V_B$ et $\rho = m/V = (m_A + m_B)/V = \rho_A + \rho_B$. Les nombres de moles des deux corps s'ajoutent $n = n_A + n_B$. La masse molaire apparente M est définie par :

$$m = m_A + m_B \Rightarrow nM = n_A M_A + n_B M_B \quad (1.3)$$

où M_A et M_B sont les masses molaires des corps A et B. Le mélange est supposé se comporter comme un seul corps pur de nombre de moles n et de masse molaire M , donnée par :

$$\frac{1}{M} = \frac{n}{m} = \frac{n_A}{m} + \frac{n_B}{m} = \frac{m_A}{m} \frac{n_A}{m_A} + \frac{m_B}{m} \frac{n_B}{m_B} = \frac{x_A}{M_A} + \frac{x_B}{M_B} \quad (1.4)$$

1.6 Conservation de la masse

Si la masse M du système est invariable, on peut écrire : $dM = 0$. La masse volumique ρ du milieu considéré de masse M et de volume V , est définie en faisant l'hypothèse du milieu continu. Soit V_{min} le volume minimal pour lequel l'hypothèse du milieu continu est vérifiée, alors :

$$\rho = \lim_{V \rightarrow V_{min}} \frac{M}{V} \quad (1.5)$$

Si la masse volumique est la même pour tout élément de volume du système : $M = \rho V$, où M est en kg , V en m^3 et ρ en m^3/kg . Sinon :

$$M = \int_V \rho(x, y, z, t) dV \quad (1.6)$$

La masse d'un système fermé est constante puisqu'il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur.

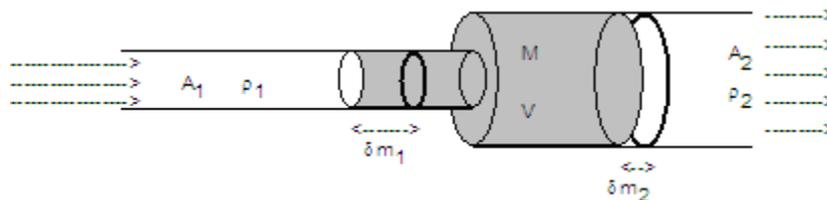


FIGURE 1.5 – Conduite rectiligne avec variation brusque de section.

Pour un système ouvert, le système est constitué par la masse M dans le volume de contrôle V . Prenons comme système ouvert l'exemple d'une conduite rectiligne (Fig.1.5) avec variation brusque de section, dans laquelle s'écoule de façon stationnaire un fluide qui peut être compressible. Dans la première partie, la section droite est constante et notée $A_1 = \pi R_1^2$, la masse volumique vaut ρ_1 . Dans la seconde partie, la section droite est aussi constante et notée $A_2 = \pi R_2^2$, la masse volumique vaut ρ_2 . L'observation porte sur une masse M de fluide au temps t (marquée par exemple par un colorant). Le mouvement d'écoulement du fluide dans la conduite pendant un temps d'observation dt entraîne une translation de la masse de fluide M , déplaçant la section de fluide marquée, à gauche (du côté entrée), d'une longueur dl_1 et la section de fluide marqué à droite (côté sortie) d'une longueur dl_2 . Un déplacement δm_1 de masse à gauche et un déplacement de masse δm_2 à droite résultent de cette translation. La conservation de la masse (ce qui est perdu à gauche doit se retrouver à droite) entraîne :

$$\delta m_1 = \delta m_2 \quad (1.7)$$

$$\implies \rho_1 dV_1 = \rho_2 dV_2 \quad (1.8)$$

$$\implies \rho_1 A_1 dl_1 = \rho_2 A_2 dl_2 \quad (1.9)$$

soit, ramené à la durée de l'observation :

$$\rho_1 A_1 v_1 = \rho_2 A_2 v_2 \quad (1.10)$$

C'est l'équation de conservation de la masse en écoulement stationnaire avec les vitesses v définies par les déplacements dl : $v_1 = dl_1/dt$ et $v_2 = dl_2/dt$. En unités S.I., la vitesse du fluide v est en mètres par seconde (m/s) et le temps t est en secondes (s).

On définit alors le débit massique q_m (kg/s) dans la conduite par la relation : $q_m = \rho A v$. Le débit massique est aussi noté : $\dot{m} = \delta m / \delta t$. Le débit q_m est constant si l'écoulement est stationnaire. Si l'écoulement n'est pas stationnaire (non permanent), q_m n'est pas constant ($q_{m1} \neq q_{m2}$) et on a :

$$\rho_2 A_2 v_2 = \rho_1 A_1 v_1 - \frac{\partial q_m}{\partial t} dt \quad (1.11)$$

Chapitre 2

Le gaz parfait

2.1 Définition

Le **gaz parfait** est un modèle thermodynamique permettant de décrire le comportement des gaz réels à basse pression. Ce modèle a été développé au XIX^e siècle en constatant que tous les gaz tendent vers ce même comportement à pression suffisamment basse, quelle que soit la nature chimique du gaz ce qu'exprime la loi d'Avogadro, découverte en 1811 : la relation entre la pression, le volume et la température est, dans ces conditions, indépendante de la nature du gaz. Cette propriété s'explique par le fait que lorsque la pression est faible, les particules de gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir négliger les interactions d'ordre électrostatique qui dépendent, elles, de la nature physico-chimique du gaz (molécules plus ou moins polaires). De nombreux gaz réels vérifient avec une excellente approximation le modèle du gaz parfait, dans les conditions normales. C'est le cas des gaz principaux : l'air, le diazote et le dioxygène.

Sur le plan microscopique, les hypothèses qui conditionnent le modèle du gaz parfait sont les suivantes :

- les particules constituant le gaz sont assimilables à des points matériels (volume négligeable devant le volume moyen qu'elles occupent du fait de leur déplacement).
- les molécules ont une taille négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne. Elles n'interagissent donc pas entre elles en-dehors des chocs, qui sont considérés comme élastiques.
- la répartition spatiale de ces molécules est homogène et la distribution des vitesses est isotrope.

Sur le plan macroscopique, on appelle gaz parfait tout gaz vérifiant simultanément :

- la loi de Boyle-Mariotte : à température constante, le produit de la pression P par le volume V est considéré comme constant lorsque la pression est faible ;
- la loi d'Avogadro : tous les gaz ont le même volume molaire dans les mêmes conditions de pression et de température.

2.2 À l'échelle des particules

2.2.1 Vitesse quadratique moyenne

Soit la particule i parmi les N particules du gaz occupant le volume V . L'énergie cinétique de translation de cette particule de masse m_i et de vitesse v_i (variant d'une collision à une

autre) est donnée par :

$$E_{ti} = \frac{1}{2}m_i v_i^2 \quad (2.1)$$

L'énergie cinétique moyenne sur les N particules du volume V est définie par la moyenne :

$$\overline{E}_t = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_{ti} \quad (2.2)$$

Si les particules sont identiques, soit $m_i = m$, on définit la vitesse quadratique moyenne de translation u par :

$$u^2 = \overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (2.3)$$

alors $\overline{E}_t = mu^2/2$, exprimée en Joule (J).

Les particules sont en perpétuel mouvement à des vitesses considérables : $v_i \simeq 500 \text{ m/s}$ pour des molécules d'air à température ordinaire, $v_i \simeq 1900 \text{ m/s}$ pour celles d'hydrogène et plusieurs kilomètres par seconde pour les électrons de conduction dans un métal. Cette grande agitation à l'échelle microscopique est imperceptible à l'échelle macroscopique du fait du caractère aléatoire de ces mouvements et du grand nombre de particules mis en jeu. Il y a en moyenne autant de particules à la vitesse v_i que de particules à la vitesse $-v_i$, de sorte qu'aucun mouvement n'est perceptible à l'échelle macroscopique.

2.2.2 Énergie interne

L'énergie interne U correspond à la somme des énergies des particules du système. Pour un gaz monoatomique, elle est égale à la somme des énergies cinétiques de translation :

$$U = N\overline{E}_t = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{N}{2}mu^2 \quad (2.4)$$

2.2.3 Pression cinétique

2.2.3.1 Définition

La force créée par les particules à l'intérieur du volume V (Fig.2.1a), sur un élément de surface dS de l'enveloppe du volume V est :

$$d\vec{F}_i = P_i dS \vec{n} \quad (2.5)$$

Cette force est orientée suivant la normale extérieure à l'élément de surface dS . La pression cinétique P est une grandeur scalaire traduisant l'agitation moléculaire dont résulte la force $d\vec{F}_i$.

La force créée par les particules à l'extérieur du volume V (Fig.2.1b), sur un élément de surface dS de l'enveloppe du volume V est :

$$d\vec{F}_e = -P_e dS \vec{n} \quad (2.6)$$

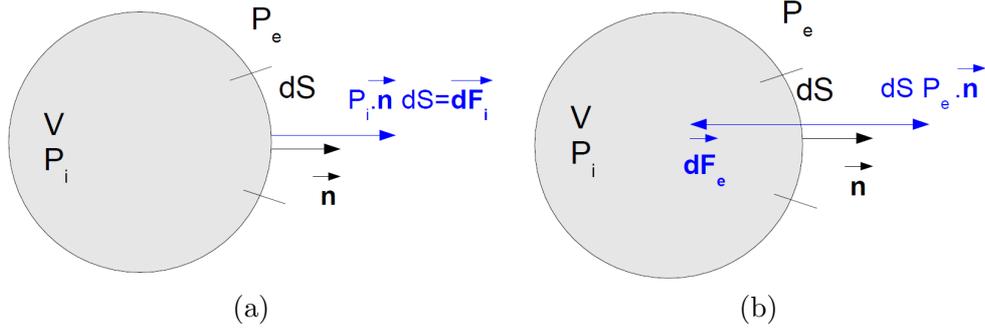


FIGURE 2.1 – Forces de pression $d\vec{F}_i$ et $d\vec{F}_e$ sur un élément de surface dS .

2.2.3.2 Calcul de la force $d\vec{F}_i$ exercée par N' particules par unité de volume ($N' = N/V$) sur l'élément de surface dS

Le gaz étant parfait, les chocs sont élastiques. La variation d'impulsion ΔI dans la direction de la normale à la surface dS s'écrit alors :

$$\Delta I = mv_n - (-mv_n) = 2mv_n \quad (2.7)$$

où v_n est la composante normale à dS de la vitesse \vec{v} . Le nombre de particules qui rencontrent la surface dS , dans les deux directions possibles de la vitesse sur la normale à dS , est pendant le temps d'observation Δt : $N'dSv_n\Delta t$.

La force exercée sur la paroi par une particule est reliée à la variation d'impulsion par : $F = \Delta I/\Delta t$, soit, par unité de temps, pour toutes les particules qui rencontrent la surface dS :

$$F = \Delta I N' v_n dS \quad (2.8)$$

Alors la pression exercée sur la paroi est donnée par :

$$P = \frac{F}{2dS} = \frac{2mv_n N' dS v_n}{2dS} = N' m v_n^2 \quad (2.9)$$

Les deux directions possibles de la vitesse sur la normale à dS imposent que la force résultante F agit sur les deux faces de dS , la surface d'action est donc $2dS$.

Les deux autres composantes de la vitesse dans le plan tangentiel à l'élément de surface dS , notées v_τ et v_V ne contribuent pas à la force F , elles contribuent à l'énergie cinétique moyenne caractérisée par la vitesse quadratique moyenne u . L'isotropie du gaz parfait entraîne alors que :

$$u^2 = v_n^2 + v_\tau^2 + v_V^2 \quad (2.10)$$

avec $v_n^2 = v_\tau^2 = v_V^2$, d'où $u^2 = 3v_n^2$ et :

$$P = \frac{1}{3} N' m u^2 \quad (2.11)$$

Cette dernière relation peut être écrite en introduisant le nombre total de particule dans le volume V ($N = N'V$) ce qui donne :

$$PV = \frac{1}{3} N m u^2 \quad (2.12)$$

2.2.3.3 Unités de pression

Les unités de pression sont définies par la relation $P = dF/dS$ dans le système international S.I. P est en N/m^2 (Newton par mètre carré) ou en Pa (**Pascal**). On trouve également le bar : 1 bar qui vaut $10^5 Pa$.

Pour la pression atmosphérique, on a 1 atmosphère (atm) qui vaut 1.01325 bar ou 760 mm de Hg (millimètre de mercure). L'unité mm de Hg est appelée le Torr (1 atm = 760 Torr).

2.2.4 Température cinétique

2.2.4.1 Définition

La température absolue T d'un gaz parfait est une grandeur d'état, représentative de l'état du gaz relativement à son agitation moléculaire. Elle est donc liée à l'énergie cinétique de translation du gaz (gaz parfait $m = m_i$) :

$$\overline{E_t} = \frac{1}{2}mu^2 = bT \quad (2.13)$$

La température du gaz est donc nulle quand le gaz est figé, c'est à dire quand il n'y a plus d'agitation moléculaire ($u = 0$). C'est le "zéro absolu" de température qui correspond au zéro de l'échelle thermométrique en degrés Kelvin.

2.2.4.2 La constante de Boltzmann

On s'intéresse à l'énergie associée au mouvement du gaz dans une direction, soit pour la direction 1 : $m\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_1 = mu_1^2$. La constante reliant la température T et cette énergie est appelée constante de Boltzmann : $k = 1.3805 \times 10^{-23} J/K$ (Joule par degré Kelvin).

Pour un gaz parfait donc isotrope, les énergies sont les mêmes dans les trois directions de l'espace, alors :

$$m\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_1 + m\vec{u}_2 \cdot \vec{u}_2 + m\vec{u}_3 \cdot \vec{u}_3 = mu^2 = 3kT \quad (2.14)$$

ce qui donne $b = 3k/2$ soit :

$$\overline{E_t} = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}kT \quad (2.15)$$

et pour l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique :

$$\boxed{U = N\overline{E_t} = N\frac{3}{2}kT} \quad (2.16)$$

2.2.4.3 Unités de température

Les températures sont définies par une échelle linéaire étalonnée en deux points fixes : le zéro absolu de température correspondant à une énergie cinétique nulle des molécules ($\overline{E_t} = 0$) et la température correspondant au point triple de l'eau.

L'unité S.I. est le **K** (degré Kelvin) : $T = 0 K$ pour le zéro absolu ($\overline{E_t} = 0$) et $T = 273.16 K$ pour le point triple de l'eau. Une autre unité est le degré centigrade ou **degré Celsius** : $\theta = -273,15 ^\circ C$ pour le zéro absolu et $\theta = 0,01 ^\circ C$ pour le point triple de l'eau. Il existe d'autres unités, que nous verrons par la suite.

2.2.5 Extension de la notion de gaz parfait

2.2.5.1 Énergie cinétique moyenne

Les notions précédentes obtenues pour un gaz monoatomique peuvent être étendues à certains gaz polyatomiques. Pour ces gaz, l'énergie cinétique $\overline{E_c}$ d'une particule se décompose en :

$$\boxed{\overline{E_c} = \overline{E_t} + \overline{E_r} + \overline{E_v}} \quad (2.17)$$

où $\overline{E_t}$, $\overline{E_r}$ et $\overline{E_v}$ sont respectivement les énergies cinétiques de translation, de rotation et de vibration. Dans le cas général, on a vu que l'énergie cinétique de translation est donnée par la somme des énergies dues aux mouvements dans les trois directions :

$$\overline{E_t} = \frac{1}{2}(mu_1^2 + mu_2^2 + mu_3^2) = \frac{1}{2}(kT + kT + kT) = \frac{3}{2}kT \quad (2.18)$$

On dit que le système a trois degrés de liberté, la quantité $kT/2$ étant associée à chaque degré de liberté, pour un milieu isotrope.

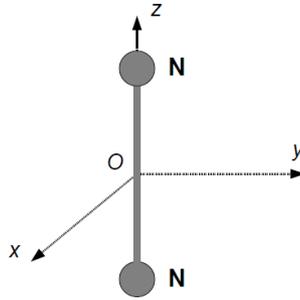


FIGURE 2.2 – Représentation dans un repère 3D d'une molécule diatomique, ici le diazote N_2 .

Pour les gaz diatomiques, l'énergie cinétique de rotation est entièrement définie par deux plans de rotation, donc par deux degrés de liberté. En effet, si on considère le diazote N_2 , qui est une molécule linéaire, une rotation autour de son axe (Oz) (Fig.2.2) n'apporte aucune énergie, tandis qu'une rotation autour de (Ox) ou de (Oy) correspond bien à un degré de liberté à chaque fois. On peut écrire alors :

$$\overline{E_r} = \frac{2}{2}kT \quad (2.19)$$

Enfin, l'énergie cinétique de vibration, pour les gaz diatomiques, ne correspond qu'à un seul degré de liberté, la vibration est alors une oscillation suivant l'axe (Oz) reliant les deux atomes. Par exemple, elle vaut $0.01kT$ à 600 K. Elle devient non négligeable à $T = 3000$ K : $\overline{E_r} = 0.77kT$. Considérant qu'aux températures ordinaires cette énergie de vibration est négligeable, on écrit, pour une molécule diatomique, au voisinage de la température ambiante :

$$\overline{E_c} \simeq \overline{E_t} + \overline{E_r} = \frac{5}{2}kT \quad (2.20)$$

2.2.5.2 Énergie interne

Pour un gaz quelconque, l'énergie interne résulte de la somme des énergies cinétiques et des énergies potentielles d'interaction entre particules :

$$U = NE_c + NE_i \quad (2.21)$$

Cependant pour un gaz parfait ou un gaz se comportant comme un gaz parfait, l'énergie potentielle d'interaction entre particules est négligeable devant l'énergie cinétique, $E_c \gg E_i$, alors $U = NE_c$.

On obtient alors pour les gaz diatomiques :

$$U = N\frac{5}{2}kT \quad (2.22)$$

Pour les autres gaz, l'énergie interne dépend de la structure moléculaire et d'autres facteurs plus complexes peuvent intervenir. À titre d'exemple, on donne pour le gaz carbonique CO_2 : $U = N\frac{7}{2}kT$.

2.2.5.3 Première loi de Joule

Tous les gaz parfaits suivent la première loi de Joule : *l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de sa température T* . La méthode proposée par le physicien français *Gustave-Adolphe Hirn* en 1865 pour vérifier cette loi consiste à enfermer le gaz à étudier dans un ensemble de parois adiabatiques complétées par une paroi de verre qui sépare le gaz d'un vide soigneusement réalisé (Fig.2.3). Une bille d'acier, initialement retenue par un aimant, est abandonnée de façon à briser la paroi de verre en fournissant au système une énergie négligeable. Le gaz réalise ainsi une détente sans transfert thermique. Enfin, un thermomètre mesure la température T avant et après la fin de la détente. Si le gaz est parfait, cette température ne varie pas et on retrouve la première loi de Joule.

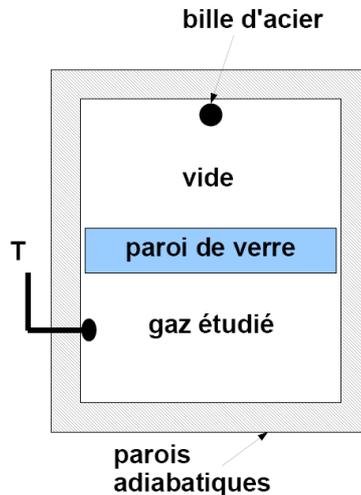


FIGURE 2.3 – Expérience de Hirn pour mettre en évidence la première loi de Joule.

2.3 Loi des gaz parfaits

Les définitions de la pression P et de la température T cinétiques conduisent à :

$$PV = \frac{1}{3}Nmu^2 = NkT \quad (2.23)$$

Si n est le nombre de mole défini par $N = nN_A$, où N_A est le nombre d'Avogadro, il vient :

$$PV = nN_AkT \quad (2.24)$$

2.3.1 Si la quantité de matière est exprimée en mole

N_A et k étant des grandeurs universelles donc constantes, leur produit l'est aussi. Le produit $N_A \times k$ est appelé **constante des gaz parfaits**, il est noté R tel que :

$$\boxed{PV = nRT} \quad (2.25)$$

P en Pascal (Pa), V en mètre cube (m^3), T en Kelvin (K), alors la constante $R = N_A k$ est exprimée en Joule par mole et par Kelvin ($J/mol/K$) et vaut :

$$\boxed{R = 8.3145 J/(mol.K)} \quad (2.26)$$

Pour calculer R , on peut se placer dans le cas où $n = 1$ dans les **conditions normales** de pression et de température :

$$\boxed{P = 1.01325 \times 10^5 Pa \quad T = 273.16 K} \quad (2.27)$$

On sait depuis le Chapitre 1, que sous ces conditions, 1 mole de gaz parfait occupe un volume $V = 22.414 \times 10^{-3} m^3$.

voir **TP1 : Gaz parfait**

2.3.2 Si la quantité de matière est exprimée en unité de masse

Soit M la masse molaire du gaz, dont la masse des n moles est alors $m = nM$. Introduite dans la loi d'état, cette relation donne :

$$PV = m(N_A k/M)T = mrT \quad (2.28)$$

avec $\boxed{r = R/M}$ la constante réduite des gaz parfaits. Cette constante dépend de la nature du gaz puisqu'elle dépend de sa masse molaire M . Elle s'exprime en Joule par kilogramme et par Kelvin ($J/kg/K$). Pour l'air, $M = 29 \times 10^{-3} kg/mol$, d'où $r = 287 J/(kg.K)$. Pour la vapeur d'eau, $M = 18 \times 10^{-3} kg/mol$, alors $r = 462 J/(kg.K)$.

2.3.3 Les différentes formes de la loi des gaz parfaits

A l'origine, les relations furent établies de façon empirique entre deux des grandeurs d'état, la troisième étant alors maintenue constante. Ainsi :

- la loi de Boyle-Mariotte ou loi de compression isotherme ($T = Cte$) : $PV = Cte$ soit $P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots$
- la loi de Charles ou loi d'échauffement isochore (isovolume, $V = Cte$) : $P = P_0(1 + \beta\theta)$. θ est en $^{\circ}C$, $\beta = 1/273.15$ et P_0 est la pression à $\theta = 0^{\circ}C$.
- la loi de Gay-Lussac ou loi de dilatation isobare ($P = Cte$) : $V = V_0(1 + \alpha\theta)$, où θ est en $^{\circ}C$, $\alpha = \beta = 1/273.15$ pour un gaz parfait et V_0 est le volume à $\theta = 0^{\circ}C$.

2.3.4 Notion de gaz réels

Dès que la pression du gaz augmente, les deux hypothèses, molécules ponctuelles sans choc et assemblée idéale, doivent être abandonnées. Le gaz parfait apparaît comme la limite des gaz réels. Pour traduire l'équation d'état d'un gaz réel, on propose une équation du type :

$$PV = nRT(1 + AP + BP^2 + CP^3 + \dots) \quad (2.29)$$

où A , B et $C \dots$ sont des coefficients qui dépendent de la température et de la nature du gaz. L'hypothèse "molécule ponctuelle" pour un gaz réel devant être abandonnée, on suppose que n moles de gaz occupent le volume nb (m^3). Ce volume est relié au rayon r_m de la molécule et permet en mécanique des fluides de définir la viscosité du fluide. L'introduction du volume des molécules modifie l'équation d'état établie précédemment pour des molécules ponctuelles. La "sphère de protection" diminue le volume total V de l'enceinte dans lequel les molécules peuvent se rencontrer et qui devient $V - nb$. La quantité b s'appelle le covolume et l'équation d'état devient : $P(V - nb) = nRT$. Cette relation montre que, pour une pression P infiniment grande, V ne tend pas vers zéro comme l'indique la loi des gaz parfaits, mais vers nb , volume interdit aux chocs moléculaires. Pour évaluer b , Clausius propose :

$$b = N_A \frac{16}{3} \pi r_m^3 \quad (2.30)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, r_m le rayon de la molécule. b vaut donc quatre fois le volume propre de N molécules. Quelques valeurs numériques du rayon r_m sont données dans le tableau 2.1.

gaz	r_m en Å°
argon	2.94
gaz carbonique	3.23
hélium	2.65
hydrogène	2.34
azote	3.15

TABLE 2.1 – Valeurs typiques de r_m , d'après van der Waals, mesurées en Angström ($1\text{Å}^\circ = 10^{-10}$ m).

L'équation d'état $P(V - nb) = nRT$ peut se réécrire sous la forme :

$$PV = nRT \left(1 + \frac{b}{RT} P\right) \quad (2.31)$$

On identifie ainsi les constantes présentes dans l'équation (2.29) : $A = b/(RT)$, $B = C = \dots = 0$.

Pour une modélisation plus satisfaisante, il faut prendre en compte le fait, qu'en dehors des chocs, les molécules interagissent entre elles : c'est le **modèle de Van der Waals** développé par le physicien néerlandais *Johannes Van Der Waals* en 1873 :

$$\boxed{\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT} \quad (2.32)$$

où a et b sont des constantes dépendant du fluide. a/V^2 rend compte d'une "pression interne ou moléculaire" due aux chocs. La pression totale est alors la somme de la pression cinétique P et de cette pression interne an^2/V^2 pour n moles. b est le covolume qui traduit la réalité du volume de la molécule non assimilable au modèle du point matériel. Quelques valeurs numériques pour a et b sont données dans le tableau 2.2.

La formule (2.32) se réécrit à l'ordre 3 en PV :

$$PV = nRT \left(1 + \frac{bRT - a}{R^2 T^2} P + \frac{2bRT - a}{R^4 T^4} P^2 + o(P^3)\right) \quad (2.33)$$

L'énergie interne U_{VDW} d'un gaz dit de Van der Waals vaut : $U_{VDW} = U_{GP} - n^2 a/V$ où U_{GP} est l'énergie interne du gaz parfait le plus proche. Si le volume V tend vers l'infini (ou

	a ($bar.m^6/kmol^2$)	b ($m^3/kmol$)
Air	1.368	0.0367
Butane (C_4H_{10})	13.86	0.1162
Dioxyde de carbone (CO_2)	3.647	0.0428
Monoxyde de carbone (CO)	1.474	0.0395
Méthane (CH_4)	2.293	0.0428
Diazote (N_2)	1.366	0.0386
Oxygène (O_2)	1.369	0.0317
Propane (C_3H_8)	9.349	0.0901
Réfrigérant 12	10.49	0.0971
Dioxyde de soufre (SO_2)	6.883	0.0569
Vapeur d'eau (H_2O)	5.531	0.0305

TABLE 2.2 – Valeurs typiques des constantes de l'équation de Van Der Waals.

$P \rightarrow 0$, gaz dilué), les forces de Van der Waals deviennent négligeables et donc $U_{VDW} \rightarrow U_{GP}$. Les gaz réels mono- ou polyatomiques sont donc des gaz parfaits pour des faibles valeurs de pression.

2.4 Types de transformations

Transformation quasi-statique : on appelle transformation quasi-statique une transformation suffisamment lente pour que le système passe par une suite continue d'états d'équilibres thermodynamiques internes. Les paramètres intensifs du système ($P, T \dots$) sont définis à chaque instant et quasiment les mêmes en tout point du système pour une phase homogène. Toute transformation élémentaire est nécessairement une transformation quasi-statique.

Transformation réversible : une transformation réversible est une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique (équilibre interne et équilibres mécanique et thermique). Une transformation réversible est une transformation quasi-statique renversible, qui passe par les mêmes états d'équilibre pour aller d'un état 1 à un état 2 que pour aller de 2 vers 1. Cette réversibilité est obtenue lorsqu'il n'y a aucun phénomène dissipatif (frottements solides, viscosité, effet Joule ...). Par opposition, on parle de transformation irréversible lorsqu'il y a des effets visqueux ou une onde de choc ...

Transformation à paramètre fixé . Voici la liste des transformations usuelles :

- Transformation monotherme : le système est en relation avec une seule source extérieure (l'atmosphère par exemple) à une température T_{ext} constante.
- Transformation isotherme : la transformation est quasi-statique (et mécaniquement réversible) et se fait à température constante.
- Transformation monobare : le système est en relation avec une seule source extérieure (comme un réservoir) à une pression P_{ext} constante.
- Transformation isobare : la transformation est quasi-statique (et mécaniquement réversible) et se fait à pression constante.
- Transformation isochore : la transformation est quasi-statique (et mécaniquement réversible) et se fait à volume constant.
- Transformation adiabatique : c'est une transformation ne faisant intervenir aucun transfert thermique entre le système et l'extérieur. L'adiabaticité est obtenue si la transfor-

mation est suffisamment rapide pour que il n'y ait pas le temps d'avoir un transfert thermique entre le système et l'extérieur.

2.5 Surfaces caractéristiques

L'équation d'état $f(P, V, T) = 0$ pour une mole est représentée par une surface dite surface caractéristique dans le référentiel d'état P, V, T . Les coupes dans les plans $P = Cte$, $V = Cte$ et $T = Cte$ permettent d'obtenir les **diagrammes dits de Clapeyron**, respectivement (T, V) , (P, T) et (P, V) . Les surfaces caractéristiques pour un gaz parfait sont montrées sur la figure 2.4.

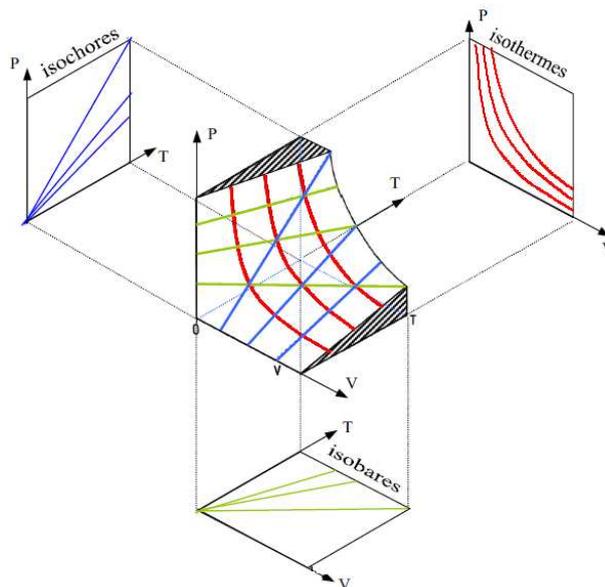


FIGURE 2.4 – Surfaces caractéristiques pour un gaz parfait.

Les diagrammes d'état des gaz parfaits sont les suivants :

- Lorsque la transformation est isotherme ($T = Cte$), la transformation suit la loi de Boyle-Mariotte $PV = Cte$, ce qui se traduit par des hyperboles dans le diagramme (P, V) (Fig.2.5a) avec $T_2 > T_1$.
- Pour une transformation à volume constant ou isochore ($V = Cte$), la transformation suit la loi de Gay-Lussac $P/T = Cte$, ce qui se traduit par une droite dans le diagramme (P, T) (Fig.2.5b) avec $V_1 > V_2$.
- Pour une transformation isobare ($P = Cte$), la transformation suit la loi de Charles $T/V = Cte$, ce qui se traduit par une droite dans le diagramme (T, V) (Fig.2.5c) avec $P_2 > P_1$.

2.6 Mélange de gaz parfaits

2.6.1 Équation d'état d'un mélange binaire

Soit un mélange de n_1 moles d'un gaz 1 et de n_2 moles d'un gaz 2 dans une enceinte isotherme à la température T . La loi d'état donne : $P_1V = n_1RT$ et $P_2V = n_2RT$, où P_1 est

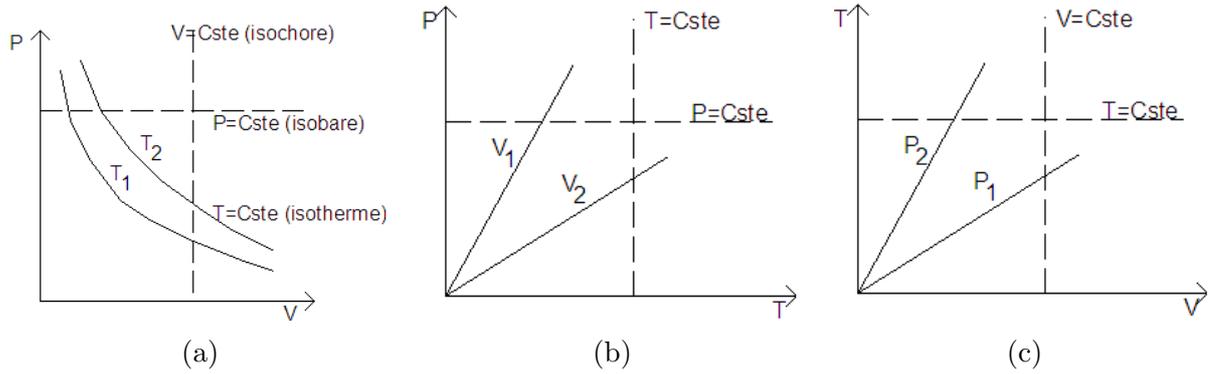


FIGURE 2.5 – Diagrammes d'état des gaz parfaits ou diagrammes de Clapeyron : (a) diagramme (P, V) , (b) diagramme (P, T) , (c) diagramme (T, V) . Ici, $T_2 > T_1$, $V_2 > V_1$ et $P_2 > P_1$.

la pression qu'aurait le gaz 1 s'il occupait seul tout le volume V et P_2 est la pression qu'aurait le gaz 2 s'il occupait seul tout le volume V .

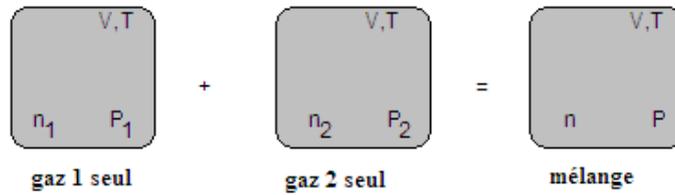


FIGURE 2.6 – Mélange de deux gaz parfaits.

P_1 et P_2 s'appellent les pressions partielles. Pour le mélange, on écrit par addition des équations d'état des deux gaz : $PV = nRT$ avec $P = P_1 + P_2$ et $n = n_1 + n_2$ (Fig.2.6).

2.6.2 Loi de Dalton

En combinant $P_1V = n_1RT$, $P_2V = n_2RT$ et $PV = nRT$, il vient :

$$P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P \quad (2.34)$$

$$P_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P \quad (2.35)$$

Cela peut se généraliser pour un mélange à N constituants :

$$P_i = \frac{n_i}{n} P = \frac{RT}{V} n_i \quad (2.36)$$

avec $P = \sum_{i=1}^N P_i$. La **fraction molaire** (ou titre molaire) y_i est alors définie par le rapport entre le nombre de moles du gaz i et le nombre total de moles :

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad (2.37)$$

avec $n = \sum_{i=1}^N n_i$ et $\sum_{i=1}^N y_i = 1$. On peut utiliser la fraction molaire pour caractériser le mélange. La **pression partielle** s'écrit : $P_i = y_i P$.

Si la quantité de matière est mesurée en unité de masse, le même raisonnement est appliqué

à la relation d'état pour le constituant i et pour le mélange : $P_i V = m_i r_i T$ et $P V = m r T$, alors :

$$P_i = P \frac{m_i r_i}{m r} \quad (2.38)$$

La **fraction massique** (ou titre massique) est alors la quantité, qui caractérise le mélange. Elle est définie par le rapport entre la masse du gaz i et la masse totale :

$$\boxed{x_i = \frac{m_i}{m}} \quad (2.39)$$

avec $m = \sum_{i=1}^N m_i$ et $\sum_{i=1}^N x_i = 1$. On peut utiliser la fraction massique pour caractériser le mélange. La pression partielle s'écrit : $P_i = x_i \frac{r_i}{r} P$.

Chapitre 3

Notions de température et de pression

3.1 La variation de volume

Utilisant la loi d'état, la variation de volume est utilisée pour détecter les variations de pression (à température constante) ou de température (à pression constante). Dans le premier cas, il s'agit de la compression isotherme des gaz déduite directement de la loi des gaz parfaits. Dans le second cas, il s'agit de phénomènes de dilatation, dont il y a lieu de distinguer l'état du corps (solide, liquide ou gazeux).

3.1.1 Dilatation des solides

Lorsqu'une barre solide de longueur L et de section petite devant la longueur passe de la température T à la température $T + dT$, elle se dilate de la longueur dL (Fig.3.1), telle que : $dL = \lambda L dT$. λ s'appelle le coefficient de dilatation linéique ou linéaire.

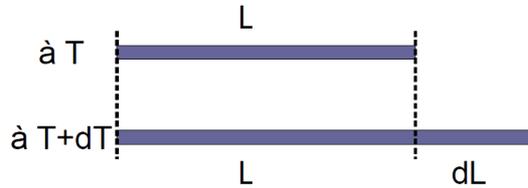


FIGURE 3.1 – Dilatation linéaire d'un solide.

La relation précédente peut être écrite sous la forme : $\Delta L = \lambda L \Delta T$, relation valable uniquement pour des faibles intervalles de température où λ peut être considéré constant. Dans le cas général, λ dépend de la température. On le note $\lambda(T)$, d'où :

$$\boxed{dL = \lambda(T)L(T)dT} \quad (3.1)$$

$$\Rightarrow L(T_2) - L(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} L(T)\lambda(T)dT \quad (3.2)$$

Le coefficient de **dilatation linéaire** λ s'exprime en K^{-1} et peut être défini par :

$$\lambda = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (3.3)$$

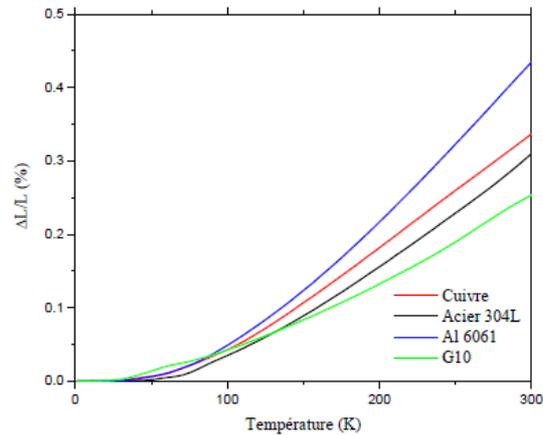


FIGURE 3.2 – Dilatation thermique linéique pour quatre matériaux. Écart relatif où la longueur de référence a été prise à une température de 1 K.

La figure 3.2 présente l’allongement relatif pour quatre matériaux typiques. La dilatation de solides peut avoir des conséquences importantes sur les infrastructures (Fig.3.3a). Pour palier à cela, sur les ponts notamment, on utilise des joints de dilatation (Fig.3.3b).

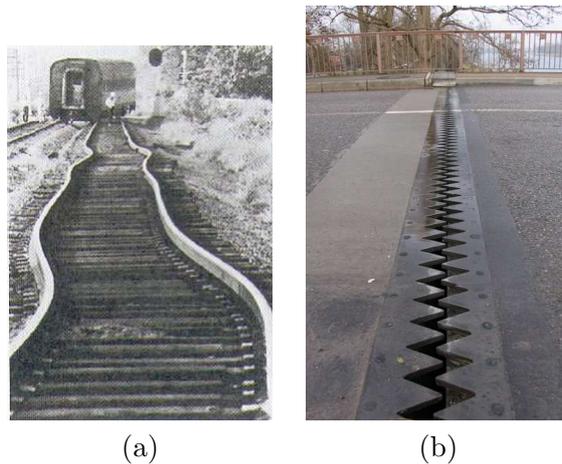


FIGURE 3.3 – Dilatation de solides : (a) dilatation linéique d’un rail de chemin de fer ; (b) joint de dilatation utilisé pour éviter la dilatation d’un pont.

La dilatation linéaire peut être mesurée par un dilatomètre à cadran par exemple. Celui-ci permet de mesurer l’allongement de tiges de même longueur mais de natures différentes.

On peut également définir une dilatation surfacique, pour une plaque d’épaisseur petite devant la surface avec un accroissement de surface ΔS , et une dilatation volumique pour un volume d’accroissement de volume ΔV :

- **Dilatation surfacique** : $\Delta S = \sigma S \Delta T$. Pour des faibles variations de température, on peut écrire $S = S_0(1 + \sigma(\theta - \theta_0))$ où S_0 est la surface à θ_0 . σ est le coefficient de dilatation surfacique, il s’exprime en K^{-1} .
- **Dilatation volumique** : $\Delta V = \kappa V \Delta T$. Le coefficient de dilatation (volumique) isobare fut introduit la première fois par le physicien Louis Gay-Lussac en 1802 sous la forme approchée : $V = V_0(1 + \kappa(\theta - \theta_0))$ (V_0 le volume à θ_0) valable pour des faibles

variations de température. κ est le coefficient de dilatation volumique, il s'exprime également en K^{-1} .

Il existe une relation entre les coefficients linéique, surfacique et volumique. On considère le cube de côté L et de volume $V = L^3$ à température θ dont le côté devient $L + dL$ à la température $\theta + d\theta$ (Fig.3.4). Après dilatation, le volume du cube est $(V + dV) = (L + dL)^3$. Or d'après la loi de dilatation linéaire des côtés, on obtient :

$$(L + dL)^3 = L^3(1 + \lambda d\theta)^3 = L^3(1 + 3\lambda d\theta + 3\lambda^2 d\theta^2 + \lambda^3 d\theta^3) \simeq L^3(1 + 3\lambda d\theta) \quad (3.4)$$

Puisque $\lambda \simeq O(10^{-5})$ (K^{-1}), les produits $\lambda^2 d\theta^2$ et à fortiori $\lambda^3 d\theta^3$ sont négligeables. On a alors : $V + dV \simeq V(1 + 3\lambda d\theta)$ et $\kappa = 3\lambda$. Il est à noter que σ et κ s'expriment également en K^{-1} . Des valeurs de λ et κ pour quelques solides typiques sont données dans le tableau 3.1. L'alliage métallique le moins dilatable est l'invar (64% de fer et 36% de nickel), tel que $\lambda = 1.2 \times 10^{-6} 1/^\circ C$ et $\kappa = 3 \times 10^{-6} 1/^\circ C$, ce qui a valu le prix Nobel de physique de 1920 au chercheur suisse *Charles-Édouard Guillaume*. Ce type d'alliage indilatable est particulièrement intéressant dans le domaine de la métrologie (chronomètre, gravimètre ...) ou dans l'industrie pour construire les cuves des navires méthaniers par exemple.

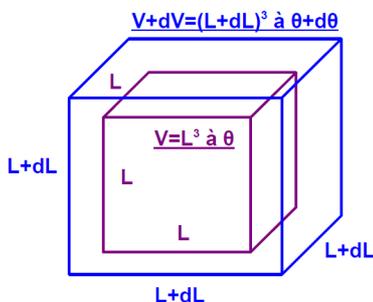


FIGURE 3.4 – Dilatation volumique d'un cube.

solide	λ ($10^{-6} K^{-1}$)	κ ($10^{-6} K^{-1}$)	T ($^\circ C$)
aluminium	22.1		-23
aluminium	23	72	20
aluminium	33.5		527
quartz	0.5		25
pyrex	3	9	20
verre	9		25
ciment	12	35	20
acier	12	36	20
laiton	18.5		25
nylon	30		25

TABLE 3.1 – Valeurs des coefficients de dilatations linéaire λ et volumique κ pour quelques solides caractéristiques.

Certains matériaux se dilatent préférentiellement dans une des directions. C'est le cas du carbone qui se dilate 250 fois plus dans un axe que dans la direction perpendiculaire à cet axe (Fig.3.5).

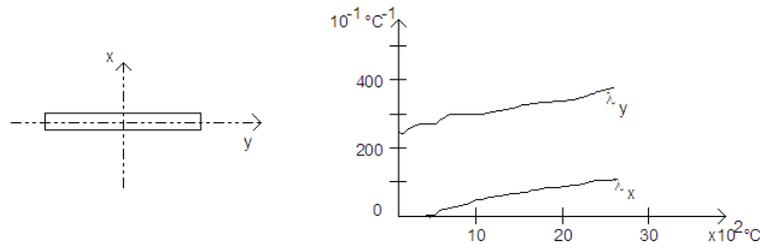


FIGURE 3.5 – Exemple des coefficients linéiques directionnels du carbone.

3.1.2 Dilatation des fluides

Pour les solides, il n'a pas été précisé les conditions de la dilatation des corps. Il est évident que la pression était invariable au cours du processus. Pour les fluides, au vu de l'équation d'état, la précision de transformation à pression constante (isobare) est indispensable pour caractériser la dilatation. On écrit alors cette condition sous la forme :

$$\lambda = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad \sigma = \frac{1}{S} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad \kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.5)$$

Le coefficient de dilatation volumique κ de l'eau en fonction de la température est donnée sur la figure 3.6. Lorsque que l'eau se trouve à 0°C et qu'on la chauffe, son volume diminue jusqu'à la température limite de 3.98°C . Ainsi κ est négatif pour $T < 3.98^\circ\text{C}$. Au-dessus de ce point, l'eau se comporte normalement et se dilate à mesure que la température augmente. Sa masse volumique passe donc par un maximum pour 3.98°C .

Des valeurs pour les coefficients λ et κ de quelques fluides caractéristiques sont donnés dans le tableau 3.2.

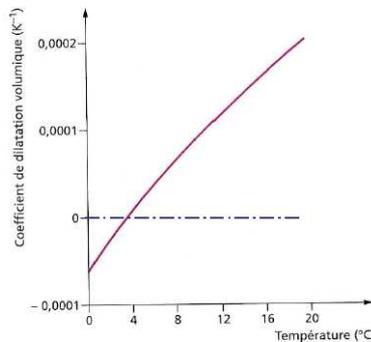


FIGURE 3.6 – Variation du coefficient de dilatation volumique κ de l'eau en fonction de la température.

fluide	κ (10^{-6} K^{-1})	T ($^\circ\text{C}$)
acétone	1487	20
mercure	181	20
éther	1630	20
eau	207	20

TABLE 3.2 – Valeurs du coefficient de dilatation volumique κ pour quelques fluides caractéristiques.

3.2 La température

3.2.1 Un peu d'histoire

La notion de température a une origine subjective dans la sensation tactile de chaud ou de froid. Cette impression de froid et de chaud est fort insuffisante et dépend de sensations antérieures. Cependant elle conduit à deux observations :

- lorsque plusieurs corps sont mis en contact assez longtemps, la sensation tactile devient la même. Cette constatation conduit au principe de l'équilibre thermique non seulement pour des corps en contact (conduction thermique) mais aussi séparés par un fluide (convection thermique) ou même placés dans le vide (rayonnement thermique).
- il existe des corps bon conducteurs de la chaleur et d'autres moins. On peut éviter un échange thermique entre deux corps en entourant l'un d'eux d'une substance très peu conductrice.

Dès l'époque de la Grèce Antique, on tenta de comparer les degrés de froid et de chaud des différents corps. L'appareil utilisé était très simple. Il se composait d'un récipient rempli d'eau, relié à un ballon en plomb par un tube. Le niveau de l'eau dans le tube monte lorsqu'on approche l'ensemble d'un corps froid et descend dans le cas contraire. Le mouvement du niveau d'eau est dû à une augmentation ou à une diminution de la pression de l'air contenu dans le ballon. Il y a donc bien une relation ou équation d'état reliant ces deux paramètres. Le niveau d'eau dépendant également de la valeur de pression atmosphérique, l'expérience était peu reproductible.

C'est au milieu du XVII^e siècle qu'on utilisa la dilatation des liquides comme l'alcool ou le mercure. La température θ est repérée par une graduation linéaire de la hauteur h de liquide. On a donc une relation affine entre h et θ : $h = a\theta + b$. Pour déterminer a et b , le Prussien *Daniel Fahrenheit* (1686-1736) étalonnait ses thermomètres en utilisant la fusion de la glace en eau qu'il fixait à $\theta = 32^\circ F$ sur sa graduation et la température du corps humain qu'il fixait à $\theta = 96^\circ F$. À la suite des travaux du Français *René Antoine de Réaumur* (1683-1757), il se développa une échelle à $\theta = 0^\circ R$ pour la fusion de la glace et à $\theta = 80^\circ R$ pour l'ébullition de l'eau. La Révolution Française imposa la graduation centésimale développée par le Suédois *Anders Celsius* (1701-1744) d'où son nom d'échelle Celsius avec $0^\circ C$ et $100^\circ C$ les deux points fixes de l'eau. Réaumur montra le caractère variable de la dilatation de différents mélanges eau-alcool, confirmant que deux liquides différents se dilatent de manière différente.

La température est une grandeur thermodynamique dont la définition empirique est liée à la transmission de la chaleur. Attention, les notions de température et de chaleur sont différentes comme l'illustre la figure 3.7. Sur cette figure, la chaleur Q apportée par le chalumeau a simplement fait fondre la glace sans changer la température du bain (un mélange eau liquide - glace est toujours à $\theta = 0^\circ C$, quelle que soit la quantité de glace) : une chaleur n'échauffe pas nécessairement un corps qui la reçoit.

La température est quantifiée à travers la loi d'état des gaz parfaits par des transformations thermodynamiques :

- chauffage à pression constante (thermomètres à dilatation) : la mesure du volume du corps est représentative de sa température (dilatation),
- chauffage à volume constant (thermomètres à gaz) : la mesure de la pression du gaz est représentative de sa température,
- la température peut être liée à d'autres propriétés physiques d'un corps, appelées **grandeurs thermométriques**. Citons par exemples : la longueur ou le volume d'un corps (dilatation), résistance électrique (effet Joule), force électromotrice (effet Seebeck), pression d'un fluide ...

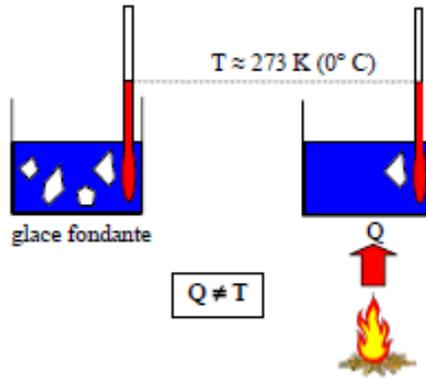


FIGURE 3.7 – Illustration de la différence entre les notions de température et de chaleur.

3.2.2 Échelle thermométrique, unité de température

L'échelle thermométrique est la relation de liaison univoque entre la grandeur thermométrique x et la température T , les échelles utilisées sont linéaires du type : $x = AT + B$.

Échelle absolue ou échelle Kelvin : cette échelle admet comme points fixes le zéro absolu (limite que l'on ne peut en principe jamais atteindre) et le point triple de l'eau. C'est l'échelle de référence pour le système S.I. On écrira ici $x = T$, avec pour notation du degré Kelvin K , alors : $T = 0 K$ pour le zéro absolu, et $T = 273.16 K$ pour le point triple de l'eau.

Échelle centésimale et échelle Celsius : l'échelle centésimale est notée θ et le degré centigrade $^{\circ}C$. Les constantes A et B sont définies entre les points fixes correspondant à : la température de congélation de l'eau sous une pression de $101325 Pa$ ($1 atm$) qui donne $x = \theta = 0^{\circ}C$ et la température d'ébullition de l'eau sous la même pression où l'on fixe $x = \theta = 100^{\circ}C$. Au point triple de l'eau $\theta = 0.01^{\circ}C$, alors $A = 1$ et $B = -273.15$: $\theta = T - 273.15$.

Les échelles centésimales et Celsius sont confondues entre les graduations 0 et 100, aussi l'échelle Celsius sera notée θ et l'on fera la confusion. Toutefois, nous préciserons que l'échelle Celsius est reliée aux grandeurs d'état d'un gaz, P (pression) et V (volume), sous la forme de la loi d'état, du type : $PV = A'\theta + B'$. L'unité, le degré Celsius, est notée toujours par confusion $^{\circ}C$.

Échelle Fahrenheit : c'est une échelle linéaire dont les points fixes sont notés $\theta_F = 32^{\circ}F$ pour la température de congélation de l'eau sous une atmosphère et $\theta_F = 212^{\circ}F$ pour la température d'ébullition de l'eau sous une atmosphère. *Daniel Fahrenheit* étalonna son thermomètre en mesurant la température d'équilibre d'un mélange *eau + glace + sel* qu'il fixa à $\theta_F = 0^{\circ}F$. Un deuxième point fut obtenu en mesurant la température du corps : $\theta_F = 96^{\circ}F$. La correspondance avec les degrés Kelvin (S.I.) s'écrit : $\theta_F = 9/5T - 255.38$. Elle est illustrée sur la figure 3.8.

Échelle Rankine : elle joue le rôle d'échelle absolue pour les graduations Fahrenheit, c'est à dire : $T_R = 0^{\circ}R$ pour la température du zéro absolu et $T_R = 491.69^{\circ}R$ pour le point triple

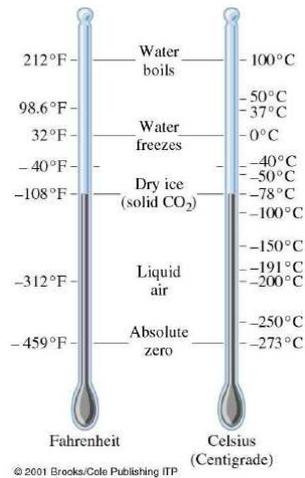


FIGURE 3.8 – Correspondance entre les échelles Celsius et Fahrenheit.

de l'eau. La correspondance avec les degrés Kelvin (S.I.) s'écrit : $T_R = 9/5T$.

3.2.3 Échelle internationale de température (EIT)

L'Échelle internationale de température (EIT) de 1990 a été adoptée par le Comité International des poids et mesures à sa session de 1989. Cette échelle remplace l'Échelle Internationale Pratique de Température de 1968 $EIPT_{68}$, amendée en 1975, et l'Échelle provisoire de température de 1976 entre 0.5 K et 30 K. L'EIT-90 concerne les températures comprises entre 0.65 K et la température la plus élevée qu'il soit possible de mesurer à partir de la loi de Planck pour un rayonnement monochromatique. Elle donne un certain nombre de points fixes, d'étalons définis de façon à caler les instruments thermométriques. Entre 0.65 K et 5 K, la température T_{90} est définie au moyen des relations entre la pression de vapeur saturante et la température de 3He et de 4He . Entre 3 K et le point triple du néon (24.5561 K), T_{90} est définie à l'aide du thermomètre à gaz à hélium étalonné à trois températures réalisables expérimentalement. Entre le point triple de l'hydrogène en équilibre (13.8033 K) et le point de congélation de l'argent (961.78°C), T_{90} est définie à l'aide du thermomètre à résistance de platine étalonné à des séries de points fixes de définition. Au-dessus du point de congélation de l'argent (961.78°C), T_{90} est définie au moyen de la loi du rayonnement de Planck à partir d'un point fixe de définition. Ces points fixes sont donnés dans le tableau 3.9 et leur liste est régulièrement mise à jour (voir l'extrait des *Procès verbaux du Comité international des poids et mesures*, 78e session, 1989 ou l'article de H. Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia* **27**, pp.3-10, 1990).

3.2.4 Exemples de thermomètres

Il y a un grand nombre de thermomètres différents dont les thermomètres à diode (basé sur la mesure de la tension aux bornes d'une diode), les thermomètres à résistance (basé sur la variation de leur résistance électrique en fonction de θ) ou à thermistance (fig.3.11f) ... Actuellement, la thermométrie est un domaine en plein essor : thermographie infrarouge (Fig.3.11g), microscopie thermique à balayage, thermomètre tympanique ... On ne présente ci-dessous que certains thermomètres.

	(E.I.T.) ₉₀	(E.I.P.T.) ₆₈	
	T ₉₀ (K)	T ₆₈ (K)	T ₆₈ (°C)
Point d'ébullition de l'hélium 3 à 101325 Pa	3,2		-259,34
Point d'ébullition de l'hélium 4 à 101325 Pa	4,2		
Point triple de l'hydrogène en équilibre	13,8	13,81	
Point d'ébullition de l'hydrogène en équilibre à 33330 Pa	17,0	17,042	-256,108
Point d'ébullition de l'hydrogène en équilibre	20,3	20,28	-252,87
Point d'ébullition du néon		27,102	-246,048
Point triple du néon	24,6		
Point triple de l'oxygène	54,4	54,361	-218,789
Point triple de l'argon	83,8	83,798	-189,352
Point de rosée de l'oxygène		90,188	-182,962
Point triple du mercure	234,4		
Point triple de l'eau	273,16	273,16	0,01
Point triple du gallium	302,9		
Point d'ébullition de l'eau		373,15	100
Point de congélation de l'indium	429,7		
Point de congélation de l'étain	505,1	505,1181	231,9681
Point de congélation du zinc	692,7	692,73	419,58
Point de congélation de l'aluminium	933,7		
Point de congélation de l'argent	1235	1235,08	961,93
Point de congélation de l'or	1337	1337,58	1064,43

FIGURE 3.9 – Tableau des étalons : points fixes de l'Échelle Internationale de Température (EIT₉₀). Comparaison avec l'Échelle Internationale Pratique de Température EIPT₆₈.

3.2.4.1 Thermomètre à gaz - isothermes d'Amagat

Nous venons de voir qu'il existe un grand nombre d'échelles de température et il y a autant de méthodes de "repérage" de celle-ci. Le thermomètre à gaz est le seul thermomètre avec lequel on mesure la température thermodynamique. On utilise un gaz, comme l'hélium, l'hydrogène, l'azote ou le gaz carbonique, dont les propriétés sont voisines d'un gaz parfait. On trace, dans le système de coordonnées dit d'Amagat (*Émile Amagat*, 1841-1915), l'évolution du produit PV en fonction de P à une température donnée (Fig.3.10). Lorsque P devient faible (inférieure à 1 bar), la courbe devient une droite dont l'équation est de la forme :

$$Pv = RT(1 + AP + BP^2 + \dots) \quad (3.6)$$

où A et B sont les coefficients du Viriel et $v = V/n$ est le volume molaire (Fig.3.10). On peut accéder à la valeur du produit RT en extrapolant jusqu'à une pression nulle les résultats obtenus aux faibles pressions pour ces gaz. En effet, il a été remarqué que, pour de nombreux gaz, la limite du produit PV , lorsque P tend vers zéro, est indépendante de la nature du gaz et que pour une mole de gaz on a :

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = RT \quad (3.7)$$

Cette limite conduit à la même ordonnée à l'origine $(Pv)_0$ quel que soit le gaz utilisé. La figure 3.10 montre deux groupes d'isothermes d'Amagat pour deux températures différentes : $T_0 = (Pv)_0/R$ et $T'_0 = (Pv)'_0/R$.

Sous une forme schématisée, un thermomètre à gaz est composé d'une sonde (A), formant une enveloppe dans laquelle est enfermé le gaz thermométrique (fig. 3.11a). Cette sonde est reliée par un tube capillaire de raccordement à l'extrémité (B) d'un tube de Bourdon, appelée spirale de mesure. Cette extrémité est fixe. La longueur du tube de raccordement ne doit pas excéder 100 mètres. Sous l'effet de la température du milieu dans lequel la sonde est placée, la pression du gaz va varier, ce qui modifiera l'équilibre de l'extrémité libre du tube de Bourdon. Cette variation de pression se traduira par un mouvement de rotation de l'index indicateur

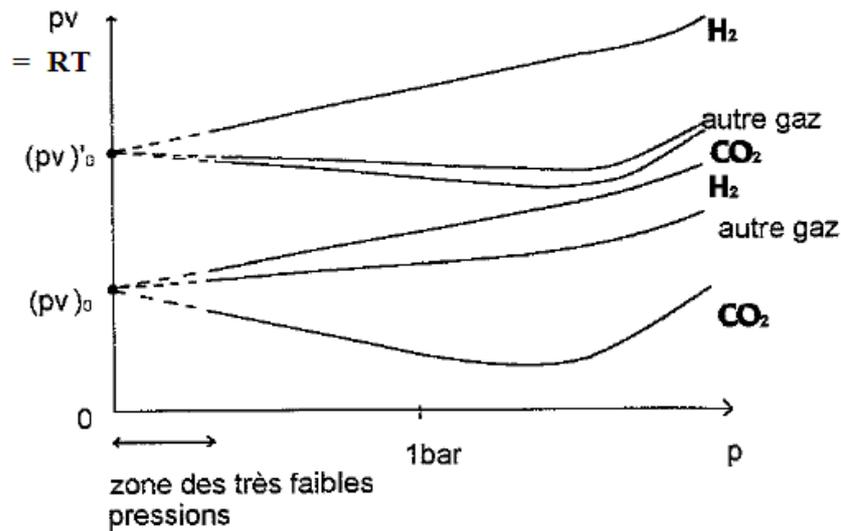


FIGURE 3.10 – Isothermes ou diagramme d'Amagat pour deux températures différentes.

qui se déplacera devant un cadran portant des graduations thermométriques. Le gaz doit être soigneusement séché avant l'emploi et être utilisé dans des conditions qui le rapprochent de l'état du gaz parfait. La différence de hauteur entre la sonde sensible et la spirale de mesure est sans effet, puisque la masse du gaz est négligeable. Il permet des mesures entre -200 et 1400°C .

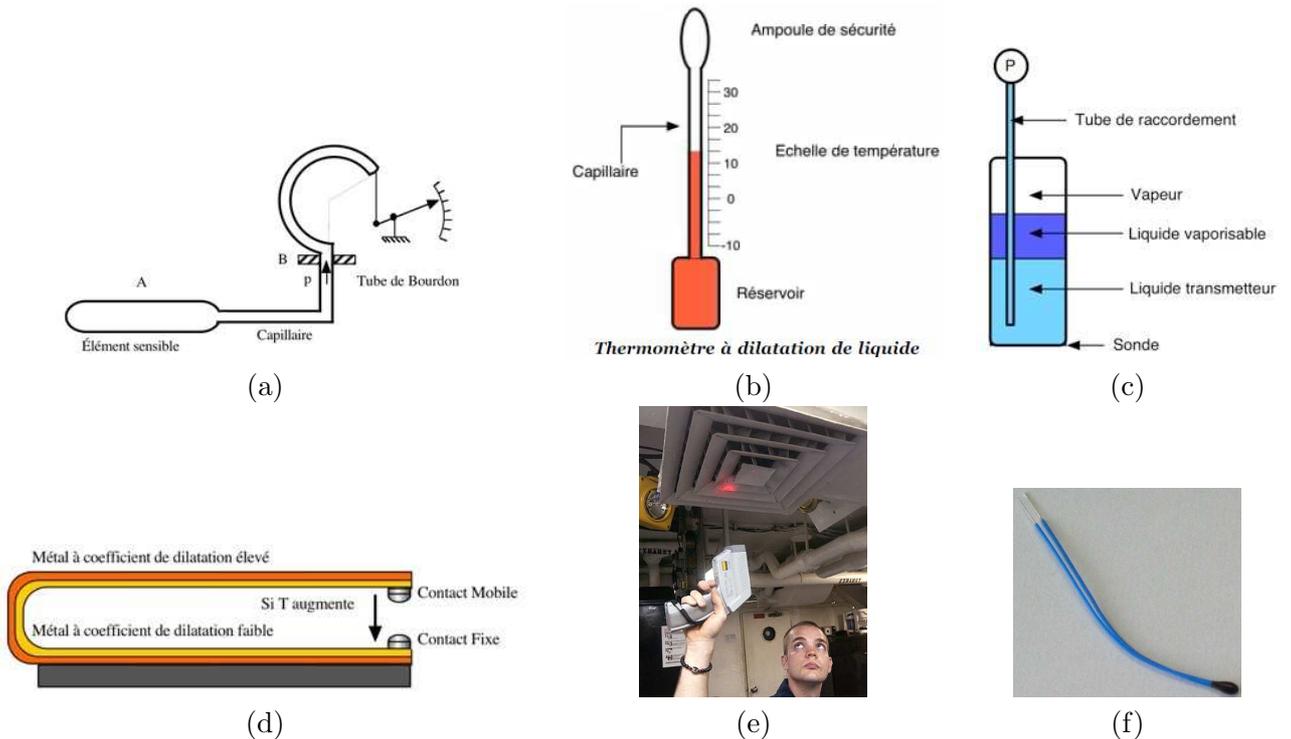


FIGURE 3.11 – Principes de quelques thermomètres usuels : (a) thermomètre à gaz ; (b) thermomètre à dilatation de liquide ; (c) thermomètre à tension de vapeur saturante ; (d) bilame ; (e) pyromètre infrarouge ; (f) thermistance de type NTC.

3.2.4.2 Thermomètre à dilatation de liquide

C'est le thermomètre le plus classique (Fig.3.11b). Il est constitué d'un réservoir surmonté d'un capillaire de section faible et régulière (ordre de grandeur : $D = 0.2 \text{ mm}$) se terminant par une ampoule de sécurité (utile lors d'un dépassement de la température admissible). Il est réalisé le plus souvent en verre. Sous l'effet des variations de température, le liquide se dilate plus ou moins. Son niveau est repéré à l'aide d'une échelle thermométrique gravée sur l'enveloppe. L'espace libre au dessus du liquide peut être vide. Toutefois, pour empêcher la colonne de liquide de se fractionner facilement et aussi pour permettre de mesurer des hautes températures, l'espace libre est rempli d'un gaz neutre (azote ou argon) mis sous une pression fonction de la température à mesurer. La chambre d'expansion évite les trop fortes variations de pression.

Les coefficients de dilatation κ (en $^{\circ}\text{C}^{-1}$) des liquides les plus courants sont les suivants : $\kappa = 0.182 \times 10^{-3}$ pour le mercure *Hg*, $\kappa = 0.207 \times 10^{-3}$ pour l'eau et $\kappa = 1.12 \times 10^{-3}$ pour l'alcool. Le liquide qui se dilate remplit plus ou moins une colonne graduée. Des corrections sont à effectuer pour des mesures précises de température (dilatation de la colonne de verre, le liquide n'est souvent que partiellement plongé dans le milieu baignant). Ce sont les thermomètres les plus simples. Leurs inconvénients sont qu'ils sont fragiles et ont un temps de réponse assez élevé. Ils permettent des mesures de -100 à 600°C .

3.2.4.3 Thermomètre à dilatation de solide ou bilame

Il est formé de deux lames de métaux différents soudées entre elles (Fig.3.11d). La dilatation en fonction de la température étant différente pour chaque métal, il s'en suit une déflexion de la bilame de l'ordre de 0.1 mm par $^{\circ}\text{C}$ dans les dispositifs courants. Il faut choisir deux bandes d'alliage dont les coefficients de dilatation sont très différents comme un alliage de fer qui est très dilatable et l'invar qui est un métal peu dilatable. Les avantages de ces thermomètres sont de répondre linéairement et d'être robustes. Leur inconvénient est une grande sensibilité à la surchauffe. Ils permettent des mesures entre -100°C et 400°C avec une précision d'un degré à 30°C et de 0.1°C à 400°C .

Une des applications des bilames industriels est le thermostat d'ambiance (Fig.3.12). Quand la température du local n'a pas encore atteint la valeur désirée, les palettes P et Q restent en contact et le radiateur électrique est alimenté par le courant. Lorsque la température désirée est atteinte, le bilame se courbe, les palettes ne sont donc plus en contact et le radiateur n'est plus alimenté électriquement.

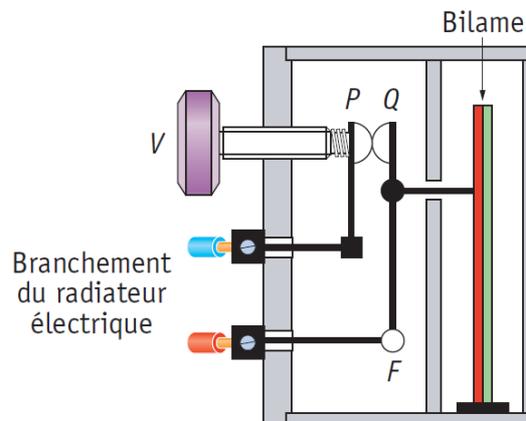


FIGURE 3.12 – Application des bilames : le thermostat.

Il y a aussi des thermomètres où l'allongement du solide est repéré par une règle graduée non soumise (ou non sensible) à l'échauffement. Les coefficients de dilatations linéaires λ (en $^{\circ}C^{-1}$) de quelques solides usuels sont : $\lambda = 2.4 \times 10^{-5}$ pour *Al*, $\lambda = 1.9 \times 10^{-5}$ pour *Fe*, $\lambda = 0.9 \times 10^{-5}$ pour le verre, $\lambda = 0.33 \times 10^{-5}$ pour le pyrex et $\lambda = 0.09 \times 10^{-5}$ pour l'invar (64% de *Fe* et 36% de *Ni*).

3.2.4.4 Thermocouple

Les thermocouples (Fig.3.13a) ou couples thermoélectriques sont des couples de matériaux dont l'effet Seebeck est utilisé pour la mesure de température. Ils sont bon marché et permettent la mesure dans une grande gamme de températures. Leur principal défaut est leur imprécision : il est relativement difficile d'obtenir des mesures avec une erreur inférieure à $0.1 - 0.2^{\circ}C$.

La Figure 3.13b présente le principe de la mesure de température par thermocouple. Les deux métaux A et B, de natures différentes, sont reliés par deux jonctions (formant ainsi un thermocouple) aux températures T_1 et T_2 . Par effet Seebeck, le thermocouple génère une différence de potentiel qui dépend de la différence de température entre les jonctions, $T_1 - T_2$. Les thermocouples ne mesurent pas une température, mais une différence de température. Pour mesurer une température inconnue, l'une des deux jonctions doit être maintenue à une température connue, par exemple celle de la glace fondante ($0^{\circ}C$). Il est également possible que cette température de référence soit mesurée par un capteur. La mesure de température est donc une mesure indirecte, puisque les thermocouples mesurent en fait une différence de potentiel électrique. Il est donc nécessaire de connaître la réponse du thermocouple utilisé en fonction de la température pour pouvoir relier la différence de potentiel électrique à la différence de température. Il faut l'étalonner. Des exemples de courbes d'étalonnage sont donnés sur la Figure 3.13c.

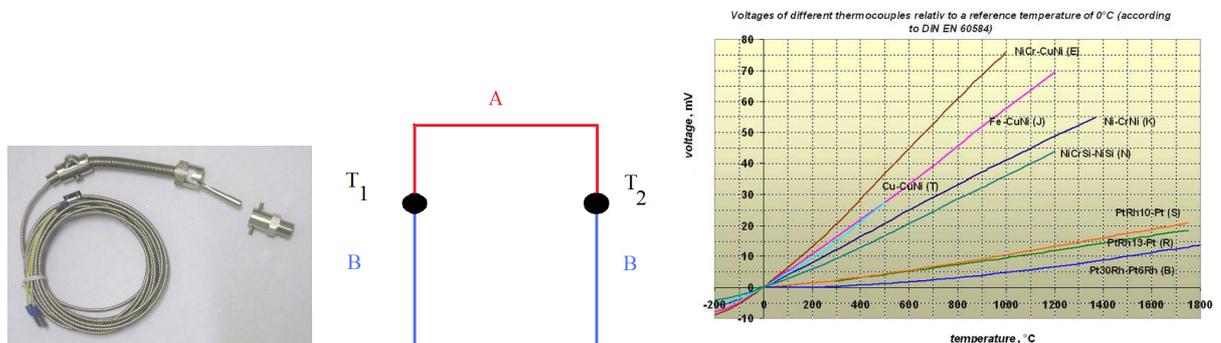


FIGURE 3.13 – (a) Exemple de thermocouple; (b) schéma de principe; (c) courbes d'étalonnage pour différents types de thermocouple.

Prenons par exemple un thermocouple cuivre / constantan avec respectivement, selon le schéma A du constantan et B du cuivre. En instrumentation industrielle, on appelle la jonction des deux métaux “soudure chaude” (cuivre et constantan); c’est celle qui sera exposée à la température à mesurer. L’autre, appelée “soudure froide”, n’est autre que la connexion de la sonde thermocouple avec le module de traitement ou un bornier d’armoire intermédiaire. Un thermocouple a une force électromotrice variant en fonction de la température, de l’ordre de $35 \mu V/K$ vers $0^{\circ}C$ à $41 \mu V/K$ vers $800^{\circ}C$ pour le couple chromel/alumel.

Il existe différents types de thermocouples, correspondant chacun à une gamme de température ou à une plus ou moins grande précision. Leurs propriétés peuvent également dépendre du type d’isolation utilisée pour les fils métalliques. On peut citer notamment :

- Type E : Chromel (alliage nickel (90%) - chrome (10%)) / Constantan (alliage nickel (55%) + cuivre (45%)). Ce thermocouple est intéressant pour la mesure de températures basses.
- Type J : Fer / Constantan. Il fonctionne bien dans le vide et dans une plage de température de 0 à 750°C, mais n'est pas recommandé pour les basses températures, à cause de problèmes d'oxydation du fer et de l'azote.
- Type K : Chromel / Alumel (alliage nickel + aluminium + silicium). C'est le thermocouple le plus standard car il est bon marché. Il permet une mesure dans une gamme de température large : -250 à 1400°C.
- Type N : nicrosil (alliage nickel + chrome + silicium) / nisil (alliage nickel + silicium + magnésium). Sa bonne stabilité et sa bonne résistance aux températures élevées (-270 à 1300°C) et à l'oxydation rendent ce thermocouple intéressant pour les mesures à hautes températures et dans le vide.
- Type T : Cuivre / Constantan. Ce thermocouple est particulièrement adapté pour une utilisation à basse température (-200 à 350°C) comme pour des applications cryogéniques.
- Type R : Platine-Rhodium / Platine. Il est adapté aux températures élevées (0 à 1650°C) ...

voir TP3 : Thermocouple

3.2.4.5 Pyromètre

Le principe des pyromètres est basé sur la loi de Planck : un corps possédant une température θ émet un rayonnement électromagnétique qui est fonction de θ (voir le pyromètre optique à infrarouge sur la figure 3.11e). Les grands avantages sont de pouvoir faire des mesures de température à distance par analyse du rayonnement, y compris dans des environnements agressifs ou sur des corps en mouvement. On peut ainsi mesurer la température de surface du Soleil qui est d'environ 5800°C. L'inconvénient est un étalonnage délicat qui se fait par comparaison avec des thermocouples.

3.2.4.6 Thermomètre à tension de vapeur saturante

On appelle tension de vapeur d'un liquide, la pression sous laquelle ce liquide est en équilibre thermodynamique avec sa phase vapeur. La tension de vapeur P_s n'est fonction que de la température θ d'un liquide donné. À une température correspond pour le liquide choisi une pression de vapeur fixe. Parmi les diverses expressions utilisées pour représenter P_s , on adopte souvent : $\ln P_s = A - B/T + C \log T$. La mesure de cette pression est donc une mesure de température. Il permet également d'effectuer des mesures de pression.

L'élément sensible est une sonde analogue à celle du thermomètre à gaz, mais le tube de raccordement plonge dans la sonde. Celle-ci et le tube de raccordement sont garnis de liquide vaporisable. Lorsque la sonde est placée dans une enceinte chaude, une partie du liquide se vaporise. Un équilibre liquide/vapeur s'établit, fonction de la température. En même temps, la pression a augmenté pour se fixer à la valeur de la tension de vapeur du liquide. Cette pression est transmise par le liquide au manomètre de mesure qui agit sur l'élément indicateur. La vaporisation du liquide se faisant toujours au point le plus chaud du système clos, les capteurs à simple remplissage ne sont utilisables que si le bulbe est à une température supérieure à la température ambiante (sinon, la vaporisation se ferait au niveau du capteur de pression). Pour pallier cet inconvénient et permettre des mesures de températures inférieures et supérieures à la température ambiante, on utilise le bulbe à double remplissage (Fig.3.11c). Le liquide évaporable est placé dans la zone médiane du bulbe. C'est un liquide transmetteur

non évaporable qui est dans le fond du bulbe et dans l'ensemble capillaire - capteur de pression. Ce liquide est soit de l'huile, soit de la glycérine. Il transmet au manomètre la pression de la vapeur. On utilise comme liquide vaporisable les éléments suivants : ammoniac ($T = [-20; +60^{\circ}C]$, $P = [2; 25]$ bars), propane ($T = [0; +100^{\circ}C]$, $P = [5; 45]$ bars), alcool méthylique ($T = [60; 220^{\circ}C]$, $P = [1; 53]$ bars), benzène ($T = [80; 280^{\circ}C]$, $P = [1; 43]$ bars)...

Les thermomètres à tension de vapeur sont très sensibles mais la graduation n'est pas linéaire. La position de la sonde par rapport au capteur de pression influence la mesure. L'ordre de grandeur de la classe de précision est 1%.

3.3 La pression

La pression est une grandeur thermodynamique qui se traduit par des efforts sur l'enveloppe du fluide considéré. On introduit alors le principe d'équilibre entre action et réaction de part et d'autre de l'élément de surface qui sépare le fluide (intérieur) de son environnement (extérieur).

3.3.1 Un peu d'histoire

L'Italien *Evangelista Torricelli* (1608-1647) fut le premier à mettre en évidence la notion de pression (atmosphérique). Il reprit une idée de *Galilée* dont il était l'ancien étudiant et l'assistant : il renversa sur une cuve de mercure un tube de verre de 1.3 m de long rempli aussi de mercure (Fig.3.14). Il constata que le niveau de mercure descendit dans le tube mais s'arrêta à un niveau situé à 0.76 m au-dessus du niveau de mercure de la cuve. Il mit en évidence l'évolution de la hauteur de la colonne de mercure autour de 0.76 m en fonction des conditions climatiques, ce qui mettait en doute son hypothèse portant sur le poids de l'air ou l'existence d'un "océan" d'air. La correspondance entre le Pascal et le mmHg vient de là : 760 mmHg correspond donc à 1 atm ou 101325 Pa. Il émit également l'hypothèse que la partie supérieure du tube était vide. En 1648, *Blaise Pascal* (1623-1662), ne croyant pas à la présence de vide, demanda à son beau-frère Florin Perier d'emmener l'expérience de Torricelli en haut du Puy de Dôme. Celui-ci mesura la hauteur du mercure dans le tube tout au long du chemin et mit ainsi en évidence la présence d'un "océan" d'air. La colonne de mercure dans le tube se maintenait donc en équilibre à cause de la pression de l'air environnant. Une hauteur de 0.76 m correspondait ainsi à 1 bar. Ce fut le premier baromètre (on parle de baromètre pour la mesure de la pression atmosphérique et de manomètre pour la mesure d'une pression quelconque). On constata ensuite, qu'en réalité, le haut du tube contenait du mercure à l'état gazeux sous une très faible pression.

3.3.2 Pression en un point d'un fluide en équilibre thermodynamique

On considère un fluide en équilibre contenu dans un récipient et, autour d'un point de la paroi un élément de surface dS (Fig.3.15). Le fluide exerce sur l'élément de surface (facette) dS de la paroi la force de pression $d\vec{f}$ dirigée vers l'extérieur; comme le système est en équilibre, l'élément dS de la paroi exerce sur le fluide en vertu du principe de l'égalité de l'action et de la réaction, la force égale et opposée $-d\vec{f}$. $d\vec{f}$ est portée et orientée par la normale extérieure à dS (extérieure au fluide). En effet si $d\vec{f}$ et par suite $-d\vec{f}$ admettaient une composante tangentielle, le fluide glisserait le long de la paroi ce qui serait contraire à l'hypothèse d'équilibre du fluide. On a alors $P = d\vec{f}/dS \cdot \vec{n}$ la pression au point A de la paroi.

La pression P est une grandeur scalaire positive ($d\vec{f}$ et \vec{n} ayant la même orientation). La force de pression exercée par le fluide sur dS s'écrit donc :

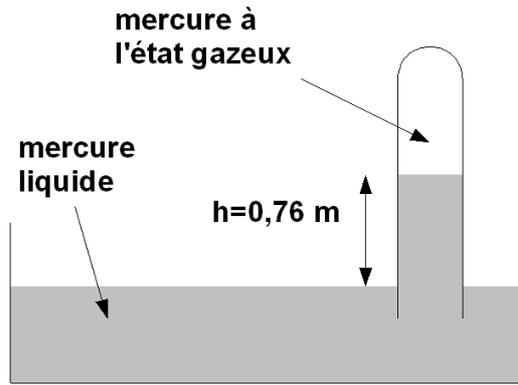


FIGURE 3.14 – Expérience de Torricelli pour mettre en évidence la notion de pression atmosphérique.

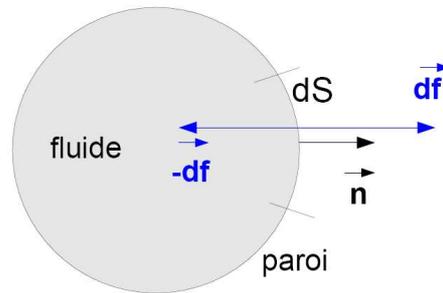


FIGURE 3.15 – Pression d'un fluide en équilibre en un point de la paroi.

$$\boxed{d\vec{f} = P\vec{n}dS} \quad (3.8)$$

Le même raisonnement peut être fait en un point quelconque au sein du fluide. La pression en un point d'un fluide en équilibre thermodynamique est alors indépendante de l'élément de surface qui la définit.

3.3.3 Notions de statique des fluides

3.3.3.1 Expression générale

Soient deux plans horizontaux H_1 et H_2 distants de h dans un fluide en équilibre thermodynamique et deux points A et B des plans H_1 et H_2 . On considère une colonne d'axe AB , de section droite S limitée par les plans H_1 et H_2 (Fig.3.16). La condition d'équilibre de ce fluide s'exprime par la somme algébrique nulle des projections des forces appliquées sur la verticale. Les forces de pression sur la surface latérale sont horizontales, leurs projections verticales sont donc nulles. Le poids $m\vec{g}$ du cylindre, se projette en vraie grandeur de même que les forces de pression $\vec{f}_2 = -P_2S\vec{z}$ (dirigée vers le bas) et $\vec{f}_1 = P_1S\vec{z}$ (dirigée vers le haut) sur les bases.

En projection verticale, on obtient : $-mg - f_2 + f_1 = 0$, d'où :

$$mg + (P_2 - P_1)S = 0 \quad (3.9)$$

Cette relation (3.9) exprime le **principe fondamental de la statique** des fluides.

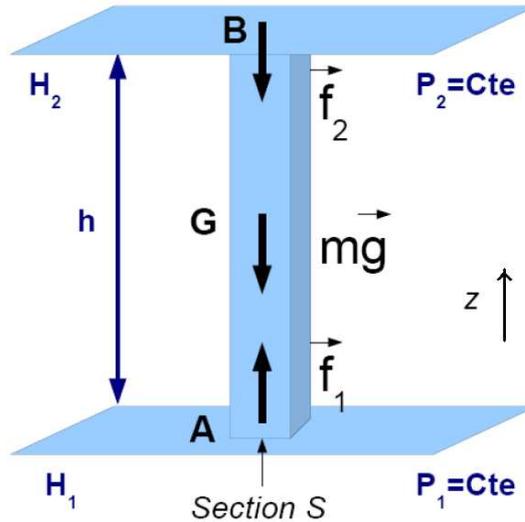


FIGURE 3.16 – Principe fondamental de la statique des fluides.

3.3.3.2 Cas des liquides

Les liquides sont considérés comme des **fluides incompressibles**. La masse volumique ρ est supposée constante et donc indépendante de la pression P . Un liquide en équilibre thermodynamique est homogène, sa masse volumique est la même en tous ses points. Pour les fluides incompressibles, le principe fondamental de la statique (3.9) devient :

$$\rho V g + (P_1 - P_2) S = 0 \quad (3.10)$$

avec $m = \rho V$ et $V = hS$ la masse et le volume de liquide respectivement. On note z_1 et z_2 les cotes respectives des points A et B, il vient : $h = z_2 - z_1$. L'équation (3.10) devient :

$$\boxed{P_1 + \rho g z_1 = P_2 + \rho g z_2 = Cte} \quad (3.11)$$

$\rho g z$ est appelé potentiel des forces de gravité défini plus généralement par : $\rho \vec{g} = -\overrightarrow{\text{grad}}(\rho g z)$, z étant la cote sur l'axe vertical ascendant.

Pour illustrer le principe de la statique dans le cas des liquides, on peut calculer la pression dans une fosse océanique à 10 km de profondeur. La masse volumique de l'eau de mer est $\rho = 1030 \text{ kg/m}^3$. L'axe vertical z est pris ascendant et a pour origine la surface de la mer : $z_2 = 0$. À la surface, la pression est égale à la pression atmosphérique : $P_2 = P_{atm} = 101325 \text{ Pa}$. L'équation (3.11) se réduit à : $P_{atm} = P_1 + \rho g z_1$ avec $z_1 = -10^4 \text{ m}$ la profondeur de la fosse. Ainsi la pression P_1 dans la fosse océanique vaut :

$$P_1 = P_{atm} - \rho g z_1 = 101325 - 1030 \times 9.81 \times (-10^4) = 1011.4 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (3.12)$$

Les plongeurs le savent bien : en plongée, tout palier de 10 m correspond à une augmentation de pression de 1 bar (10^5 Pa).

3.3.3.3 Transmission de la pression; théorème de Pascal

Une variation de pression ΔP est transmise intégralement à tout le fluide incompressible en équilibre thermodynamique. Par cette propriété, on peut accroître notablement une force par un système de pistons, comme le montre la figure 3.17. Cela permet de multiplier la

force f par le facteur S/s . Ce principe est notamment utilisé dans les vérins hydrauliques qui permettent à un homme seul de soulever des masses de plusieurs tonnes, comme par exemple un essieu de poids lourd de 5 tonnes (50000 N). Le rapport des surfaces S/s est alors de quelques centaines. Le même principe est utilisé dans les presses hydrauliques.

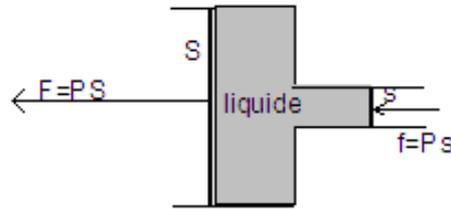


FIGURE 3.17 – Piston de Pascal.

3.3.3.4 Cas des gaz.

Les gaz sont des fluides compressibles : leurs masses volumiques varient avec la pression. Soient deux plans horizontaux infiniment voisins d'altitude z et $z + dz$, P et $P + dP$ sont alors respectivement les pressions dans ces plans, dans la tranche d'épaisseur élémentaire dz . La masse volumique est alors une fonction de z . On a ainsi : $P + dP - P = -\rho(z)gdz$ qui s'écrit vectoriellement sous la forme :

$$\overrightarrow{\text{grad}}P = -\rho(z)\overrightarrow{g}dz \quad (3.13)$$

C'est l'expression générale de la statique des fluides, dont on peut dériver le cas particulier des fluides incompressibles. L'expression différentielle du principe fondamental de la statique des fluides s'écrit donc :

$$\boxed{dP = -\rho(z)gdz} \quad (3.14)$$

Pour illustrer le principe de la statique des fluides dans le cas des gaz, on se propose de calculer la variation de pression entre la base ($P_0 = 1 \text{ atm}$, $z_0 = 0 \text{ m}$) et le sommet de la Tour Eiffel (P_s , $z_s = 324 \text{ m}$) en hiver ($T = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$, voir Fig.3.18). On assimilera l'air à un gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g/mol}$.

L'air étant considéré comme un gaz parfait ($PV = nRT = mRT/M$), sa masse volumique peut s'exprimer par : $\rho(z) = m/V = M/(RT) \times P(z)$. L'équation différentielle (3.14) de la statique des fluides s'écrit alors :

$$dP = -\frac{M}{RT}P(z)gdz \quad (3.15)$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P(z)} = -\frac{Mg}{RT}dz \quad (3.16)$$

On intègre cette équation entre la base de la Tour Eiffel (z_0, P_0) et un point quelconque ($z, P(z)$) :

$$\int_{P_0}^{P(z)} \frac{dP}{P(z)} = -\frac{Mg}{RT} \int_{z_0}^z dz \quad (3.17)$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P(z)}{P_0}\right) = -\frac{Mg}{RT}(z - z_0) \quad (3.18)$$

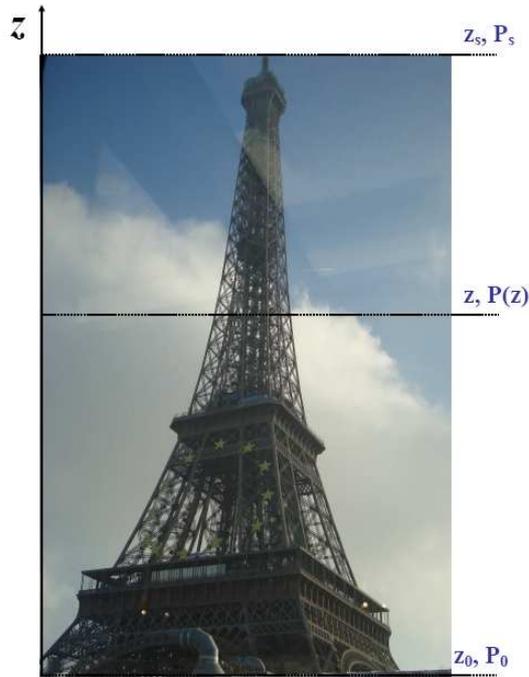


FIGURE 3.18 – Variation de pression entre la base et le sommet de la Tour Eiffel.

On obtient finalement l'expression de la pression P en fonction de l'altitude z :

$$P(z) = P_0 \exp\left[-\frac{Mg}{RT}(z - z_0)\right] \quad (3.19)$$

La pression P décroît donc de manière exponentielle avec l'altitude z , à condition que la température soit constante. La grandeur $\frac{RT}{Mg}$ est la hauteur caractéristique de l'atmosphère isotherme, notée H . Si on considère l'air comme un gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g/mol}$ à la température $T = 273.15 \text{ K}$, on obtient $H \simeq 7.98 \text{ km}$.

On fait maintenant l'application numérique pour calculer la pression au sommet de la Tour Eiffel, pour $z = z_s$: $P_s = 0.9602P_0$. La variation de pression entre la base et le sommet de la Tour Eiffel est donc : $|P_s - P_0| = 4032.7 \text{ Pa}$. On considère généralement que la pression atmosphérique est uniforme si sa variation relative $(P - P_0)/P_0$ est inférieure à 1%, ce qui équivaut ici à : $z \leq H/100 = 79.8 \text{ m}$.

En conclusion, pour les systèmes thermodynamiques de faible dimension, on négligera les variations de pression avec l'altitude. L'influence du champ de pesanteur est négligeable à l'échelle des expériences usuelles. Par la suite, on ne parlera pas de pression en un point mais de pression du gaz.

3.3.4 Les manomètres

Le **manomètre à hauteur de liquide** est l'instrument de mesure de la pression le plus simple (voir Figure 3.19a). Il s'agit d'un tube en U, rempli de liquide. À l'une de ses extrémités on applique une pression de référence (par exemple la pression atmosphérique), tandis qu'à l'autre on applique la pression à mesurer. La différence de niveau de liquide observée dans les deux parties du tube correspond à la différence de pression et permet d'effectuer la mesure. La différence de hauteur entre les deux tubes dépend de la densité du produit utilisé (mercure, eau ...). Ceci explique pourquoi l'on parle de pression en mm de Hg (mercure) ou de mm

de CE (colonne d'eau). Ce type d'appareil est précis et pratique car l'échelle de hauteur est linéaire en pression. Il permet de mesurer des pressions dans une gamme de 1 à $2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$.

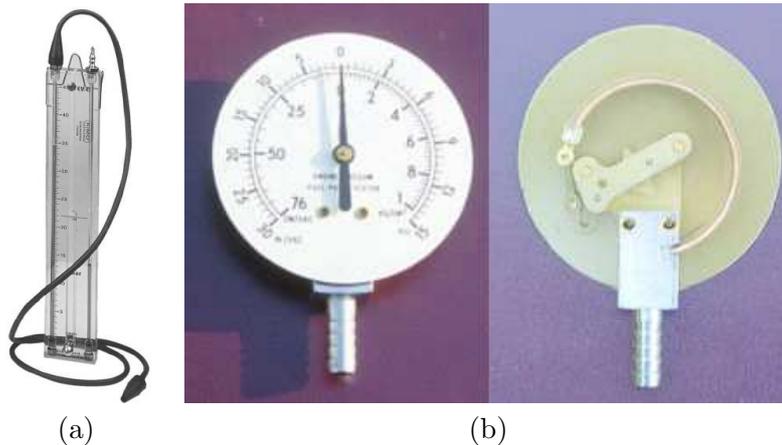


FIGURE 3.19 – (a) Manomètre à hauteur de liquide; (b) Faces avant et arrière d'un tube de Bourdon de type C.

Parmi les autres manomètres, on peut citer le **tube de Bourdon** dont le principe a été découvert par le Français *Eugène Bourdon* (1808-1884) en 1849. Il est utilisé pour mesurer des pressions en dehors de la gamme du manomètre à mercure, c'est à dire entre $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ et $6 \times 10^8 \text{ Pa}$. Il est basé sur la déformation d'un tube en acier dont la section est elliptique (Fig.3.19b). La pression à mesurer est injectée à l'intérieur du tube qui est fermé à son extrémité. Sous l'effet de la pression, le tube se redresse et sa section tend à devenir circulaire. On repère la pression grâce à une aiguille. Ces manomètres sont relatifs puisque la déformation du tube est liée à la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur. Ce manomètre est robuste mais présente le désavantage d'être non linéaire en pression. De plus, la déformation peut être permanente. Il existe des tubes de Bourdon de type C, de type spirale, hélicoïdal ou tordu.

Les **transducteurs** sont des capteurs électroniques de pression qui convertissent un signal mécanique en un signal électrique. La déflexion mécanique d'une membrane, dont l'origine est une faible différence de pression, est traduite puis amplifiée dans un circuit électrique à l'aide d'une différence de voltage, de résistance (manomètres résistifs) ou de capacité (manomètres capacitifs). La mesure est aussi relative. Ces manomètres sont très sensibles, fiables et plus précis que leurs homologues mécaniques. Ils permettent de mesurer des pressions dans une gamme de l'ordre de 10^{-2} à 10^5 Pa .

Les **capteurs à jauge piézorésistive** utilisent une membrane de silicium monocristallin déposé sur une couche d'oxyde de silicium isolant. La résistance de la membrane varie en fonction de la pression. Cette résistance est utilisée dans un pont de Wheastone dont le déséquilibre permet la mesure de la pression. Ces capteurs sont souvent inclus dans les travaux publics pour en étudier le champ de pression et les contraintes mécaniques.

On peut citer également les manomètres thermiques composés d'un fil conducteur dissipant de l'énergie par effet Joule, les manomètres à dilatation de gaz, les manomètres à ionisation . . .

Chapitre 4

Énergie thermique

4.1 Unité

La matière est composée d'entités élémentaires (atomes ou molécules) qui possèdent une certaine énergie cinétique même lorsqu'il n'existe pas de mouvement d'ensemble. Dans le cas des solides, les atomes ou molécules ont un mouvement de vibration autour de leur point d'équilibre. Dans le cas des gaz, les atomes ou molécules se déplacent aléatoirement dans tous les sens. En première approximation, l'énergie thermique est la somme des énergies cinétiques relatives à tous les mouvements des particules élémentaires. Lorsqu'un corps ne change pas d'état, sa température mesure ces énergies cinétiques. La dimension de l'énergie thermique peut être repérée par celle de l'énergie cinétique $E_c = mv^2/2$, ($[M.L^2/t^2]$). Les unités usitées sont :

- dans le Système International (S.I.) : le **Joule** noté J ;
- dans d'autres systèmes, la calorie notée cal qui correspond à l'énergie qu'il faut fournir à 1 gramme d'eau sous 1 atmosphère pour élever sa température de $14.5^\circ C$ à $15.5^\circ C$. Cette définition permet de calculer sa valeur en Joule : 1 **calorie** = 4.185 **Joules** ;
- le **Wattheure** (Wh) : 1 wattheure = 3600 Joules ;
- le B.T.U. (British Thermal Unit) qui élève de 1 degré Fahrenheit ($5/9^\circ C$) la température de 1 livre (453.6 g) d'eau : 1 BTU = 252 cal = 1054.62 J .

La quantité de chaleur est également une énergie. *James Prescott Joule* a établi en 1845, le lien entre chaleur (énergie thermique) et énergie mécanique. Cette expérience consiste à agiter un fluide avec une énergie mécanique connue et de mesurer l'élévation de température due à cette agitation. Dans un calorimètre, on place de l'eau qu'on agite à l'aide de pales (Fig.4.1). La température de l'eau va augmenter de ΔT à cause du frottement des pales contre les molécules d'eau. On compare cette élévation de température ΔT à l'énergie mécanique dépensée pour obtenir ΔT . Pour cela, Joule fixe des cuillères en bois, en guise de pales, à l'axe d'une poulie entraînée par une masse m . La masse qui tombe, libère son énergie potentielle de pesanteur $E_p = mgh$ et provoque une élévation de température ΔT de l'eau dans le calorimètre. On peut alors remonter à la chaleur spécifique C de l'eau par : $E_p = Q \Rightarrow mgh = MC\Delta T$, d'où $C = mgh/(M\Delta T)$. Nous reviendrons par la suite sur ces notions.

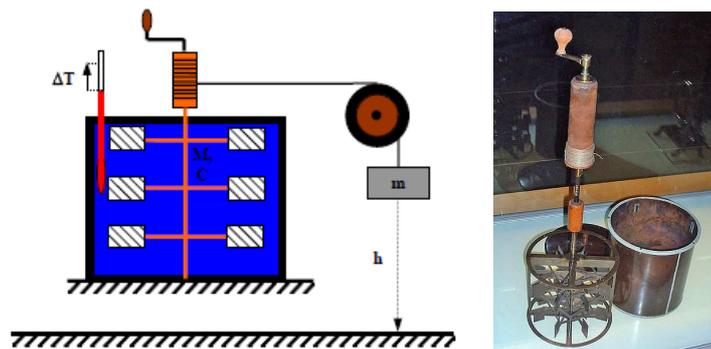


FIGURE 4.1 – Expérience de Joule.

4.2 Capacité thermique

4.2.1 Cas des solides et des liquides

4.2.1.1 Définitions

Nous avons déjà vu, que la chaleur fait fondre la glace, sans pour autant augmenter la température du bain. Cette notion de chaleur est un peu floue mais on peut imaginer une expérience qui nous permet de mesurer la quantité de chaleur qu'absorbe la glace (et donc celle que dégage un corps). Prenons un entonnoir rempli de glace pilée (glace fondante à 0°C) et réalisons 4 expériences (Fig.4.2). On considère que la quantité de chaleur Q cédée par le corps solide (cuivre ou soufre) est proportionnelle à la quantité d'eau récupérée. Ces 4 expériences sont menées sans transformation chimique et sans changement de phase du corps plongé dans la glace, ce qui implique que la chaleur cédée par le corps modifie inexorablement sa température.

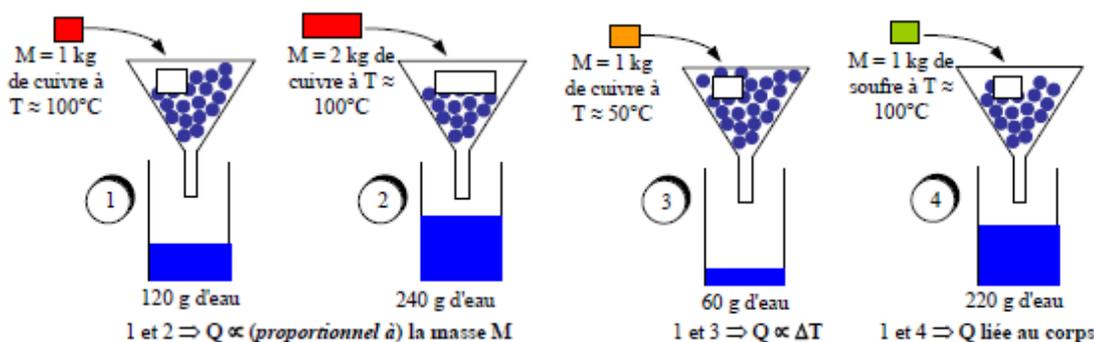


FIGURE 4.2 – Expériences mettant en évidence la notion de quantité de chaleur.

L'énergie thermique ou quantité de chaleur fournie à un système est donc proportionnelle à la variation de température du système et à sa masse mais dépend aussi de la nature du corps (Fig.4.2). On peut écrire de manière générale :

$$Q = mc(T_f - T_i) \quad (4.1)$$

où T_i est la température initiale du système (en K ou $^{\circ}\text{C}$), T_f la température finale du système (en K ou $^{\circ}\text{C}$) et c la **capacité thermique massique** ou **chaleur massique** (en $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ou $\text{J}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$). c est supposée invariable avec la température dans l'intervalle $[T_i; T_f]$. La

quantité de chaleur Q va spontanément du corps le plus chaud vers le corps le plus froid. Ainsi la quantité de chaleur reçue par la glace fondante dans les 4 expériences (Fig.4.2) est positive, alors que la chaleur perdue par le cuivre ou le soufre est de fait négative.

La capacité thermique peut se définir aussi par unité de mole. C'est la **capacité thermique molaire** ou chaleur molaire du corps, telle que :

$$Q = nC(T_f - T_i) \quad (4.2)$$

C est exprimée alors en $J/(mol.K)$ ou $J/(mol.^{\circ}C)$.

Remarques : Les quantités c et C sont appelées indistinctement **chaleur spécifique**. Les unités de température K ou $^{\circ}C$ sont indifférentes puisque la définition est donnée pour un écart de température ($\Delta\theta = \Delta T$). On a $c = C/M$, où M est la masse molaire du corps. Quelques valeurs typiques de c pour des solides et des liquides sont données dans le tableau 4.1.

substance	chaleur spécifique massique ($kJ/kg/K$)
plomb	0.130
cuivre	0.385
fer	0.443
acier	0.447
diamant	0.518
aluminium	0.898
glace (-10 à $0^{\circ}C$)	2.093
eau liquide	4.185

TABLE 4.1 – Chaleurs spécifiques massiques de quelques solides et liquides caractéristiques.

4.2.1.2 Variation de la chaleur massique

Les chaleurs massiques ne sont, en réalité, pas constantes. Elles varient en fonction du mode d'échauffement (isobare ou isovolume), en fonction de la température et en fonction de la structure du corps (corps pur, cristal ...).

Les deux types d'échauffement, isobare et isovolume, conduisent à la définition de deux chaleurs massiques :

- c_P pour l'**échauffement à pression constante** (isobare),
- c_V pour l'**échauffement à volume constant** (isovolume ou isochore).

Les solides et liquides sont généralement chauffés à pression constante, on utilise c_P ou plus simplement c .

Nature et structure du corps :

- Le changement de chaleur massique dû à la structure du corps peut être illustré par la différence entre la structure cristalline du carbone graphite et du diamant. On trouve sur les tables : $c_P = 0.160 \text{ cal}/(g.^{\circ}C)$ pour le carbone graphite et $c_P = 0.113 \text{ cal}/(g.^{\circ}C)$ pour le diamant.
- Lorsqu'un corps passe de l'état solide à l'état liquide, sa chaleur massique augmente. Si on prend l'exemple de l'eau : $c_P = 0.5 \text{ cal}/(g.^{\circ}C)$ pour la glace, $c_P = 1 \text{ cal}/(g.^{\circ}C)$ pour l'eau liquide et $c_P = 9R/(2M) = 0.497 \text{ cal}/(g.^{\circ}C)$ ou $2078 \text{ J}/(kg.^{\circ}C)$ pour l'eau à l'état de vapeur sous l'hypothèse du gaz parfait.

- Pour illustrer l'influence de la nature du corps, la loi de Dulong et Petit publiée en 1819 dit qu'à haute température, les chaleurs spécifiques d'un solide tendent vers une valeur limite indépendante de la nature du solide. Pour la chaleur molaire, on a $C = 3R \simeq 25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$ et pour la chaleur massique, $c = 3R/M$.

Évolution en fonction de la température : La relation donnant l'énergie thermique est valable pour une variation élémentaire de température dT . Soit pour n moles :

$$dQ = nC(T)dT \quad (4.3)$$

L'énergie thermique nécessaire pour que le corps passe de la température T_i à T_f est donnée par l'intégrale :

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} nC(T)dT \quad (4.4)$$

Sur l'intervalle $[T_i, T_f]$, on peut définir la valeur moyenne de la capacité thermique C par :

$$\bar{C} = \frac{1}{T_f - T_i} \int_{T_i}^{T_f} C(T).dT \quad (4.5)$$

On peut calculer alors Q : $Q \cong n\bar{C}(T_f - T_i)$. Cette relation est d'autant plus vraie que la fonction $C(T)$ s'approche d'une relation linéaire dans l'intervalle $[T_i, T_f]$.

Pour les solides, on trouve des relations approximant les valeurs numériques de quelques corps usuels, valables au voisinage de la température ambiante : pour l'aluminium $c = 929.07 + 0.2093\theta$, pour le fer (de 0 à 660°C) $c = 460.85 + 0.10465\theta$ avec θ en $^\circ\text{C}$ et c en $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$.

Pour les liquides, la chaleur massique c varie peu avec la température. On a en général $c_p < c_{p, \text{eau}}$. Pour l'eau liquide, on a vu précédemment que $c_p \simeq 1 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ ou $4185.5 \text{ J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$. De manière plus générale, la chaleur massique de l'eau (voir Fig.4.3) augmente fortement avec la température.

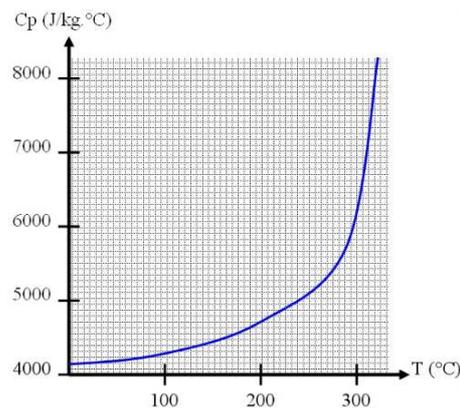


FIGURE 4.3 – Chaleur massique de l'eau en fonction de la température T .

4.2.2 Cas des gaz

Comme le volume des gaz varie fortement avec la température, il est indispensable de fixer au moins un paramètre pour mesurer sa chaleur spécifique. On utilise alors la chaleur

massique (ou molaire) à pression constante c_P (ou C_P) et la chaleur massique à volume constant c_V (ou C_V).

La chaleur échangée avec le milieu extérieur est reliée aux variations des grandeurs d'état du système. D'une façon générale, on peut écrire que la chaleur est fonction de ces grandeurs d'état P , T et V : $Q = f(P, V, T)$. Compte tenu de la loi d'état, il vient : $Q = f(P, V, T) = f(RT/V, V, T) = f^*(T, V)$ ou $Q = f(P, V, T) = f(P, RT/P, T) = f^{**}(T, P)$. On en déduit ainsi les formes différentielles totales de Q , pour une mole :

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.6)$$

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP \quad (4.7)$$

qui définissent respectivement C_V et C_P :

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \quad (4.8)$$

$$\boxed{C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \quad (4.9)$$

Les capacités thermiques C_V et C_P décrivent la façon dont le système accumule respectivement de l'énergie interne U et de l'enthalpie $H (= U + PV)$ par augmentation de température T (nous reviendrons sur l'enthalpie au Chapitre 5). C_V et C_P sont des capacités au même titre que la capacité électrique d'un condensateur. En thermodynamique, le système accumule de l'énergie thermique, de la chaleur, lorsque sa température T augmente de dT à pression (C_P) ou volume (C_V) constants.

Les chaleurs molaires ou massiques ne varient pas ou peu avec la température. Les relations avec U , P et V seront vues avec la présentation du premier principe. Les transformations ont lieu :

- à volume constant : $dQ = dU = nC_V dT = mc_V dT$,
- à pression constante : $dQ = d(U + PV) = nC_P dT = mc_P dT$.

On désigne alors par γ le rapport des chaleurs molaires ou massiques :

$$\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_P}{c_V}} \quad (4.10)$$

voir TP2 : Mesure de γ

Pour les gaz monoatomiques, les relations entre l'énergie interne ($U = 3/2nRT$) et la température puis entre le produit PV ($PV = nRT$) et la température conduisent à :

$$\boxed{C_V = \frac{3}{2}R \quad C_P = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{5}{3}} \quad (4.11)$$

Pour les gaz diatomiques, les relations, $U = 5/2nRT$ et $PV = nRT$, conduisent à :

$$\boxed{C_V = \frac{5}{2}R \quad C_P = \frac{7}{2}R \quad \gamma = \frac{7}{5}} \quad (4.12)$$

Pour les gaz triatomiques, les chaleurs molaires dépendent de l'arrangement spatial de la molécule : on différencie les gaz dont les atomes sont alignés (CO_2) et les gaz dont les atomes ne sont pas alignés (H_2O , SO_2). Pour le gaz carbonique (CO_2), les relations, $U = 7/2nRT$ et $PV = nRT$, conduisent à :

$$\boxed{C_V = \frac{7}{2}R \quad C_P = \frac{9}{2}R \quad \gamma = \frac{9}{7}} \quad (4.13)$$

Remarque : dans tous les cas, on vérifie la **relation de Mayer** :

$$\boxed{C_P - C_V = R} \quad (4.14)$$

Les gaz réels monoatomiques sont assimilables au gaz parfait : les chaleurs molaires sont constantes et leurs valeurs sont celles du gaz parfait. Pour les gaz polyatomiques, les valeurs de C_P et C_V augmentent avec la température pour tendre vers les limites du gaz parfait équivalent.

4.3 Chaleur latente

4.3.1 Changement d'état de la matière (changement de phase)

En thermodynamique, un changement d'état est une transition de phase lors du passage d'un état de la matière à un autre. Les trois principaux états de la matière sont : **solide**, **liquide**, **gaz**. Les paramètres fixant le changement d'état d'un corps pur sont la pression et la température. Les changements d'état d'un corps sont de six types comme l'illustre la figure 4.4 :

- gaz \rightleftharpoons solide : la transformation d'un corps à l'état gazeux en un corps à l'état solide est appelée *condensation*. On parle également de *déposition*. La transformation inverse est appelée *sublimation*.
- solide \rightleftharpoons liquide : la transformation d'un corps à l'état solide en un corps à l'état liquide est appelée *fusion*. La transformation inverse est appelée *solidification*.
- liquide \rightleftharpoons gaz : la transformation d'un corps à l'état liquide en un corps à l'état gazeux est appelée *vaporisation*. La transformation inverse est appelée *liquéfaction* ou parfois *condensation*. Dans la vaporisation, on notera la différence entre évaporation et ébullition : une flaque d'eau va s'évaporer à pression et température ambiante, l'ébullition de l'eau se fait au sein du liquide à 100°C pour 1 atm .

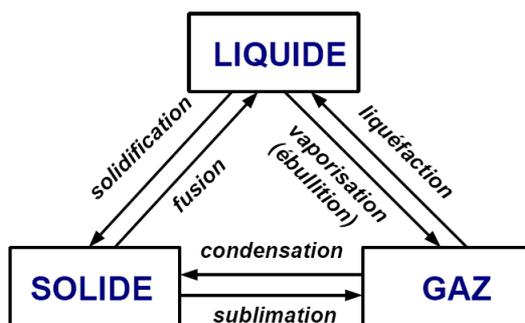


FIGURE 4.4 – Changements d'état d'un corps.

Par exemple, si on refroidit, à puissance constante, une quantité donnée d'un corps liquide, le changement d'état se fait à température constante T_2 suivant la figure 4.5. Au début, le corps est à l'état liquide et T diminue, la chaleur cédée s'écrit : $Q = mc(T_2 - T_1)$. Après l'instant où commence le changement d'état, T reste égal à T_2 jusqu'à la fin du changement d'état. Le changement d'état libère ici de la chaleur : on parle de palier "exothermique".

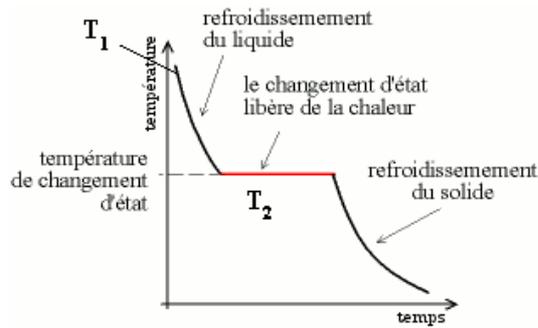


FIGURE 4.5 – Courbe de solidification isobare, refroidissement passif dans le cas d'un corps pur.

4.3.2 Chaleur latente

Dans l'expérience présentée sur la figure 4.6, la chaleur reçue par la glace a servi à créer un changement de phase solide (glace) / liquide (eau) et non à augmenter la température de la glace : cette chaleur est appelée **chaleur latente**. On appelle chaleur latente tout transfert thermique qui se fait sans variation de température. C'est une chaleur que doit perdre ou gagner le corps pour changer de phase et non pour augmenter sa température. Un changement de phase s'effectue toujours à température constante (Fig.4.5) et pression constante aussi d'ailleurs.

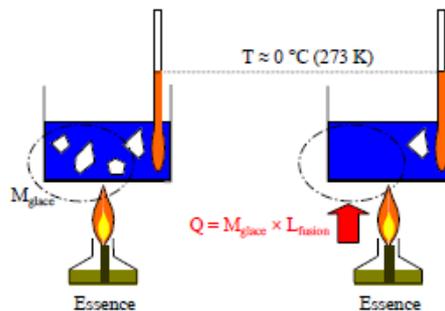


FIGURE 4.6 – Quantité de chaleur fournie pour la fusion de la glace.

La quantité de chaleur fournie pour réaliser le changement d'état s'écrit de manière générale :

$$Q = mL \quad (4.15)$$

La chaleur latente de changement d'état L est exprimée en **Joules par kilogramme** (J/kg). On trouve aussi dans les tables son expression en cal/g . Par nombre de mole, elle s'exprime en J/mol ou cal/mol , on écrit $Q = nL$. La valeur de la chaleur latente dépend de la pression et de la température du changement d'état. m est la masse du corps, qui vaut M_{glace} sur la figure 4.6.

Pour chaque changement d'état, il y a une chaleur latente différente. Par exemple, dans le cas de l'eau, on a :

- L_f est la chaleur latente de fusion à $0^\circ C$ sous $1 atm$: $L_f = 333.126 kJ/kg$,
- L_v est la chaleur latente de vaporisation à $100^\circ C$ sous $1 atm$: $L_v = 2255.715 kJ/kg$.

Pour la plupart des liquides purs, on a $ML/T = Cte$, où M est la masse molaire et L la

chaleur latente de vaporisation à la température d'ébullition normale T .

Le tableau 4.2 donne quelques valeurs typiques des chaleurs latentes de fusion et de vaporisation.

substance	point de fusion (°)	L_f (kJ/kg)	point d'ébullition (°)	L_v (kJ/kg)
hélium			-268.9	21
azote	-209.9	25.5	-195.8	201
éthanol	-114	104	78	854
mercure	-39	11.8	357	272
eau	0	333	100	2255
argent	96	88.3	2193	2335
plomb	327	24.5	1620	912
or	1063	64.4	2660	1580

TABLE 4.2 – Valeurs des chaleurs latentes de fusion L_f et de vaporisation L_v de quelques substances typiques.

4.3.3 Formule de Clausius-Clapeyron

La formule de Clapeyron, établie à partir de la notion de cycle abordée au second semestre, s'écrit :

$$L = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT} \quad (4.16)$$

où L est la chaleur latente du changement d'état $1 \rightarrow 2$, T est la température d'équilibre sous la pression P_0 de changement d'état, $v_2 - v_1$ est la variation de volume massique au cours de la transformation ($v = 1/\rho$ ou $Pv = rT$), et dP/dT est la pente de la tangente à la courbe de transformation $P = f(T)$ à P_0 et T .

voir TP4 : Chaleur latente de vaporisation

Chapitre 5

Premier principe de la thermodynamique ou principe de conservation de l'énergie

5.1 Bilan d'énergie

5.1.1 Énergie totale d'un système fermé

L'énergie totale E_T d'un système thermodynamique fermé de masse m est une grandeur d'état extensive et conservative qui dépend de la position, du mouvement et de la nature du système. Elle est la somme des énergies particulières, telle que :

$$\boxed{E_T = U + E_c + E_p} \quad (5.1)$$

U est une grandeur extensive appelée **énergie interne** du système. Elle est liée à l'agitation moléculaire ou atomique interne, elle somme l'ensemble des énergies cinétiques moléculaires du système, quelque soit son déplacement global macroscopique. L'énergie interne d'un corps immobile qui reçoit une quantité de chaleur ($Q > 0$) augmente.

$E_c = \frac{1}{2}mv^2$ est l'**énergie cinétique**. L'énergie cinétique correspond à l'énergie due aux déplacements macroscopiques d'ensemble de la masse m du système à la vitesse v .

Les contributions E_p sont liées à la position du système. Elles existent lorsque le système est soumis à un ou plusieurs champs de forces extérieures volumiques (pesanteur, forces électrique, magnétique ou électrostatique ...). Ces contributions sont appelées **énergies potentielles**. Généralement, le système sera soumis aux seules forces de gravitation et donc : $E_p = mgh$ où h est l'altitude du corps de masse m , comptée à partir du sol sur la verticale ascendante.

Limitant les forces extérieures au seul champ de gravité, on écrit :

$$E_T = U + mv^2/2 + mgh \quad (5.2)$$

5.1.2 Les transferts d'énergie

Les transferts d'énergie se font par échange d'énergie sous forme thermique (chaleur Q) ou mécanique (travail W).

5.1.2.1 Énergie thermique ou chaleur

Il existe trois modes fondamentaux de transmission de l'énergie thermique. Il s'agit des échanges par conduction, par convection ou par rayonnement. Les trois modes peuvent bien sûr coexister.

La conduction : il n'y a pas de transfert de matière. La conduction se fait par contact, communication de l'énergie de proche en proche, pour les fluides par collisions des molécules, et pour les solides par les vibrations des atomes. Quand il n'y a pas de contact, le transfert ne peut pas se faire, on dit que le système est isolé de la conduction. Le vide par exemple interdit la conduction. Il faut de plus qu'il existe un gradient de température au sein du système pour le transfert de chaleur par conduction opère.

Plus simplement, le flux de chaleur Φ qui passe dans un solide selon la seule direction x s'exprime de la façon suivante :

$$\Phi = -\kappa S \frac{dT}{dx} \quad (5.3)$$

où κ est la conductivité thermique du matériau ($W/m/K$), S (m^2) la surface perpendiculaire au flux de chaleur et T la température (K).

La convection : il y a transfert de matière par échange de fluide. On distingue :

- la convection forcée pour laquelle le fluide est mis en mouvement par des forces extérieures non liées aux variations de masse volumique par effet thermique,
- la convection naturelle pour laquelle le fluide est mis en mouvement par des forces extérieures liées aux variations de masse volumique par effet thermique dans le champ de gravité (forces d'Archimède),
- la convection mixte pour laquelle les deux effets précédents coexistent et sont du même ordre.

Une paroi imperméable au transfert de matière est un isolant pour la convection.

Le rayonnement : Le transfert se fait à distance sans contact par rayonnement électromagnétique (infrarouge par exemple). Le transfert peut se réaliser dans le vide sans la présence de matière. Le vide n'est donc pas un isolant pour le rayonnement. Il n'y a pas de transfert de matière. L'exemple caractéristique de ce type de transfert est le rayonnement du Soleil dans l'espace. On peut citer également le système de chauffage dit par radiant.

La loi de Stefan-Boltzmann permet de quantifier ces échanges. La puissance rayonnée par un corps est donnée par la relation :

$$P = \varepsilon S \sigma T^4 \quad (5.4)$$

où $\sigma = 5.6703 \times 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzmann, ε est l'émissivité (coefficient sans unité qui vaut 1 pour un corps noir et qui est compris entre 0 et 1 selon l'état de surface du matériau), S est la surface du corps et T sa température (en Kelvin). Si le corps récepteur réfléchit certaines longueurs d'ondes ou est transparent à d'autres, seules les longueurs d'onde absorbées contribuent à son équilibre thermique. Si par contre le corps récepteur est un corps noir, c'est-à-dire qu'il absorbe tous les rayonnements électromagnétiques, alors tous les rayonnements contribuent à son équilibre thermique.

5.1.2.2 Énergie mécanique, travail

La pression d'un gaz est à l'origine du travail effectué par le gaz, ce qui aboutit au déplacement d'un piston (moteurs thermiques). Le **travail**, noté W , est un transfert mécanique d'énergie, c'est à dire un transfert macroscopique d'énergie associé à l'action d'une force. La pression est donc à l'origine des énergies mécaniques qui sont développées dans les systèmes que l'on étudie. Pour illustrer la notion de travail, on prend un cylindre muni d'un piston et rempli de gaz (Fig.5.1) et on applique une pression P_{ext} sur le piston. En admettant que le déplacement est suffisamment lent pour avoir la pression P du gaz égale à la pression P_{ext} , on démontre que le travail reçu par le gaz au cours de la transformation de 1 à 2 vaut :

$$W_{12} = \int_1^2 dW = \int_{x_1}^{x_2} \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int_{x_1}^{x_2} P_{ext} S \vec{n} \cdot d\vec{x} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV \quad (5.5)$$

où \vec{n} est le vecteur normal à la surface S sur laquelle s'applique la force F . \vec{n} est dirigé vers les x négatifs.

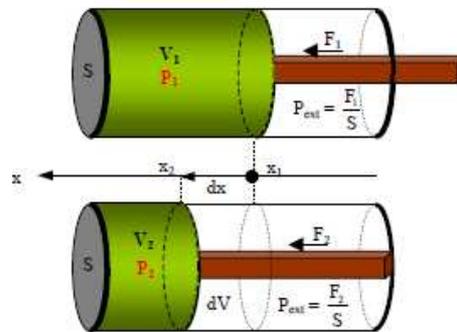


FIGURE 5.1 – Travail à fournir pour comprimer un gaz.

Dans le cas général, la variation du travail s'exprime par :

$$\boxed{dW = -PdV} \quad (5.6)$$

Le travail, contrairement au volume, à la pression ou à la température n'est pas une fonction d'état, un corps ne possède pas de travail. Le travail peut être **moteur** ($W > 0$) ou **résistant** ($W < 0$), moteur si l'énergie est fournie au système (la pompe fournit de l'énergie au fluide), résistant si l'énergie est prise au système (la turbine récupère l'énergie du fluide).

5.1.2.3 Autres énergies, énergie de dissipation, irréversibilité

La chaleur fournie par le travail des forces de viscosité (une partie de l'énergie cinétique qui se dégrade en chaleur par effet visqueux) est appelée dissipation. C'est une forme d'énergie mécanique, qui est reçue sous forme de chaleur par le fluide (donc toujours positive en forme d'énergie thermique). C'est un cas de transfert irréversible.

L'énergie électrique dissipée par effet Joule est un cas particulier de travail des "forces de frottement" des charges électriques lors de leur déplacement dans un matériau (donc toujours positive en forme d'énergie thermique). C'est également un cas de transfert irréversible.

5.2 Énoncé du premier principe de la thermodynamique

5.2.1 Système fermé

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 : $\Delta E_T = \Delta E_{ext}$ avec $\Delta E_{ext} = W + Q$. W représente les énergies mécaniques échangées (qui ne se manifestent pas sous forme de chaleur, ce qui exclut la dissipation) et Q représente les énergies thermiques échangées.

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 :

$$\boxed{\Delta(U + E_p + E_c) = W + Q} \quad (5.7)$$

On rappelle que U est l'énergie interne. Elle est proportionnelle à nkT avec un facteur de proportionnalité qui dépend de la structure moléculaire ($n = 3/2$ pour un gaz parfait monoatomique ...). E_c est l'énergie cinétique, telle que $E_c = mv^2/2$. E_p est l'énergie potentielle dont dérivent les forces extérieures de volume : $F_{ext}^{\vec{vol}} = -\overrightarrow{grad}(E_p)$.

En mécanique des solides et statique des fluides, on considère que le système est adiabatique, c'est à dire qu'il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur ($Q = 0$) et que la variation d'énergie interne est nulle ($\Delta U = 0$). Le premier principe se réduit alors à : $W = \Delta(E_c + E_p)$.

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 : $W + Q = \Delta U$.

En système isolé, il n'y a pas d'échange d'énergie avec l'extérieur, alors : $\Delta E_T = 0$.

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

$$\boxed{d(U + E_p + E_c) = dW + dQ} \quad (5.8)$$

Les variations élémentaires des énergies sont telles que la variation totale entre les états 1 et 2 s'écrit : $W_{1,2} = \int_1^2 dW$ pour le travail, $Q_{1,2} = \int_1^2 dQ$ pour la chaleur et $\Delta U = U_2 - U_1 = \int_1^2 dU$ pour l'énergie interne. ΔU est indépendant des états intermédiaires et ne dépend que des états initial et final. Au contraire, les termes $W_{1,2}$ et $Q_{1,2}$ dépendent eux des états intermédiaires et du chemin suivi.

5.2.2 Description des échanges par les puissances en jeu pour un système fermé

On se place dans le cas de la thermostatique instationnaire en écriture différentielle (variations élémentaires à l'instant t). La variation d'énergie totale dE_T se réduit à celle de l'énergie interne. Si on note C la chaleur molaire, on écrit :

$$dE_T = dU = nCdT \quad (5.9)$$

L'échange élémentaire de chaleur se produit par conduction et rayonnement. Le système est supposé fermé, il n'y a pas d'échange par convection. Alors on écrit que les échanges avec l'extérieur dE_{ext} se décomposent en trois termes :

- le système reçoit une énergie Pdt sous la forme d'une puissance P pour le temps élémentaire dt .
- le système échange de l'énergie par conduction $k(T - T_0)dt$ (perte ou gain suivant le signe de $T - T_0$). k est le coefficient de perte par conduction (en $J/(K.s)$), proportionnel à l'écart de température entre la température du corps et la température ambiante T_0 .
- le système échange de l'énergie par rayonnement $\varepsilon\sigma S(T^4 - T_0^4)dt$ (perte ou gain suivant le signe de $T - T_0$). ε est la constante caractérisant le rayonnement du corps (corps noir $\varepsilon = 1$) et σ une constante universelle pour le rayonnement des corps, nommée constante universelle de Boltzmann ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} W/(m^2.K^4)$).

Il vient alors :

$$dE_{ext} = Pdt - k(T - T_0)dt - \varepsilon\sigma S(T^4 - T_0^4)dt \quad (5.10)$$

Le plus souvent les échanges de chaleur se feront soit par conduction, soit par rayonnement, il est rare que les deux effets soient couplés. Le principe de bilan de l'énergie $dE_T = dE_{ext}$ entraîne donc soit $CdT = Pdt - k(T - T_0)dt$ soit $CdT = Pdt - \varepsilon\sigma S(T^4 - T_0^4)dt$.

Remarque : pour $T - T_0 > 0$, le bilan est écrit souvent sous la forme : énergie reçue = énergie stockée + énergie perdue. Cela donne donc :

$$Pdt = CdT + k(T - T_0)dt + \varepsilon\sigma S(T^4 - T_0^4)dt \quad (5.11)$$

5.2.3 Système ouvert

Il y a échange de matière. L'écoulement d'un fluide permet la convection. Dans le cas général, il faut prendre en compte la variation des énergies cinétique et potentielle du fluide au cours de son déplacement.

5.2.3.1 Bilan d'énergie thermique, sans échange de travail

Fluide en écoulement stationnaire sans changement d'état : Il s'agit des liquides ou des gaz. Soit une masse dm de fluide que l'on suit dans son déplacement dans une conduite. À l'instant initial noté 1, elle est repérée par l'abscisse x_1 et à l'état final par l'abscisse x_2 (Fig.5.2).

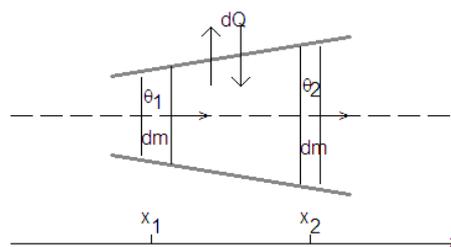


FIGURE 5.2 –

L'écoulement est stationnaire donc $dm_1 = dm_2 = dm$. Le fluide n'échange aucun travail avec l'extérieur. Les énergies cinétique et potentielle sont négligées. La quantité de chaleur échangée par apport de chaleur à la paroi est pour cette masse dm :

$$\boxed{dQ = dU = dm.c(\theta_2 - \theta_1)} \quad (5.12)$$

$q_m = dm/dt$ (en kg/s) est le débit massique. En écoulement stationnaire, on a : $q_m = \rho_1 A_1 v_1 = \rho_2 A_2 v_2 = Cte$. L'équation (5.12) devient :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dm \cdot c(\theta_2 - \theta_1)}{dt} \quad (5.13)$$

On en déduit la puissance échangée P (en Joule par seconde J/s ou Watts W). D'après la relation $dQ = P \cdot dt$, on obtient :

$$\boxed{P = q_m c(\theta_2 - \theta_1)} \quad (5.14)$$

Fluide en écoulement stationnaire avec changement d'état complet : Il s'agit des changements d'état liquide - gaz. Il faut prendre en compte l'énergie nécessaire au changement d'état de la masse élémentaire dm , soit $L \cdot dm$. Alors en négligeant les énergies cinétique et potentielle, on a :

$$dQ = dU = dm[c(\theta_2 - \theta_1) \pm L] \quad (5.15)$$

$$P = q_m[c(\theta_2 - \theta_1) \pm L] \quad (5.16)$$

Pour une vaporisation, le signe est $+$ puisque le fluide reçoit de la chaleur, alors que pour une liquéfaction le signe est $-$ puisque le fluide perd de la chaleur.

Remarque : l'expression précédente est donnée pour une vaporisation totale. Si la température finale est la température de vaporisation du liquide, à l'état final, il peut subsister une masse dm' de liquide non vaporisé. Alors, il vient :

$$\boxed{dQ = dU = dm \cdot c(\theta_2 - \theta_1) \pm L(dm - dm')} \quad (5.17)$$

5.2.3.2 Premier principe pour des écoulements ouverts : écriture enthalpique

Dans le cas général, il faut prendre en compte la machine (pompe, ventilateur ou compresseur) apportant l'énergie nécessaire au déplacement du fluide, le travail est apporté par la machine au fluide, il est donc positif. Si la machine soutire de l'énergie du déplacement du fluide (moteur, turbine), le travail est négatif. Les énergies cinétique et potentielle ne sont plus négligées : l'énergie cinétique est importante pour un jet moteur, l'énergie potentielle est importante pour élever un liquide du puisage jusqu'au réservoir. Dans le cas d'une turbine, l'altitude de la retenue d'eau donne l'énergie réservoir (énergie potentielle) utile.

Le premier principe est écrit sous la forme générale :

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = W + Q \quad (5.18)$$

Le rôle de la machine est de transférer le liquide de x_1 à x_2 en le faisant passer de l'état (P_1, V_1) à l'état (P_2, V_2) . L'énergie nécessaire à ce transfert, appelée **travail de transvasement**, est donc : $\Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1$. Le travail échangé s'écrit en grandeurs élémentaires :

$$dW = -PdV = -d(PV) + VdP \quad (5.19)$$

En remplaçant dans la formulation en variations élémentaires du premier principe, il vient :

$$VdP + dQ = d(U + PV) + dE_c + dE_p \quad (5.20)$$

Cette écriture permet de définir le travail échangé avec les parties mobiles de la machine ou **travail technique** (Fig.5.3) :

$$\boxed{dW' = VdP} \quad (5.21)$$

Le travail technique est nul lorsqu'il n'y a pas de paroi mobile dans le système. On définit également la grandeur thermodynamique appelée **enthalpie du fluide** :

$$\boxed{H = U + PV} \quad (5.22)$$

Enthalpie vient du grec "thalpein" qui veut dire chauffer. C'est une fonction d'état extensive dont la variation permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu pendant une transformation à pression constante d'un système thermodynamique recevant ou donnant un travail : $dH = nC_p dT = mc_p dT$. L'enthalpie se note H et s'exprime en Joules (J). Elle est l'équivalent de l'énergie interne pour les systèmes ouverts.

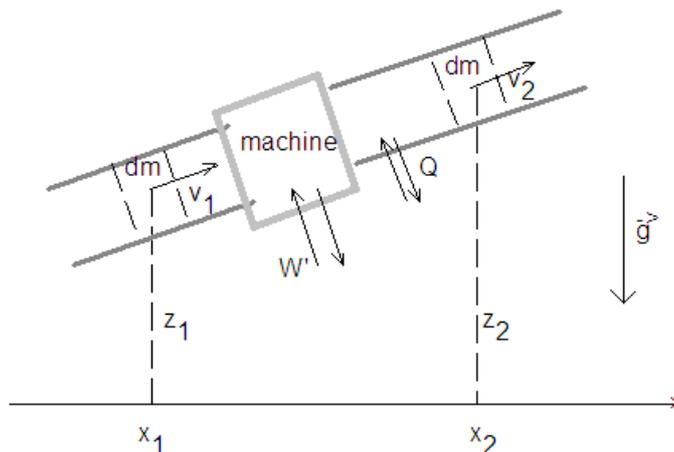


FIGURE 5.3 –

Le premier principe de la thermodynamique devient alors en écriture enthalpique :

$$\boxed{d(H + E_c + E_p) = dW' + dQ} \quad (5.23)$$

Cela devient entre un état 1 et un état 2 (Fig.5.3) :

$$H_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgz_2 = H_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgz_1 + W' + Q \quad (5.24)$$

5.2.3.3 Détente de Joule-Thomson ou Joule-Kelvin

La **détente de Joule-Thomson** est une détente lente d'un gaz dans une conduite. On force le gaz à s'écouler lentement le long d'un tuyau qui est obstrué en son milieu par un obstacle (bouchon poreux, verre fritté, coton, robinet à pointeau . . .). Les parois de la conduite sont rigides et adiabatiques. La pression P_1 en amont du tampon (Fig.5.4) est plus forte que la pression P_2 en aval, à cause des forces de frottement qui ralentissent l'écoulement. On fait l'hypothèse que l'écoulement est suffisamment lent pour que les pressions P_1 et $P_2 (< P_1)$ et les températures T_1 et T_2 soient uniformes de part et d'autre du bouchon. On suppose également que l'écoulement est stationnaire.

Pour faire un bilan énergétique de la détente de Joule-Thomson, il faut appliquer le premier principe. Celui-ci ne s'appliquant que pour des systèmes fermés, on choisit une surface de contrôle, délimitant le système, qui accompagne la matière lors de son déplacement dans le tuyau. On a ainsi :

- La variation d'énergie interne s'écrit : $\Delta U = U_2 - U_1$.

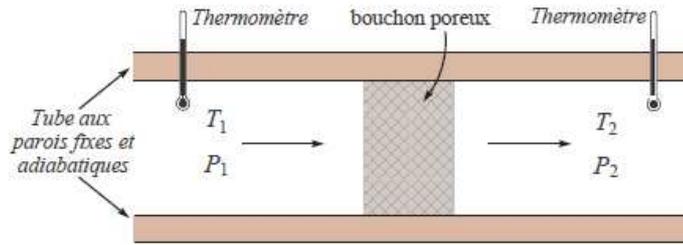


FIGURE 5.4 – Dispositif pour mettre en évidence la détente de Joule-Thomson.

- Les forces de pression en amont exercent un travail de poussée W_p sur le système. De même, les forces de pression en aval exercent un travail de détente W_d . On appelle **travail de transvasement** W_t la somme de ces deux travaux : $W_t = W_p + W_d$, avec $W_p = P_1 V_1$ et $W_d = -P_2 V_2$. V_1 et V_2 sont les volumes amont et aval contenant la masse de gaz m dans les états (P_1, T_1) et (P_2, T_2) respectivement.

Le tuyau étant calorifugé, le premier principe se réduit à :

$$\Delta U = W_t \Rightarrow U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (5.25)$$

$$\Rightarrow \underbrace{U_2 + P_2 V_2}_{H_2} = \underbrace{U_1 + P_1 V_1}_{H_1} \quad (5.26)$$

Pour la détente de Joule-Thomson, on a donc :

$$\boxed{H_1 = H_2} \quad (5.27)$$

La détente de Joule-Thomson est une détente adiabatique, irréversible (présence de frottements) et isenthalpique (enthalpie constante). Elle est à la base de nombreuses applications comme les détendeurs des bouteilles de gaz ou les détendeurs des réfrigérateurs et climatiseurs.

On dira d'un fluide qu'il suit la deuxième loi de Joule lorsqu'il ne subit aucune variation de température lors d'une détente de Joule-Thomson. Un gaz est dit parfait s'il obéit à la première loi de Joule (U ne dépend que de T) et à la seconde loi de Joule (H ne dépend que de T).

5.2.3.4 Cas des fluides incompressibles

L'équation (5.24) permet de vérifier que l'équation de Bernoulli (*Daniel Bernoulli*, physicien suisse, 1700-1782) utilisée en mécanique des fluides n'est en fait rien d'autre qu'un bilan d'énergies (et non de forces) correspondant au premier principe de la thermodynamique. En effet, si l'écoulement est stationnaire et si le fluide est incompressible (même volume $V_2 = V_1 = V$) et isotherme (même énergie interne $U_2 = U_1$), les forces extérieures dérivant d'un potentiel, on obtient, en divisant l'équation (5.24) par V , l'équation de Bernoulli dite généralisée :

$$P_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 + \rho g z_2 = P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 + \rho g z_1 + \frac{W'}{V} + \frac{Q}{V} \quad (5.28)$$

avec $\rho = m/V$ la masse volumique. W' est bien l'échange d'énergie avec la machine (pompe ou turbine) et Q la dissipation d'énergie en chaleur due à la viscosité (dite perte de charge singulière ou régulière quand l'équation est écrite en hauteur de liquide). Par exemple, si on considère la vidange d'un réservoir, il n'y a ni travail échangé avec le réservoir, ni quantité

chaleur fournie ou cédée par l'extérieur : $W' = Q = 0$. On retrouve alors l'équation de Bernoulli pour un fluide parfait le long d'une ligne de courant :

$$\boxed{P + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z = Cte} \quad (5.29)$$

On peut introduire le débit massique pour introduire les puissances échangées. On note h l'enthalpie par unité de masse. L'équation (5.24) devient :

$$q_m(h_2 + \frac{1}{2}v_2^2 + gz_2) = q_m(h_1 + \frac{1}{2}v_1^2 + gz_1) + P_{W'} + P_Q \quad (5.30)$$

$P_{W'}$ et P_Q sont respectivement les puissances mécanique et thermique échangées avec l'extérieur.

Prenons l'exemple d'un barrage (Fig.5.5) et regardons la production d'énergie électrique. L'eau descend du lac d'altitude (à l'altitude z_1) vers le lac déversoir (à l'altitude z_2) en obéissant à la relation de Bernoulli (Eq.5.28). Les surfaces des lacs sont toutes deux à la pression atmosphérique. De plus, elles sont quasiment immobiles donc leur vitesse est nulle. L'écoulement est isotherme. L'équation de Bernoulli (5.28) se réduit alors à :

$$W' = -mg(z_1 - z_2) = -mgh \quad (5.31)$$

L'extérieur récupérera ce travail technique pour en faire de l'électricité. Le travail étant cédé par le fluide à la turbine, $W' < 0$. Soit q_m le débit massique, c'est à dire le nombre de kilogrammes qui traversent la turbine par seconde. On obtient alors la puissance technique mise en jeu : $P_{W'} = q_m g h$, exprimée en Watts (W). La puissance électrique obtenue est une fraction de cette puissance car le rendement de l'installation réelle n'est pas de 100%.

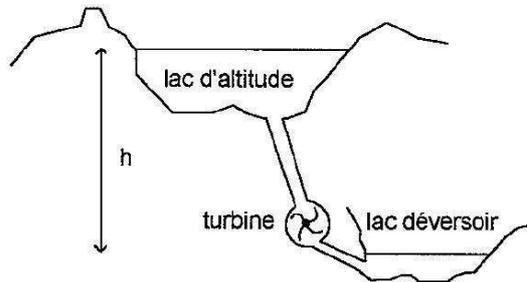


FIGURE 5.5 – Production électrique d'un barrage.

Chapitre 6

Calorimétrie

6.1 Rappel sur les chaleurs spécifiques d'un gaz

Les chaleurs spécifiques (massiques ou molaires) ont déjà été définies au chapitre précédent pour un échange de chaleur à volume constant (noté Q_V) ou à pression constante (noté Q_P).

6.1.1 Transformation isochore (à volume constant)

La variation d'énergie interne s'écrit dans le cas où les variations d'énergies cinétique et potentielle sont nulles : $dU = dQ + dW$. À volume constant, le gaz ne fournit pas de travail : $dW = 0$. On a donc :

$$dU = dQ_V = nC_V dT \Rightarrow C_V = dU/dT \quad (6.1)$$

où C_V est la **capacité thermique isochore molaire** en $J/mol/K$. Pour une mole de gaz, la chaleur échangée ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Sur la figure 6.1a, le piston ne se déplace pas et donc la pression augmente. On utilise également la capacité thermique isochore massique $c_v = C_V/M$ en $J/kg/K$, avec M la masse molaire du gaz.

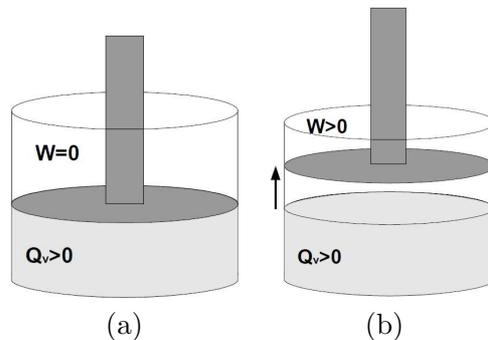


FIGURE 6.1 – Transformations (a) isochore, (b) isobare.

6.1.2 Transformation isobare (à pression constante)

La pression reste la même de chaque côté du piston et pourtant le piston se déplace (Fig.6.1b). L'échange de chaleur s'accompagne d'un travail $\delta W = -PdV$. On a alors : $dQ_P = dU + PdV$ ou, puisque P est constante, $dQ_P = d(U + PV)$. Utilisant l'enthalpie $H = U + PV$, il vient pour une mole de gaz :

$$dH = dQ_P = nC_P dT \Rightarrow C_P = dH/dT \quad (6.2)$$

où C_P est la **capacité thermique isobare molaire** en $J/mol/K$. On utilise également la capacité thermique isobare massique $c_p = C_P/M$ en $J/kg/K$, avec M la masse molaire du gaz.

6.2 Coefficients calorimétriques

6.2.1 Définitions

La relation d'état des gaz s'écrit généralement entre les grandeurs d'état P , V et T : $f(P, V, T) = 0$. Cela signifie qu'une grandeur thermodynamique dépendant des grandeurs d'état peut s'exprimer au moyen de deux des trois grandeurs P , V et T . On note dQ la quantité de chaleur échangée pour une mole de gaz. On a alors :

$$Q(T, V) \Rightarrow dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV \Leftrightarrow dQ = C_V dT + I dV \quad (6.3)$$

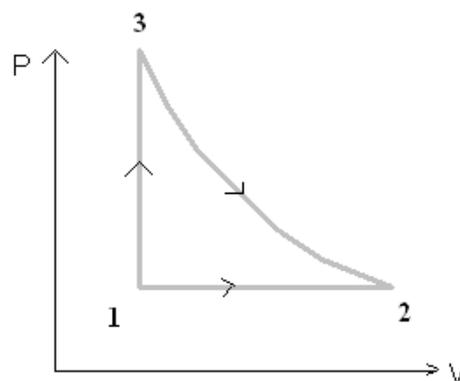
$$Q(T, P) \Rightarrow dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP \Leftrightarrow dQ = C_P dT + h dP \quad (6.4)$$

$$Q(V, P) \Rightarrow dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V dP \Leftrightarrow dQ = \lambda dV + \mu dP \quad (6.5)$$

Les coefficients C_V , C_P , I , h , λ et μ sont appelés **coefficients calorimétriques**. Ils sont définis par identification avec les dérivées partielles exprimées ci-dessus. C_V est la capacité thermique isochore du système et I est le coefficient de chaleur de détente (en J/m^3 ou en Pa). De même, C_P est la capacité thermique isobare du système et h est le coefficient de chaleur de compression (en m^3). Tous ces coefficients calorimétriques sont des fonctions d'état extensives.

6.2.2 Relations entre les coefficients

Un échange de chaleur dQ peut être décrit par chacune des trois relations (6.3), (6.4) ou (6.5). Il y a donc des relations entre les six coefficients calorimétriques. Observons sur le diagramme P, V (Fig.6.2.2) les transformations faisant passer de l'état 1 à l'état 2 (isobare), 2 \rightarrow 3 (isotherme), 1 \rightarrow 3 (isochore).



Toute transformation peut être décrite par chacune des trois équations (6.3 à 6.5). Il vient pour :

– la transformation isobare $1 \rightarrow 2$: $dQ_P = C_V dT + IdV = C_P dT = \lambda dV$, ce qui donne :

$$\lambda = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad (6.6)$$

$$I = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad (6.7)$$

– la transformation isotherme $2 \rightarrow 3$: $dQ_T = IdV = h dP = \lambda dV + \mu dP$, ce qui donne :

$$I = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = h \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (6.8)$$

$$\lambda = (h - \mu) \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (6.9)$$

– la transformation isochore $1 \rightarrow 3$: $dQ_V = C_V dT = C_P dT + h dP = \mu dP$, ce qui donne :

$$h = -(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad (6.10)$$

$$\mu = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad (6.11)$$

Remarque : On vient de montrer que :

$$I = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = h \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (6.12)$$

or $h = -(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$, d'où :

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 \quad (6.13)$$

6.2.3 Application aux gaz parfaits

L'application du premier principe appliqué à un système fermé et la relation (6.3) donnent pour une mole de gaz :

$$dU = dQ - PdV = C_V dT + (I - P)dV \quad (6.14)$$

L'énergie interne n'étant fonction que de la température (première loi de Joule), il vient $I = P$ donc I s'exprime en Pa .

Utilisant la grandeur enthalpique pour l'écriture du premier principe, et l'équation (6.4), toujours pour une mole de gaz, il vient de même :

$$dH = dQ + VdP = C_P dT + (h + V)dP \quad (6.15)$$

L'enthalpie d'un gaz parfait n'est fonction que de la température (deuxième loi de Joule), alors : $h = -V$. h s'exprime donc en m^3 .

Relation de Mayer : on écrit la définition de l'enthalpie et sa variation en terme de température : $dH = dU + d(PV) = nC_P dT$. La loi d'état $PV = nRT$ et $dU = nC_V dT$ conduisent à : $C_P dT = C_V dT + R dT$. On en déduit la **relation de Mayer** :

$$\boxed{C_P - C_V = R} \quad (6.16)$$

On introduit alors le rapport γ des capacités thermiques isobare et isochore :

$$\boxed{\gamma = C_P/C_V} \quad (6.17)$$

γ est un paramètre intensif sans dimension. On a les relations suivantes :

$$\frac{C_P}{R} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \quad \frac{C_V}{R} = \frac{1}{\gamma - 1} \quad (6.18)$$

Il est à noter que le coefficient γ pour un gaz parfait diatomique comme l'air vaut : $\gamma = 7/5 = 1.4$ (**voir TP2 : Mesure du γ d'un gaz**).

On peut exprimer les autres coefficients calorimétriques en fonction de γ et des grandeurs d'état P , V ou T .

$$\lambda = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = C_P \left(\frac{\partial(PV/R)}{\partial V} \right)_P \quad (6.19)$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{PC_P}{R} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P \quad (6.20)$$

$$\mu = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = C_V \left(\frac{\partial(PV/R)}{\partial P} \right)_V \quad (6.21)$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{VC_V}{R} = \frac{V}{\gamma - 1} \quad (6.22)$$

La différentielle de l'équation des gaz parfait $PV = nRT = Cte$ si la compression est isotherme donne : $VdP + PdV = 0$ soit $(\partial V/\partial P)_T = -V/P$. On en déduit le **coefficient de compressibilité isotherme** χ_T qui traduit la variation relative du volume du fluide pour une variation de pression égale à l'unité :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P} \quad (6.23)$$

Pour une transformation adiabatique $dQ = 0$, soit $dQ = \lambda dV + \mu dP$ d'après l'équation (6.5). D'où :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_Q = -\frac{\mu}{\lambda} = -\frac{C_V V}{R} \frac{R}{\rho C_P} = -\frac{V}{\gamma P} \quad (6.24)$$

On en déduit l'expression du **coefficient de compressibilité adiabatique** χ_Q :

$$\chi_Q = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_Q = \frac{1}{\gamma P} \quad (6.25)$$

Ces deux relations permettent de vérifier la relation de Reech pour les gaz parfaits :

$$\boxed{\frac{\chi_T}{\chi_Q} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma} \quad (6.26)$$

On définit également le **coefficient de dilatation isobare** α (en K^{-1}) et le **coefficient de compression isochore** β (en K^{-1}) par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6.27)$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (6.28)$$

Les trois coefficients thermoélastiques sont liés par la relation suivante :

$$\boxed{\frac{\alpha}{\beta} = \chi_T P} \quad (6.29)$$

6.3 Calorimétrie

6.3.1 Qu'est ce qu'un calorimètre ?

Un **calorimètre** est une enceinte calorifugée, c'est à dire isolée thermiquement de l'extérieur, servant à mesurer les propriétés thermiques de corps (en général leurs capacités thermiques) ou de réactions (chaleurs latentes de changements d'états) en mesurant les changements de température qui s'y produisent (**voir TP5 : Calorimétrie 1**). Les transferts thermiques s'effectuant à l'intérieur du calorimètre sont généralement monobares, la transformation a lieu sous la pression atmosphérique P_{atm} . Les calorimètres réels ne sont jamais parfaitement calorifugés mais sont construits de façon à réduire les fuites thermiques avec le milieu extérieur (**voir TP6 : Calorimétrie 2**). Le plus utilisé est le calorimètre de Berthelot.

Le calorimètre de Berthelot constitué d'un vase en matériau isolant, d'un agitateur et d'un thermomètre est l'appareil le plus couramment utilisé. Pour des mesures précises, on utilise un vase calorimétrique de type "Dewar", du nom du physicien écossais *Sir James Dewar*. Il est composé de deux récipients imbriqués dont les parois isolantes sont en verre, séparés par du vide (Fig.6.2). Le quasi-vide empêche tout transfert de chaleur par conduction et convection. La surface intérieure du récipient externe et la surface externe du récipient intérieur, ont un enduit réfléchissant métallique ou semblable pour empêcher la chaleur d'être transmise par radiation. De l'argent est le plus souvent employé à cette fin. Le vase de Dewar est communément utilisé également pour stocker de l'azote liquide. Les bouteilles thermos servant à conserver au chaud (ou au froid) toutes sortes de liquides utilisent le même principe que le vase de Dewar.



FIGURE 6.2 – Différents constituants d'un calorimètre.

6.3.2 La méthode des mélanges

La **méthode des mélanges** est la plus couramment utilisé en calorimétrie pour mesurer les capacités thermiques ou des chaleurs latentes de changements d'états des corps purs. Par exemple, on porte un échantillon solide de masse m_1 à la température θ_1 dans une étuve. L'échantillon de capacité thermique massique (à pression constante) $c_{\text{échantillon}}$ est plongé ensuite dans le calorimètre contenant une masse m d'eau de capacité thermique $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J/kg/K}$ (Fig.6.3), l'ensemble calorimètre et masse d'eau étant initialement à θ_i . Les échanges thermiques, accélérés par l'utilisation de l'agitateur, s'effectuent entre les trois sous-systèmes : calorimètre, eau et échantillon. Le calorimètre (vase + agitateur + thermomètre) se comporte thermiquement comme une masse d'eau, notée μ (en kg) et appelée **valeur en eau** du calorimètre. *La valeur en eau du calorimètre est la masse d'eau μ qui serait équivalente d'un point de vue calorimétrique au vase, à l'agitateur et au thermomètre.* Les échanges thermiques cessent lorsque le système atteint un état d'équilibre final caractérisé par une température θ_f . Le premier principe se réduit donc à :

$$\Delta U_{systeme} = \Delta U_{calorimetre} + \Delta U_{eau} + \Delta U_{echantillon} = 0 \quad (6.30)$$

$$\Rightarrow \mu c_{eau}(\theta_f - \theta_i) + m c_{eau}(\theta_f - \theta_i) + m_1 c_{echantillon}(\theta_f - \theta_1) = 0 \quad (6.31)$$

On en déduit la valeur de la capacité thermique massique de l'échantillon :

$$c_{echantillon} = c_{eau} \frac{(m + \mu)(\theta_f - \theta_i)}{m_1(\theta_1 - \theta_f)} \quad (6.32)$$

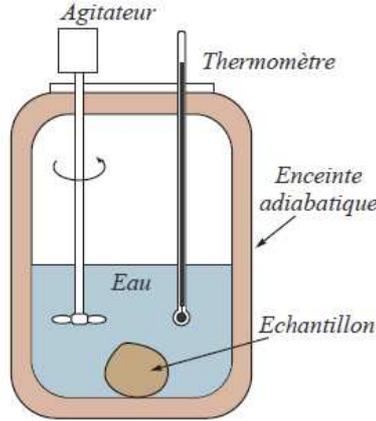


FIGURE 6.3 – Calorimètre utilisé pour la méthode des mélanges.

Pour mesurer l'équivalent en eau du calorimètre μ , une expérience préalable est nécessaire. Au lieu d'ajouter l'échantillon solide, on met une masse d'eau connue (m_2, c_{eau}, θ_2). On en déduit μ :

$$\mu = \frac{m_2(\theta_2 - \theta_f) - m(\theta_f - \theta_i)}{\theta_f - \theta_i} \quad (6.33)$$

6.3.3 La méthode électrique

La **méthode électrique** qui consiste à immerger une résistance électrique dans un liquide dont on veut connaître la capacité thermique massique c ou sa chaleur latente de vaporisation L_v , est également très employée. Le passage du courant dans la résistance pendant un temps τ permet par effet Joule de fournir au système la quantité de chaleur $Q_R = RI^2\tau$. Le calorimètre contient uniquement une masse d'eau m à θ_i dont une partie (masse m_v) va être vaporisée. Le premier principe s'écrit alors :

$$\Delta U_{systeme} = \Delta U_{calorimetre} + \Delta U_{eau} = Q_R \quad (6.34)$$

$$\Rightarrow \mu c_{eau}(\theta_f - \theta_i) + m c_{eau}(\theta_f - \theta_i) + m_v L_v = RI^2\tau \quad (6.35)$$

On en déduit la chaleur latente de vaporisation L_v de l'eau :

$$L_v = \frac{RI^2\tau - (m + \mu)c_{eau}(\theta_f - \theta_i)}{m_v} \quad (6.36)$$

On peut également citer la méthode de Junkers et celle de Bunsen.

6.3.4 La méthode de correction calorimétrique de Regnault

Pour prendre en compte les échanges de chaleur avec l'extérieur, on procède à une correction calorimétrique. La méthode la plus courante est celle d'*Henri Victor Regnault (1810-1878)*. On considère la méthode des mélanges avec un calorimètre dans lequel on verse une certaine masse d'eau m_{eau} . Initialement, la température θ du calorimètre et de la masse d'eau est supposée supérieure à la température ambiante (on peut très bien faire l'expérience avec une température inférieure à la température ambiante). Le calorimètre n'étant pas parfait et sa température supérieure à celle du milieu ambiant, de la chaleur va lentement s'échapper du calorimètre. Pour réaliser la correction de Regnault (Fig.6.4), on procède ainsi :

- Avant l'introduction du corps (masse m_{ech} , capacité calorifique c_{ech}) et pendant environ 10 minutes, on mesure la température de l'eau contenue dans le calorimètre.
- À l'instant t_0 , on introduit la quantité de chaleur à étudier dans le calorimètre sous la forme de l'échantillon préalablement chauffé. La température croît alors rapidement de θ_0 à θ_1 .
- À partir d'un instant t_1 , on observe la diminution de la température pendant 10 minutes.

La véritable variation de température du calorimètre n'est pas $(\theta_0 + \theta_1)/2$ mais est représentée par le segment AB.

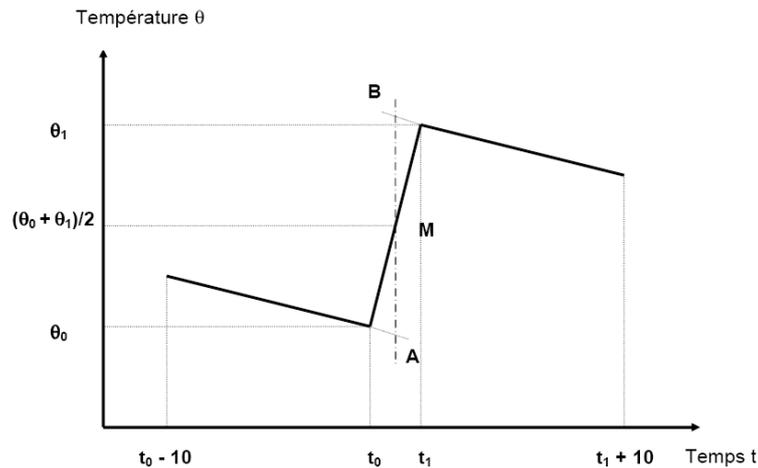


FIGURE 6.4 – Correction calorimétrique par la méthode de Regnault.

L'«expérience» à proprement parler se déroule entre t_0 et t_1 . Pour évaluer l'énergie thermique ΔQ échangée avec l'extérieur, il faut :

- mesurer, avant l'«expérience», la variation de température $\Delta\theta_0^*$ dans le calorimètre par unité de temps.
- mesurer, après l'«expérience», la variation de température $\Delta\theta_1^*$ dans le calorimètre par unité de temps.

Pendant l'expérience, on fait l'approximation que la variation de température est :

$$\Delta\theta = (t_1 - t_0) \frac{\Delta\theta_0^* + \Delta\theta_1^*}{2} \quad (6.37)$$

Avec la méthode des mélanges, on en déduit l'énergie thermique échangée avec l'extérieur :

$$\Delta Q = (\mu c_{eau} + m_{eau} c_{eau} + m_{ech} c_{ech}) \Delta\theta \quad (6.38)$$

Cette méthode sera étudiée en détails dans le **TP6 : Calorimétrie 2**.

Chapitre 7

Transformation réversible d'un gaz parfait

Les transformations réelles, généralement complexes, peuvent être décomposées en une succession de transformations élémentaires. Cette décomposition permet d'effectuer des calculs élémentaires de transfert de chaleur, de travail, de variation de température ... Il y a quatre transformations thermodynamiques de base que nous allons aborder dans ce chapitre. Trois de ces transformations basiques conservent une variable d'état P , V ou T constante : il s'agit respectivement de la transformation **isobare**, **isochore** puis **isotherme**. Une quatrième transformation de base intervient également souvent : la transformation **adiabatique** qui concerne toutes les transformations pour lesquelles il n'y a pas de quantité de chaleur échangée (les transformations calorifugées et/ou les transformations suffisamment rapides devant l'inertie thermique du système pour que la chaleur développée par la transformation n'ait pas le temps de s'évacuer). Les transformations sont supposées **réversibles**, c'est à dire que la transformation est suffisamment lente pour qu'il y ait à chaque instant équilibre du système et équilibre avec l'extérieur, et que, par conséquent, tous les paramètres décrivant le système soient définis et continus.

7.1 Systèmes fermés

On va considérer dans cette partie que le système ne subit ni variation d'énergie cinétique ($\Delta E_c = 0$) ni variation d'énergie potentielle de pesanteur ($\Delta E_p = 0$).

7.1.1 Transformation isotherme

L'équation d'état donne : $PV = Cte$ ou loi de Boyle-Mariotte. Sur un diagramme de Clapeyron en coordonnées (P, V) (Fig.7.1), la transformation isotherme est représentée par un déplacement de l'état 1 à l'état 2 sur une isotherme $P = Cte/V$. T étant constante ($T_1 = T_2$), la variation d'énergie interne est nulle : $\Delta U_{12} = nC_V(T_2 - T_1) = 0$.

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

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -PdV \quad (7.1)$$

La transformation étant isotherme, on a : $PV = nRT = P_1V_1 = P_2V_2 = Cte$. On en déduit l'expression du travail pour une transformation isotherme :

$$W_{12} = - \int_1^2 PdV = - \int_1^2 PVdV/V = -nRT \int_1^2 dV/V = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (7.2)$$

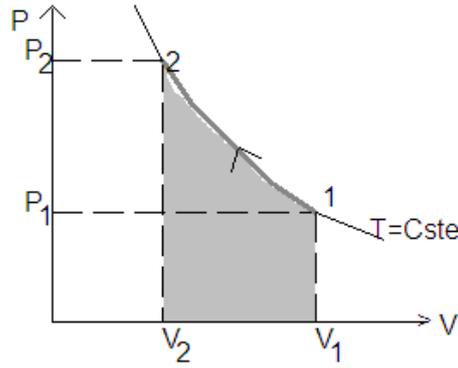


FIGURE 7.1 – Transformation isotherme dans un diagramme de Clapeyron en coordonnées (P, V) .

ce qui équivaut à :

$$W_{12} = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = P_2 V_2 \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (7.3)$$

La chaleur échangée est donnée par l'application du premier principe de la thermodynamique (ici $\Delta U_{12} = 0$) :

$$\Delta U_{12} = 0 = W_{12} + Q_{12} \quad (7.4)$$

$$\Rightarrow Q_{12} = -W_{12} = -nRT_{1,2} \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT_{1,2} \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (7.5)$$

où $T_{1,2} = T_1$ ou T_2 . En résumé, pour une transformation isotherme, on a :

$$\boxed{\Delta U_{12} = 0} \quad (7.6)$$

$$\boxed{Q_{12} = -W_{12} = nRT_{1,2} \ln \frac{P_1}{P_2}} \quad (7.7)$$

Exemple : une masse $m = 1.29 \text{ kg}$ de gaz diatomique, de masse molaire $M = 29 \text{ g/mol}$, à la pression $P_1 = 1 \text{ atm}$, occupe un volume $V_1 = 1 \text{ m}^3$ à la température $\theta = 0^\circ\text{C}$. On fait une compression isotherme pour obtenir un volume $V_2 = 0.1 \text{ m}^3$.

On en déduit la pression $P_2 = P_1 V_1 / V_2 = 10 \text{ atm}$ ou $10.13 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Le travail de compression vaut : $W_{12} = mrT \ln(V_1/V_2) = 232.7 \text{ kJ}$ et donc la chaleur échangée au cours de la compression vaut $Q_{12} = -232.7 \text{ kJ}$.

7.1.2 Détente de Joule, Gay-Lussac

On considère un système composé de deux compartiments de volumes V_1 et V_2 aux parois rigides et adiabatiques (Fig.7.2). Ils communiquent par un robinet initialement fermé. À l'instant initial, le compartiment de gauche contient n moles d'un gaz en équilibre à la température T_1 et on fait le vide dans le compartiment de droite. On ouvre le robinet et le fluide se répartit dans les deux compartiments de manière irréversible jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre. Cette expérience réalisée pour la première fois par *Louis Gay-Lussac* en 1806 (Fig.7.3) avant d'être reprise en 1845 par *James Joule*.

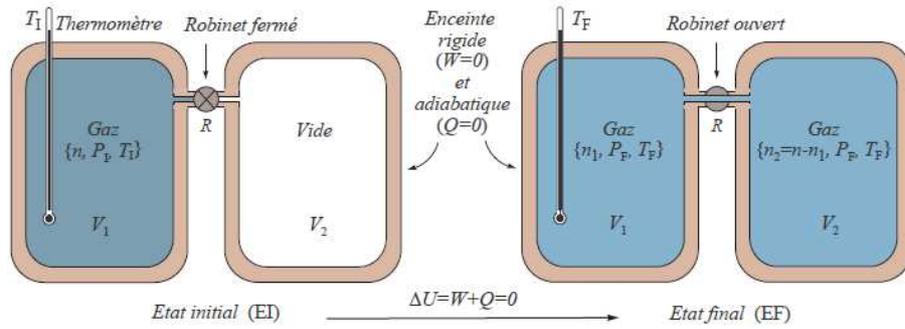


FIGURE 7.2 – Dispositif expérimental pour une détente de Joule, Gay-Lussac.

Les parois étant calorifugées, il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur : $Q = 0$. De plus, le volume de gaz ne varie pas ($dV = 0$), le travail des forces de pression $\delta W = -PdV$ est donc nul. Le premier principe se réduit donc à :

$$\boxed{\Delta U = 0} \quad (7.8)$$

On appelle **détente de Joule, Gay-Lussac** une détente adiabatique, irréversible et iso-énergétique dans le vide. Une telle transformation se fait, en effet, à énergie interne constante. Si le gaz est un gaz parfait, la détente de Joule, Gay-Lussac se fera aussi à température constante. Cette expérience est analogue à celle de Hirn vue précédemment.

On dira d'un fluide qu'il suit la première loi de Joule lorsqu'il ne subit aucune variation de température lors d'une détente de Joule, Gay-Lussac.



FIGURE 7.3 – Dispositif de Louis Gay-Lussac réalisé en 1806 et conservé à l'école Polytechnique.

7.1.3 Transformation isobare

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

$$\boxed{W_{12} = -P_{1,2} \int_1^2 dV = -P_1(V_2 - V_1) = -P_2(V_2 - V_1)} \quad (7.9)$$

où $P_{1,2} = P_1$ ou P_2 .

Le premier principe s'écrit :

$$\boxed{\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}} \quad (7.10)$$

Il ne faut pas confondre avec la transformation monobare pour laquelle la pression extérieure est constante.

7.1.4 Transformation isochore

Le volume étant constant entre les deux états 1 et 2 ($V_1 = V_2$), le travail entre 1 et 2 $W_{12} = -\int_1^2 P dV$ est nul : $W_{12} = 0$ car $dV = 0$.

Le premier principe s'écrit alors :

$$\Delta U_{12} = Q_{12} \quad (7.11)$$

où $\Delta U_{12} = nC_V(T_2 - T_1)$.

7.1.5 Transformation adiabatique

7.1.5.1 Relation entre les grandeurs d'état pour une transformation adiabatique

La transformation adiabatique s'effectue sans échange de chaleur, le système est donc thermiquement isolé. On a alors $dQ = 0$. On vient de voir au chapitre précédent que $dQ = \lambda dV + \mu dP$. Ceci implique que $\lambda dV + \mu dP = 0$, avec $\lambda = \gamma P / (\gamma - 1)$ et $\mu = V / (\gamma - 1)$. Cela peut donc s'écrire sous la forme :

$$\frac{\gamma P}{\gamma - 1} dV + \frac{V}{\gamma - 1} dP = 0 \quad (7.12)$$

Cela s'intègre sous la forme $\ln(PV^\gamma) = Cte$. On en déduit l'équation d'une transformation adiabatique pour un gaz parfait :

$$PV^\gamma = Cte \quad (7.13)$$

En remplaçant $P = nRT/V$ (nR est inclus dans la constante), on obtient en variables (T, V) :

$$TV^{\gamma-1} = Cte \quad (7.14)$$

De même, en variables (P, T) :

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cte \quad (7.15)$$

Entre deux états successifs 1 et 2, on peut donc écrire les relations entre les grandeurs d'état : $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$, $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$, ... Les relations (7.13), (7.14) et (7.15) sont appelées **lois de Laplace**.

7.1.5.2 Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique

Le travail est défini par :

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P dV \quad (7.16)$$

Or $PV^\gamma = Cte$:

$$W_{12} = -(PV^\gamma)_{1,2} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -(PV^\gamma)_{1,2} \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = -(PV^\gamma)_{1,2} \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2} \quad (7.17)$$

$$\Rightarrow W_{12} = \frac{-P_2 V_2^\gamma}{-\gamma+1} V_2^{-\gamma+1} - \frac{-P_1 V_1^\gamma}{-\gamma+1} V_1^{-\gamma+1} \quad (7.18)$$

où $(PV^\gamma)_{1,2} = P_1 V_1^\gamma$ ou $P_2 V_2^\gamma$. On en déduit l'expression du travail :

$$W_{12} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} \quad (7.19)$$

En utilisant la loi d'état, les chaleurs molaire ou massique, l'expression (7.19) peut s'écrire sous d'autres formes :

$$W_{12} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{mr}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = nC_V (T_2 - T_1) = mc_V (T_2 - T_1) \quad (7.20)$$

7.1.5.3 Variation de l'énergie interne au cours de la transformation adiabatique

L'application du premier principe donne $W_{12} + Q_{12} = \Delta U_{12}$ avec $Q_{12} = 0$. Alors :

$$\boxed{W_{12} = \Delta U_{12}} \quad (7.21)$$

Exemple : une masse $m = 1.29 \text{ kg}$ de gaz diatomique, de masse molaire $M = 29 \text{ g/mol}$, à la pression $P_1 = 1 \text{ atm}$, occupe un volume $V_1 = 1 \text{ m}^3$ à la température $\theta = 0^\circ\text{C}$. On fait une compression adiabatique pour obtenir un volume $V_2 = 0.1 \text{ m}^3$.

Questions : calculer la pression P_2 et la température T_2 . Calculer ensuite le travail de compression et la variation d'énergie interne lors de la compression.

Réponses : $P_2 = 25.12 \text{ atm}$ ($\gamma = 7/5$) et $T_2 = 688.2 \text{ K}$ ($n_1 = n_2 = n = 44.48 \text{ mol}$). Le travail de compression vaut : $W_{12} = 383.98 \text{ kJ}$ et donc la variation d'énergie interne au cours de la compression vaut $\Delta U_{12} = 383.98 \text{ kJ}$. Ces valeurs sont à comparer avec celles du paragraphe précédent pour une transformation isotherme, d'où le graphique sur la figure 7.4.

7.1.5.4 Représentation d'une transformation adiabatique dans le diagramme de Clapeyron

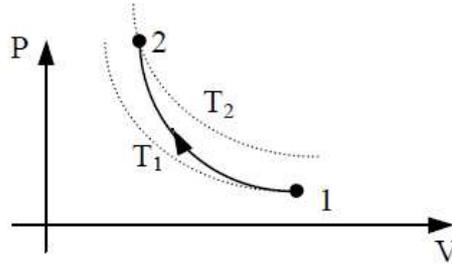


FIGURE 7.4 – Transformation adiabatique représentée sur le diagramme de Clapeyron P, V .

Si on fait le rapport entre la pente d'une adiabatique et la pente d'une isotherme, on retrouve le coefficient γ . Une adiabatique est donc plus "raide" qu'une isotherme ($\gamma = 7/5 = 1.4$ pour un gaz parfait diatomique) comme le montre la figure 7.4.

7.1.6 Transformation polytropic

Dans le cas de transformations réelles, les relations entre les grandeurs d'état sont plus ou moins bornées par la transformation isotherme et la transformation adiabatique. Elles sont nommées transformations polytropiques, telles que :

$$\boxed{PV^v = Cte} \quad (7.22)$$

avec $0 < v < \gamma$. $v = 1$ correspond à la transformation isotherme et $v = \gamma$ correspond à la transformation adiabatique.

Pour le calcul du travail échangé au cours d'une transformation polytropique, il s'agit du même calcul que pour la transformation adiabatique en remplaçant γ par v :

$$W_{12} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{v - 1} = \frac{nR}{v - 1}(T_2 - T_1) = \frac{\gamma - 1}{v - 1}nC_V(T_2 - T_1) \quad (7.23)$$

La chaleur échangée au cours d'une transformation polytropique n'est pas nulle, le premier principe donne :

$$Q_{12} = \Delta U_{12} - W_{12} = nC_V(T_2 - T_1)\left(1 - \frac{\gamma - 1}{\nu - 1}\right) \quad (7.24)$$

On la donne également sous la forme :

$$\frac{Q_{12}}{\Delta U_{12}} = \frac{\nu - \gamma}{\nu - 1} \quad (7.25)$$

7.2 Systèmes ouverts

Pour les systèmes ouverts, il faut tenir compte du travail de transvasement du fluide $d(PV)$. Le travail échangé avec l'extérieur noté W' et appelé travail technique, est donc égal à $dW' = dW + d(PV) = VdP$, d'où :

$$\boxed{W' = \int VdP} \quad (7.26)$$

7.2.1 Expression du travail échangé avec l'extérieur

Pour une transformation isotherme, la loi de transformation s'écrit $PV = Cte$, alors $VdP = -PdV$ et :

$$\boxed{W' = W} \quad (7.27)$$

Pour une transformation isobare, la loi de transformation s'écrit $P = Cte$, alors $VdP = 0$ et :

$$\boxed{W' = 0} \quad (7.28)$$

Pour une transformation isochore, la loi de transformation s'écrit $V = Cte$, alors :

$$\boxed{W' = V(P_2 - P_1)} \quad (7.29)$$

Finalement pour une transformation adiabatique, la loi de transformation s'écrit $PV^\gamma = Cte$, alors $VdP = -\gamma PdV$ et :

$$\boxed{W' = \gamma W} \quad (7.30)$$

Si on applique cela aux gaz parfaits, le premier principe donne, avec $Q = 0$:

$$W' = \Delta H = nC_P\Delta T = mc_P\Delta T \quad (7.31)$$

7.2.2 Applications

7.2.2.1 Les compresseurs

Ce sont des machines du type "système ouvert" qui élèvent la pression du gaz de la pression P_1 à la pression P_2 . Le fonctionnement s'effectue en trois temps (Fig.7.5) :

1. Aspiration ou admission (Fig.7.5a) : la soupape d'admission S_1 est ouverte, celle de l'échappement S_2 est fermée. Le déplacement du piston fait passer le volume de 0 à V_1 à la pression P_1 . Le travail reçu par le gaz s'écrit :

$$W_1 = - \int_0^{V_1} P_1 dV = -P_1 V_1 \quad (7.32)$$

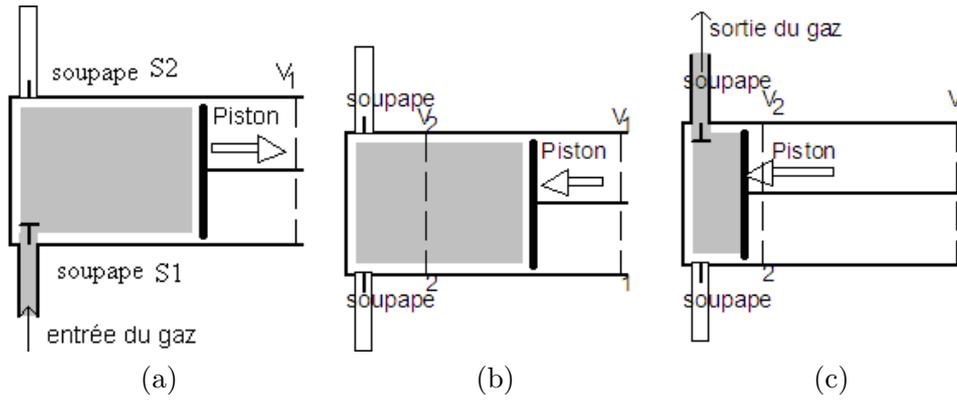


FIGURE 7.5 – Différentes phases pour un compresseur : (a) admission, (b) compression, (c) refoulement.

Ce travail est négatif. La surface correspondante dans le diagramme de Clapeyron est négative (Fig.7.6a).

2. Compression (Fig.7.5b) : les deux soupapes sont fermées. Le piston comprime le gaz de la pression P_1 à la pression P_2 , ce qui fait varier le volume de V_1 à V_2 . Le travail reçu par le gaz s'écrit alors :

$$W_2 = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (7.33)$$

Ce travail est positif. La surface correspondante dans le diagramme de Clapeyron est positive (Fig.7.6b).

La loi suivie au cours de cette compression est du type : $PV^x = Cte$. On distingue par la valeur de x trois types de compresseur :

- le compresseur isotherme ($x = 1$). Le travail est donné par :

$$W_2^{isoth} = nRT \ln(P_2/P_1).$$

- le compresseur adiabatique ($x = \gamma$, $Q = 0$). Le travail s'exprime suivant :

$$W_2^{adiab} = (P_2V_2 - P_1V_1)/(\gamma - 1) = U_2 - U_1.$$

- Le compresseur polytropique ($x = v$, $1 < v < \gamma$). Le travail est alors donné par :

$$W_2^{polytr} = (P_2V_2 - P_1V_1)/(v - 1) = (v - \gamma)(U_2 - U_1)/(v - 1).$$

3. Refoulement (Fig.7.5c) : la soupape S_2 est ouverte alors que S_1 est fermée ; le gaz à la pression P_2 est refoulé vers le réservoir, le déplacement du piston fait décroître le volume de V_2 à 0. Le travail échangé lors du refoulement est :

$$W_3 = - \int_{V_2}^0 P dV = P_2V_2 \quad (7.34)$$

Ce travail est positif (Fig.7.6c).

Faisons le bilan énergétique. Le travail sur un cycle est obtenu par la somme des travaux. Sa valeur dépend de la nature de la compression :

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = P_2V_2 - P_1V_1 + W_2 \quad (7.35)$$

W est la somme du travail de transvasement ($P_2V_2 - P_1V_1$) et du travail de compression (W_2).

Pour le compresseur isotherme $P_2V_2 = P_1V_1$, alors le travail de transvasement est nul et le travail total est donné par :

$$W_{isoth} = W_2^{isoth} = nRT \ln(P_2/P_1) \quad (7.36)$$

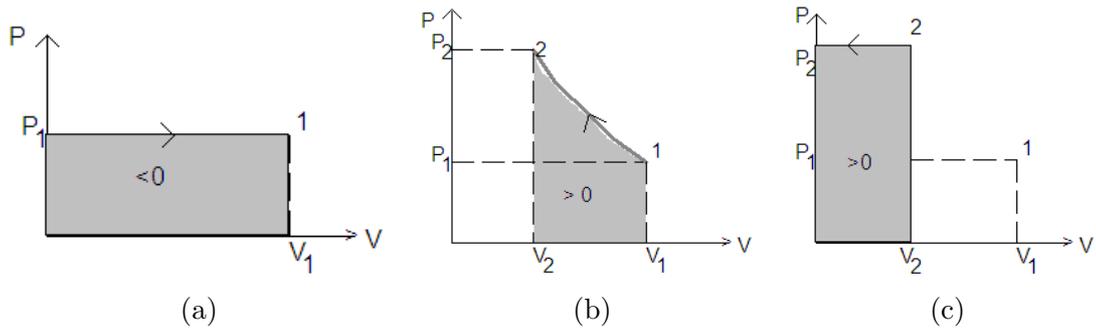


FIGURE 7.6 – Travail représenté dans un diagramme (P, V) lors des trois phases de fonctionnement d'un compresseur : (a) aspiration, (b) compression, (c) refoulement.

Pour le compresseur adiabatique, le travail total ou travail de circulation est donné par :

$$W_{adiab} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}(P_2V_2 - P_1V_1) = nC_P(T_2 - T_1) = H_2 - H_1 \quad (7.37)$$

Pour le compresseur polytropique, le travail total est donné par :

$$W_{polytr} = \frac{v}{v - 1}(P_2V_2 - P_1V_1) \quad (7.38)$$

La compression s'accompagne alors d'un échange de chaleur correspondant à :

$$Q = \Delta H - W' = \frac{v - \gamma}{(v - 1)(\gamma - 1)}(P_2V_2 - P_1V_1) \quad (7.39)$$

Le travail total dans le diagramme de Clapeyron est représenté sur la figure 7.7.

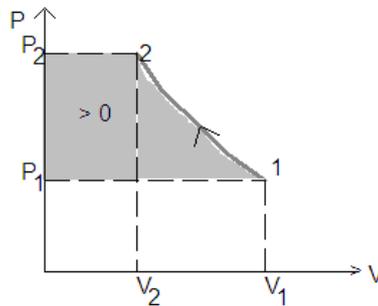


FIGURE 7.7 – Travail total pour un compresseur.

7.2.2.2 Les tuyères

Une tuyère conduit des gaz comprimés et chauds à se détendre. Ces gaz sont issus de la chambre de combustion d'une fusée par exemple (Fig.7.8). Les gaz sont supposés parfaits. L'écriture du premier principe pour une quantité dm de gaz s'écrit (avec u et h l'énergie interne et l'enthalpie massiques) :

$$W + Q = dm[u_2 - u_1 + \frac{1}{2}(v_2^2 - v_1^2) + g(z_2 - z_1)] \quad (7.40)$$

$$W' + Q = dm[h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(v_2^2 - v_1^2) + g(z_2 - z_1)] \quad (7.41)$$

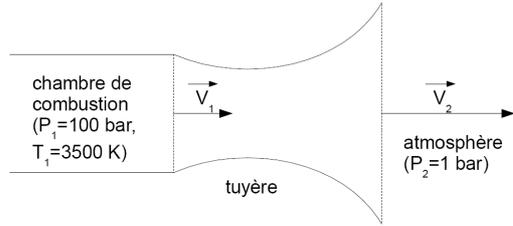


FIGURE 7.8 – Écoulement d'un gaz dans une tuyère.

Le terme $g(z_2 - z_1)$ est négligeable car l'altitude z du centre d'inertie de l'unité de masse est quasiment la même entre les sections 1 et 2. Étant donné la rapidité de la transformation, la compression est considérée comme adiabatique : $Q = 0$. Le travail extérieur W' est nul, puisqu'il n'y a pas de machine similaire au piston. Le premier principe sous forme enthalpique se réduit donc à :

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2}(v_1^2 - v_2^2) \quad (7.42)$$

Si on considère la vitesse d'injection des gaz dans la tuyère comme faible ($v_1 \ll v_2$), alors $v_2^2 = 2(h_1 - h_2) = 2c_p(T_1 - T_2)$. La transformation adiabatique étant supposée réversible, la loi de Laplace donne $T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$. Dans le cas de la tuyère, $P_1/P_2 \simeq 10^2$. On suppose que le propergol utilisé est composé de O_2 et de H_2 . Les gaz brûlés sont de la vapeur d'eau de coefficient $\gamma = 1.3$ avec $c_p = \gamma r / (\gamma - 1)$. On a ainsi :

$$v_2 = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} r T_1 \left(1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\right)} \quad (7.43)$$

L'application numérique donne $v_2 \simeq 3000 \text{ m/s}$.

7.3 Notions de cycle thermodynamique

Un moteur thermique est un dispositif qui convertit la chaleur en travail mécanique. Les moteurs à vapeur, les moteurs à essence et les moteurs diesel en sont des exemples. Les moteurs thermiques fonctionnent selon un cycle de processus répétitif. Dans un tel moteur, un fluide de travail retrouve son état initial à la fin de chaque cycle. Les moteurs à vapeur utilisent l'eau comme fluide, alors que les moteurs à essence et les moteurs diesel utilisent un mélange de carburant et d'air.

7.3.1 Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique idéal car il possède le meilleur rendement faisable pour un travail donné à partir de deux sources de chaleur. Il fut publié par Sadi Carnot en 1824 dans son unique ouvrage *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Le cycle est constitué de quatre processus réversibles (Fig.7.9) :

- une détente isotherme (A-B) : le système part du point A à la température T_1 . Le gaz est soumis à une détente isotherme de A à B tout en restant en contact avec un réservoir chaud à la température T_1 . Durant ce processus, l'énergie interne du gaz parfait, qui dépend uniquement de sa température, ne varie pas. Le gaz absorbe une quantité de chaleur $|Q_1|$ et accomplit un travail W_{AB} .

- une détente adiabatique réversible donc isentropique (B-C). On supprime le réservoir chaud et on isole thermiquement le système du milieu extérieur. Le gaz est soumis à une détente adiabatique ($Q = 0$) de B à C. Il effectue un travail positif W_{BC} , aux dépens de son énergie interne jusqu'à ce que la température tombe à T_2 .
- une compression isotherme (C-D). Le gaz est mis en contact avec un réservoir froid à la température T_2 et il subit une compression isotherme de C à D. Le gaz effectue un travail négatif W_{CD} et cède une quantité égale de chaleur $|Q_2|$ au réservoir froid.
- une compression adiabatique réversible donc isentropique (D-A). Durant cette compression, la température monte jusqu'à T_1 . Le travail adiabatique effectué par le gaz est égal à l'opposé du travail de l'étape de détente adiabatique, c'est-à-dire $W_{DA} = -W_{BC}$, parce que les variations d'énergie interne ont la même valeur absolue.

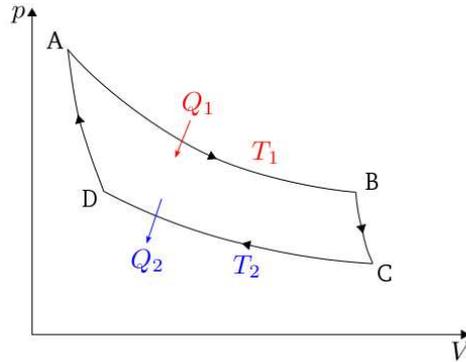


FIGURE 7.9 – Cycle de Carnot.

Le cycle étant fermé, la quantité de matière n est constante et l'énergie interne du gaz ne varie pas. Reprenons transformation par transformation.

Pour la détente isotherme (A-B), on a :

$$\Delta U_{AB} = 0 \Rightarrow Q_{AB}(= Q_1) = -W_{AB} \quad (7.44)$$

$$W_{AB} = -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (7.45)$$

Pour la détente adiabatique réversible (B-C), on a :

$$Q_{BC} = 0 \Rightarrow \Delta U_{BC} = W_{BC} \quad (7.46)$$

$$W_{BC} = \frac{P_C V_C - P_B V_B}{\gamma - 1} \quad (7.47)$$

Pour la compression isotherme (C-D), on a :

$$\Delta U_{CD} = 0 \Rightarrow Q_{CD}(= Q_2) = -W_{CD} \quad (7.48)$$

$$W_{CD} = -nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (7.49)$$

Pour la compression adiabatique (D-A), on a :

$$Q_{DA} = 0 \Rightarrow \Delta U_{DA} = W_{DA} \quad (7.50)$$

$$W_{DA} = \frac{P_A V_A - P_D V_D}{\gamma - 1} \quad (7.51)$$

Le travail du cycle W_{cycle} vaut donc :

$$W_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} \quad (7.52)$$

$$= -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{P_C V_C - P_B V_B}{\gamma - 1} + -nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} + \frac{P_A V_A - P_D V_D}{\gamma - 1} \quad (7.53)$$

Les transformations $A - B$ et $C - D$ étant isothermes, on a, d'après la loi de Boyle-Mariotte : $P_A V_A = P_B V_B$ et $P_C V_C = P_D V_D$. Le travail du cycle se réduit donc à :

$$W_{cycle} = -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (7.54)$$

Le rendement d'un cycle η est par définition le rapport entre le travail net fourni W_{cycle} et la quantité de chaleur absorbée Q_1 , soit :

$$\eta = -\frac{W_{cycle}}{|Q_1|} \quad (7.55)$$

Cela donne pour le cycle de Carnot :

$$\eta_{Carnot} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} \quad (7.56)$$

$$= 1 + \frac{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} \quad (7.57)$$

D'après la loi de Laplace, pour une transformation adiabatique, $TV^{\gamma-1} = Cte$, d'où :

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \quad (7.58)$$

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \quad (7.59)$$

$$\Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (7.60)$$

On obtient l'expression finale pour le cycle de Carnot :

$$\boxed{\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad (7.61)$$

C'est le cycle le plus efficace pour obtenir du travail à partir de deux sources de chaleur de températures constantes (2 thermostats). Le cycle inverse est le moyen le plus efficace de transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude à partir d'une source de travail. L'efficacité des autres cycles et des machines réelles est comparée à celle du cycle de Carnot par le biais du rendement, un nombre sans dimension compris entre 0 (efficacité nulle) et 1 (efficacité parfaite). On voit clairement qu'un rendement de 100% est difficilement atteignable sauf dans le cas théorique où $T_2 = 0$ K.

7.3.2 Cycle d'un moteur de Beau de Rochas

Le cycle de Beau de Rochas ou cycle à quatre temps est un cycle thermodynamique théorique. Son principal intérêt pratique réside dans le fait que les moteurs à combustion interne à allumage commandé (Fig.7.10), généralement des moteurs à essence tels ceux utilisés

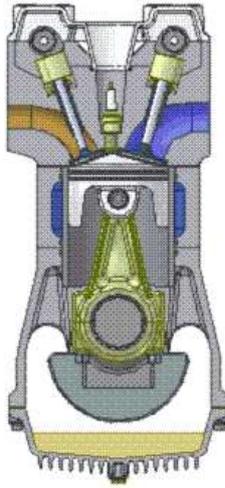


FIGURE 7.10 – Schéma en coupe d'un moteur de type Beau de Rochas.

dans les automobiles, ont un cycle thermodynamique pratique qui peut être représenté de manière approchée par le cycle de Beau de Rochas. Son principe a été défini par Beau de Rochas en 1862 puis mis en oeuvre avec succès par Étienne Lenoir (1883).

Ce cycle est caractérisé par quatre temps :

- admission : le cycle commence à un point mort haut, quand le piston est à son point le plus élevé. Pendant le premier temps, le piston descend (admission), un mélange d'air et de carburant est aspiré dans le cylindre via la soupape d'admission.
- compression : la soupape d'admission se ferme, le piston remonte comprimant le mélange admis. La phase est rapide et comme les échanges de chaleur sont lents, la transformation est adiabatique. On la suppose en général aussi quasi-statique (et donc isentropique).
- combustion-détente : le mélange air-carburant est alors enflammé, habituellement par une bougie d'allumage. L'explosion engendre une augmentation de la pression à volume constant car le piston n'a pas le temps de réagir (cas idéal). La pression des gaz portés à haute température lors de la combustion force le piston à descendre pour le troisième temps (combustion-détente). Ce mouvement est le seul temps moteur (produisant de l'énergie directement utilisable). On l'idéalise par une transformation isentropique (adiabatique réversible).
- échappement : lors du quatrième temps, les gaz brûlés sont évacués du cylindre via la soupape d'échappement. La pression interne retombe instantanément à la pression atmosphérique (donc à volume constant).

On modélise le cycle par des transformations élémentaires (Fig.7.11) :

- L'admission est modélisée par une isobare 0 – 1.
- La compression 1 – 2 est supposée adiabatique.
- La combustion se déroule à volume constant sur 2 – 3,
- la détente 3 – 4 est adiabatique.
- L'ouverture de la soupape est modélisée par l'isochore 4 – 5,
- l'échappement est modélisé par l'isobare 5 – 0.

Reprenons transformation par transformation.

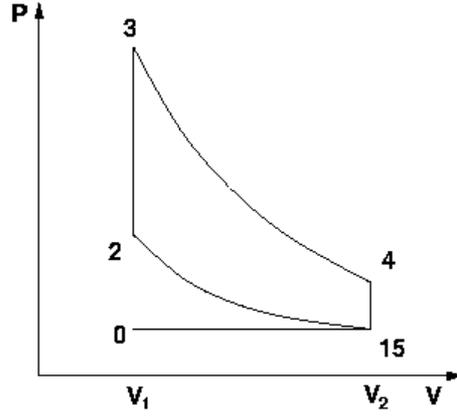


FIGURE 7.11 – Cycle d'un moteur de Beau de Rochas.

Compression adiabatique 1 – 2 :

$$Q_{12} = 0 \quad (7.62)$$

$$\Delta U_{12} = W_{12} = \frac{P_2 V_1 - P_1 V_2}{\gamma - 1} \quad (7.63)$$

Compression isochore 2 – 3 :

$$W_{23} = 0 \quad (7.64)$$

$$\Delta U_{23} = nC_V(T_3 - T_2) = Q_{23} \quad (7.65)$$

Détente adiabatique 3 – 4 :

$$Q_{34} = 0 \quad (7.66)$$

$$\Delta U_{34} = W_{34} = \frac{P_4 V_2 - P_3 V_1}{\gamma - 1} \quad (7.67)$$

Détente isochore 4 – 5 :

$$W_{45} = 0 \quad (7.68)$$

$$\Delta U_{45} = nC_V(T_1 - T_4) = Q_{45} \quad (7.69)$$

On en déduit le travail du cycle :

$$W_{cycle} = \frac{P_2 V_1 - P_1 V_2 + P_4 V_2 - P_3 V_1}{\gamma - 1} \quad (7.70)$$

D'où le rendement du cycle réversible d'un moteur Beau de Rochas (moteur essence théorique), qui est le rapport du travail fourni par le transfert thermique lors de la combustion :

$$\eta_{essence} = -\frac{W_{cycle}}{Q_{23}} = -\frac{P_2 V_1 - P_1 V_2 + P_4 V_2 - P_3 V_1}{(\gamma - 1)nC_V(T_3 - T_2)} \quad (7.71)$$

avec $C_V = R/(\gamma - 1)$. En utilisant la loi des gaz parfaits ($PV = nRT$) en chaque point du cycle, on obtient :

$$\eta_{essence} = -\frac{T_2 - T_1 + T_4 - T_3}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} \quad (7.72)$$

On définit le rapport de compression volumétrique α par :

$$\boxed{\alpha = \frac{V_2}{V_1}} \quad (7.73)$$

Pour les deux transformations adiabatiques, on utilise la loi de Laplace pour exprimer les températures T_1 et T_4 en fonction du taux de compression volumétrique α :

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_1 = T_2 \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma-1} \quad (7.74)$$

$$T_3 V_1^{\gamma-1} = T_4 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_4 = T_3 \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma-1} \quad (7.75)$$

On en déduit le rendement du cycle du moteur Beau de Rochas :

$$\boxed{\eta_{essence} = 1 - \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma-1}} \quad (7.76)$$

On voit que si α augmente, alors $\eta_{essence}$ augmente mais une compression trop forte (V_1 petit) favorise les explosions et il faut ajouter à l'essence un anti-détonant.

Chapitre 8

Le deuxième principe de la thermodynamique ou principe d'évolution

8.1 Transformations réversibles et irréversibles

8.1.1 Insuffisance du premier principe

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

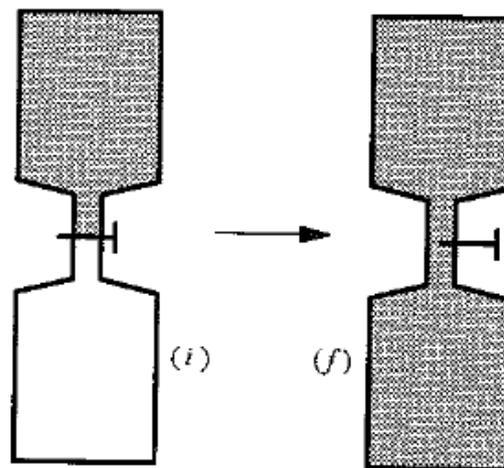


FIGURE 8.1 – Détente adiabatique dans le vide.

Le premier principe de la thermodynamique est insuffisant dans des biens des cas. Il est nécessaire de prendre en compte le sens de l'évolution et les irréversibilités :

- Dans la réalité, la transmission de chaleur entre les corps se fait toujours du corps chaud vers le corps froid. Le premier principe de la thermodynamique n'interdit pas la transformation inverse. La transformation inverse est toutefois possible si on apporte de l'énergie.

- La diffusion de deux gaz conduisant à leur mélange gazeux, se fait dans le sens de l’homogénéisation dans le volume total. Un mélange gazeux ne peut pas naturellement retrouver son état de gaz séparés. De la même façon, un mélange d’eau chaude et d’eau froide donne de l’eau tiède mais l’eau tiède ne peut pas se séparer spontanément en une partie froide et une partie chaude.
- Une balle de tennis lâchée d’une certaine hauteur, après quelques rebonds, va s’immobiliser au sol. Elle ne peut pas spontanément repartir d’une position d’équilibre au sol pour se mettre à rebondir de plus en plus haut et revenir dans la main. Les frottements de l’air sur la balle rendent le phénomène irréversible.
- L’effet Joule en électricité rend les phénomènes irréversibles . . .
- Lors du freinage d’une voiture, la température des freins s’élève. De l’énergie cinétique a été transférée sous forme de chaleur au système de freinage. À l’inverse, il n’est pas possible de prendre de la chaleur aux freins pour faire démarrer la voiture.
- Un gaz passe spontanément d’un récipient à haute pression dans un autre à basse pression, jamais en sens inverse. Si on prend l’exemple d’une détente de Joule-Gay-Lussac (détente adiabatique dans le vide), le gaz finit par occuper tout le volume qui lui est offert (Fig.8.1). Au contraire, on ne voit jamais de transformation au cours de laquelle, partant d’un état initial où le gaz occupe tout le volume, le gaz remonte spontanément vers la partie haute du récipient laissant la partie basse vide. L’énergie interne est constante entre ces deux états et le premier principe ne permet pas de faire la distinction entre les deux évolutions. La transformation de (*f*) vers (*i*) est impossible spontanément . . .

Et on pourrait multiplier les exemples à l’infini. Pour permettre de prévoir dans quel sens se fera l’évolution d’un système thermodynamique, il est donc nécessaire de disposer d’un **principe d’évolution** : c’est le deuxième principe de la thermodynamique.

8.1.2 L’irréversibilité

Une évolution est réversible s’il est possible de passer par les mêmes états intermédiaires dans un sens et dans l’autre de l’évolution.

Les principales causes d’**irréversibilité** sont les suivantes :

- les réactions chimiques,
- les frottements visqueux, les forces non conservatives,
- le contact thermique entre deux objets de températures différentes,
- la diffusion de particules,
- les ondes de choc . . .

Non réversible ne signifie pas qu’il est impossible, une fois l’état final atteint de revenir à l’état initial. Il faut pour que l’évolution soit réversible que le chemin inverse soit plausible. Pour la balle de tennis par exemple, il suffit de se pencher pour ramasser la balle et la ramener à sa position initiale mais cela se fait au prix d’une dépense d’énergie mécanique.

Une condition nécessaire pour que le phénomène soit **réversible** est que l’évolution soit effectuée de manière **quasi-statique**, c’est à dire très lentement.

8.2 Le deuxième principe de la thermodynamique

8.2.1 Nécessité du deuxième principe de la thermodynamique

Le besoin historique d’un deuxième principe de la thermodynamique s’est fait ressentir lors de la conception des moteurs thermiques. En effet, l’air qui nous entoure contient beaucoup d’énergie (énergie cinétique des particules) qui serait largement suffisante pour faire

fonctionner une machine ou permettre le déplacement d'un véhicule par exemples. Or il n'est pas possible de récupérer directement cette énergie, il faut pour cela deux sources (ou deux milieux extérieurs) de températures différentes (par exemple l'air extérieur et le gaz chaud issu de la combustion). C'est le constat qui a amené Lord Kelvin à donner un énoncé du deuxième principe : *Il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique à partir d'une seule source de chaleur.*

Reprenons l'exemple de la balle de tennis. Son mouvement est un mouvement ordonné et l'énergie correspondante se transmet progressivement en énergie cinétique des particules qui est un mouvement désordonné. Plus les particules ont une agitation thermique importante, plus la connaissance de leur état (position et vitesse) est aléatoire, d'où un manque d'information. Un système ne peut spontanément qu'aller vers un état de désordre croissant, c'est à dire que le manque d'information ne peut spontanément qu'augmenter. Le deuxième principe de la thermodynamique consiste à introduire une fonction que l'on appelle **entropie** qui est une mesure de ce désordre ou plutôt une mesure du manque d'information, et qui ne peut qu'augmenter sans intervention extérieure.

8.2.2 Énoncé

Sous sa forme microscopique, le deuxième principe déclare que les systèmes ont tendance à évoluer à partir de configurations très ordonnées et statistiquement improbables vers des configurations désordonnées plus probables. Les systèmes tendent donc vers des états de désordre moléculaire maximum, vers le chaos. Ce deuxième principe est connu en France sous le principe de Carnot. L'entropie est une mesure du niveau de désordre. L'entropie S d'un système est une fonction d'état de ce système qui ne se définit de façon parlante que dans le cadre de la mécanique statistique. Nous allons introduire l'entropie par des considérations de thermodynamique classique.

Sous sa forme macroscopique, pour des raisons de similitude avec le premier principe de la thermodynamique qui est énoncé en fonction d'une fonction d'état extensive et additive, soit l'énergie interne U pour un système fermé, soit l'enthalpie H pour un système ouvert, le deuxième principe est énoncé en fonction d'une fonction d'évolution S nommée entropie du système thermodynamique. Entropie vient du grec $\epsilon\nu\tau\rho\pi\eta$, "cause d'évolution", qu'on peut comparer à l'étymologie du mot énergie qui provient du grec $\epsilon\nu\epsilon\rho\gamma\omicron\zeta$ "cause de travail". L'entropie S s'exprime en J/K . Elle vérifie les identités thermodynamiques suivantes :

$$dU = TdS - PdV \quad (8.1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (8.2)$$

On obtient ainsi :

$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}} \quad (8.3)$$

Cela confirme le fait que l'entropie S est bien une fonction d'état extensive car U, T, P et V le sont. Comme l'énergie interne, l'entropie ne dépend que de l'état du système et non de la manière dont on a atteint cet état. Par convention, l'entropie d'un système ne peut qu'augmenter pour un système isolé et tend donc vers une valeur maximum. Certains prennent la convention inverse et on parle alors de négentropie.

8.2.3 Conséquences du deuxième principe

On considère un système isolé composé de deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 séparés par une paroi adiabatique (Fig.8.2) autorisant des variations de volume $dV_1 = dV = -dV_2$ et d'énergie

$dU_1 = dU = -dU_2$. La position d'équilibre finale sera celle qui maximise S donc celle telle que $dS = 0$:

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \Rightarrow \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{P_1}{T_1}dV_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{P_2}{T_2}dV_2 = 0 \quad (8.4)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)dV = 0 \quad (8.5)$$

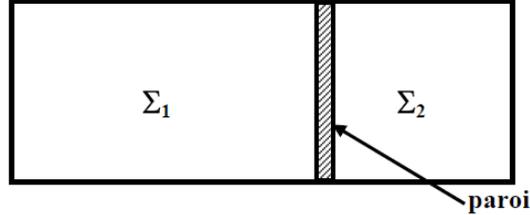


FIGURE 8.2 – Système isolé composé de 2 sous-systèmes.

Il faut donc avoir équilibre thermique :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \Rightarrow T_1 = T_2 \quad (8.6)$$

et équilibre mécanique :

$$\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \Rightarrow P_1 = P_2 \quad (8.7)$$

Si on considère que le nombre de moles n peut varier (comme lors d'une réaction chimique), on est amené à écrire :

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \quad (8.8)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn \quad (8.9)$$

où $\mu = (\partial U / \partial n)_{S,V}$ est le potentiel chimique (en J/mol). Le terme μdn correspond à un apport de matière. On appelle cette quantité le **travail chimique**. Si on autorise le transfert de matière entre les deux sous-systèmes avec $dn_1 = dn = -dn_2$, on peut réécrire dS :

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)dV - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)dn = 0 \quad (8.10)$$

Cela donne la condition d'équilibre chimique :

$$\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2 \quad (8.11)$$

8.2.4 Troisième principe de la thermodynamique

L'entropie est une mesure du degré de désordre dans le système. Une augmentation d'entropie s'interprète donc par une augmentation du désordre. Une augmentation de température T favorisant le désordre, S augmente avec T . Ainsi, *le troisième principe de la thermodynamique dit que l'entropie d'un corps pur cristallisé est nulle à la température absolue nulle* :

$$S(T = 0K) = 0J/K \quad (8.12)$$

Ce troisième principe permet de connaître les entropies de façon absolue.

8.2.5 Échange et création d'entropie

Lorsque le système est isolé et fermé, l'entropie ne peut qu'augmenter. On peut alors se demander ce qui se passe pour un système non isolé. L'entropie peut, elle aussi, s'échanger avec l'extérieur.

Prenons l'exemple de deux masses de températures différentes mises en contact et qui vont voir leur température s'équilibrer. L'entropie de l'ensemble des deux masses a augmenté si l'ensemble est bien isolé de l'extérieur. Le processus ne peut plus se produire en sens inverse de manière spontanée. Pourtant si l'on considère la seule masse chaude, l'agitation thermique ayant diminué, son entropie diminue également. Cela vient du fait qu'une partie de son entropie a été cédée à la masse froide. L'entropie de la masse froide augmente, quant à elle, plus que ne diminue celle de la masse chaude de sorte que l'entropie du système global a augmenté.

Il devient donc nécessaire, pour effectuer des bilans d'entropie de systèmes non isolés, de séparer les deux variations d'entropie : les gains d'entropie dus à l'irréversibilité éventuelle des phénomènes, notés S_{creee} (> 0), et les variations d'entropie dues aux échanges avec l'extérieur, notées S_{ech} (< 0 ou > 0) :

$$\boxed{\Delta S_{syst} = S_{creee} + S_{ech}} \quad (8.13)$$

Dans le cas particulier d'un système isolé, on a : $S_{ech} = 0$, d'où :

$$\Delta S_{syst} = S_{creee} \geq 0 \quad (8.14)$$

De la même façon, pour une évolution réversible non isolée, on a : $S_{creee} = 0$, d'où :

$$\Delta S_{syst} = S_{ech} \quad (8.15)$$

L'inégalité $S_{creee} > 0$ traduit le fait que certaines transformations ne sont pas possibles. Contrairement à l'énergie, *l'entropie ne se conserve pas*.

8.2.6 Exemple d'une conséquence du deuxième principe

Soient deux solides (F) et (C) incompressibles et de températures respectives T_F et T_C avec $T_F < T_C$. L'ensemble (F + C) est isolé et fermé.

L'énergie interne est une fonction d'état extensive d'où : $U_{F+C} = U_F + U_C$. Il en va de même pour l'entropie : $S_{F+C} = S_F + S_C$. De plus, pour (F) et (C) seuls :

$$dU_F = T_F dS_F - P_F dV_F = T_F dS_F \quad (8.16)$$

$$dU_C = T_C dS_C - P_C dV_C = T_C dS_C \quad (8.17)$$

car les volumes de (F) et (C) sont constants. Or pour l'ensemble qui est isolé et fermé, on a :

$$dS_{F+C} = dS_F + dS_C = \frac{dU_F}{T_F} + \frac{dU_C}{T_C} \geq 0 \quad (8.18)$$

$$dU_{F+C} = dU_F + dU_C = 0 \quad (8.19)$$

d'où finalement :

$$dU_F \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right) \geq 0 \quad (8.20)$$

Or $1/T_F \geq 1/T_C$ donc $dU_F \geq 0$, ce qui signifie que le système le plus froid ne peut que recevoir de l'énergie thermique de la part du système le plus chaud.

8.2.7 Inégalité de Clausius

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

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (8.21)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (8.22)$$

Pour une évolution réversible :

$$\delta W_{rev} = -PdV \quad (8.23)$$

$$\delta Q_{rev} = TdS \quad (8.24)$$

Attention, si la transformation est irréversible, il n'y a pas en règle générale, correspondance :

$$\delta W_{irrev} \neq -PdV \quad (8.25)$$

$$\delta Q_{irrev} \neq TdS \quad (8.26)$$

Si l'évolution est irréversible :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{creee} \quad (8.27)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ech}} + \delta S_{creee} \quad (8.28)$$

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

$$\boxed{\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ech}}} \quad (8.29)$$

Le problème est de déterminer T_{ech} qui est la température d'échange. Dans le cas d'un thermostat, T_{ech} est celle du thermostat. Dans le cas d'un contact avec un milieu extérieur qui n'est pas un thermostat, cette température d'échange est la température de contact, c'est à dire une température intermédiaire entre celle du système et celle de l'extérieur. Dans le cas d'une transformation réversible, la température étant en équilibre permanent entre l'extérieur et celle du système, cette température de contact est aussi celle du système.

À partir de la relation (8.27) et de $\delta S_{creee} \geq 0$, on peut écrire :

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T_{ech}} = S_{ech}} \quad (8.30)$$

C'est l'**inégalité de Clausius**.

8.2.8 Entropie d'un gaz parfait

Un gaz parfait subit une évolution d'un état initial (T_i, P_i, V_i) à un état final (T_f, P_f, V_f) . On cherche à déterminer la variation d'entropie ΔS subit par le gaz. La variation d'entropie s'exprime par :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (8.31)$$

$$= \frac{1}{T}C_V dT + \frac{P}{T}dV \quad (8.32)$$

C_V peut être considérée comme une constante, alors que P/T ne l'est pas. D'après la loi des gaz parfaits :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (8.33)$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (8.34)$$

Ce résultat est valable quelque soit la transformation effectuée, qu'elle soit réversible ou non. La variation d'entropie est ici la variation totale, qui ne permet pas de distinguer la partie échangée avec l'extérieur de la partie créée.

On peut calculer dans un premier temps la variation d'entropie ΔS en fonction de la température T et de la pression P :

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP \quad (8.35)$$

$$= \frac{1}{T}C_P dT - \frac{V}{T}dP \quad (8.36)$$

$$= C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (8.37)$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad (8.38)$$

Exemple de calcul de changement d'entropie dans des transformations réversibles :

1 kg d'eau liquide à $0^\circ C$ gèle en libérant 3.33×10^5 J de chaleur. On considère 10 g d'eau liquide à $0^\circ C$. On suppose qu'on lui retire, de façon réversible, de la chaleur jusqu'à ce qu'elle soit entièrement convertie en un cube de glace à la même température. Calculer la variation d'entropie de l'eau lors du changement d'état et la variation d'entropie du milieu ambiant.

Solution : La chaleur cédée par l'eau est : $Q = -mL_f = -3.33 \times 10^5 \times 0.01 = -3.33 \times 10^3$ J. On en déduit $\Delta S_{eau} = Q/T = -3.33 \times 10^3 / 273 = -12.2$ J/K.

L'entropie a diminué pendant cette transformation. En effet, quand l'eau liquide se solidifie, c'est à dire qu'elle passe d'une phase liquide désordonnée à une phase solide ordonnée, son désordre microscopique diminue donc son entropie diminue.

Le processus étant ici réversible, $\Delta S_{total} = 0$ d'où $\Delta S_{ambiant} = -\Delta S_{eau} = 12.2$ J/K. L'entropie du milieu ambiant a augmenté.

8.2.9 Évolutions isentropiques d'un gaz parfait : la loi de Laplace

Une évolution **isentropique** est une évolution qui garde l'entropie constante. Une évolution peut être isentropique par exemple s'il n'y a pas d'échange thermique (évolution adiabatique) et que l'évolution est réversible (donc quasi-statique). On repart de :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (8.39)$$

$$= nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (8.40)$$

L'entropie reste constante : $dS = 0$. D'où :

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \quad (8.41)$$

$$\Rightarrow \ln T = \ln(V)^{R/C_V} + Cte \quad (8.42)$$

$$\Rightarrow \ln(TV^{R/C_V}) = Cte \quad (8.43)$$

Or $C_V = R/(\gamma - 1)$. On en déduit une des **lois de Laplace** :

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = Cte} \quad (8.44)$$

À l'aide de la loi des gaz parfaits $PV = nRT$, on en déduit les deux autres lois de Laplace :

$$\boxed{PV^\gamma = Cte} \quad (8.45)$$

$$\boxed{T^\gamma P^{1-\gamma} = Cte} \quad (8.46)$$

La suite au deuxième semestre...

Bibliographie

- Y.A. Çengel, M.A. Boles & M. Lacroix, *Thermodynamique, une approche pragmatique*, Chenelière McGraw-Hill, Montréal, 2008.
- J.N. Foussard, *Thermodynamique : Bases et explications, Cours et exercices corrigés*, Dunod, 2005.
- H. Lumbroso, *Thermodynamique, Problèmes résolus*, Ediscience, 1987.
- S. Olivier & H. Gié, *Thermodynamique Première Année*, Lavoisier, 1995.
- J.L. Queyrel & J. Mesplède, *Précis de physique. Cours, exercices résolus de thermodynamique*, Bréal éditeur, 1990.
- P. Roux & J.R. Seigne, *Thermodynamique - 1ère année classes préparatoires scientifiques, Cours et exercices corrigés*, Ellipses, Paris, 1998.
- L. Schuffenecker, J.N. Jaubert & R. Solimando, *Formalisme et principes de la thermodynamique*, Techniques de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales, Ref. AF4040, 1999.
- R. Suardet, *Thermodynamique physique de la matière*, Ed. J.B. Baillièrre, Lavoisier, Paris, 1985.

- Université Numérique Ingénierie et Technologie (UNIT) : <http://www.unit.eu/>
- R. Clérac, C. Coulon, P. Goyer, S. Le Boiteux & C. Rivenc, *Cours et travaux dirigés de thermodynamique*, Univ. de Bordeaux I, 2003 :
<http://plrostand.free.fr/HSE/HSE1/Thermodynamique/Thermodynamique.pdf>
- Rémy Duperray : <http://remy.duperray.free.fr/page25/page6/page6.html>
- Bernard Lemoult : <http://breeze.ensm-douai.fr/p20525345/>
- Jean-louis Deiss : <http://www-ipst.u-strasbg.fr/cours/thermodynamique/>
- Christophe Haouy : <http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/Physique/PHYS/Bts-Main/thermo1.htm>
- Jean-Philippe Quadri : <http://psi-unautreterregard.over-blog.com/article-28988768.html>
- Claude Saint-Blanquet : www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/blanquet/thermo2005/th2004dex
- Alexandre Watzky : <http://www.univ-paris12.fr/www/labos/lmp/watzky/C/ThF/>

Annexe A

Programme Pédagogique National du DUT Génie Thermique et Énergie

Voici le contenu du cours de thermodynamique au semestre 1 (UE1.1) du DUT GTE tel que le préconise le Programme Pédagogique National (PPN). En gras, sont indiquées les notions qui ne sont pas traitées dans ce cours par manque de temps.

Intentions pédagogiques et compétences recherchées : cet enseignement doit assurer la présentation des différents états de la matière et des phénomènes thermodynamiques. Il conviendra d'insister, tout au long de son déroulement, sur la notion primordiale de bilans massiques et énergétiques. On précisera aussi que la complexité des phénomènes réels impose, pour permettre des approches rapides et, de plus, facilement compréhensibles au débutant, de définir des schématisations qui conduisent à des calculs simples, mais qui entraînent des approximations qui peuvent être fortes (notions de fluides incompressibles, de gaz parfaits, de transformations réversibles, de phénomènes adiabatiques . . .), et que ce n'est qu'ensuite que l'on utilise des représentations plus conformes à la réalité. Les TP permettront d'illustrer les différentes configurations, de donner des ordres de grandeur, de faire comprendre les effets, d'acquérir des méthodes de mesure. Ils pourront être groupés avec des TP d'autres disciplines du même semestre.

L'étudiant devra être capable de : faire un bilan énergétique, de calculer une quantité de travail ou de chaleur pour les transformations de base, d'appliquer le premier principe, et de déterminer les fonctions d'état (énergie interne, enthalpie).

Contenu du PPN (cours : 18h, TD : 28h, TP : 28h)

- Différents états de la matière, caractéristiques principales des différents états,
- Aspect microscopique (notions),
- Système thermodynamique : ouvert, fermé, isolé,
- État d'équilibre et variables d'état : intensives, extensives, indépendantes,
- Fonctions d'état et grandeurs de parcours ou d'échange,
- Équations d'état : définition, exemples,
- Coefficients thermo-élastiques,
- Principe zéro de la thermodynamique et concept de température,
- Échelles de températures : à deux points fixes, à un point fixe, échelles légales, EIT90,
- Principales méthodes thermométriques (l'étude critique des capteurs de température est réalisée en travaux pratiques de transfert de chaleur),

- **Normes françaises. Notations et appellations normalisées,**
- Transformations : ouverte, fermée, quasi-statique, réversible, irréversible, iso-x, mono-x,
- Énergie interne et énergie totale d'un système,
- Concepts de travail et de chaleur,
- Travail des forces de pression : transformation élémentaire, finie, monobare,
- Premier principe pour un système fermé : bilans énergétiques,
- Fonction enthalpie : définition, étude de quelques transformations particulières, détente de Joule-Kelvin,
- Technique utile ; bilan énergétique ; cas des régimes stationnaires,
- Chaleur échangée lors d'une transformation réversible,
- Processus des transferts thermiques (notions très succinctes),
- Chaleur sensible : capacités thermiques ; chaleur latente de changement d'état,
- Coefficients calorimétriques d'un fluide : définitions, relations entre les coefficients,
- Principales méthodes calorimétriques,
- Quelques résultats sur les capacités thermiques et les chaleurs latentes,
- Gaz parfaits : équation d'état, relation de Mayer,
- Lois de Joule,
- Énergie interne et enthalpie d'un gaz parfait,
- Transformations isobare, isochore, isotherme, adiabatique et polytropique d'un gaz parfait,
- Mélanges de gaz parfaits,
- Deuxième principe : nécessité d'un principe d'évolution,
- Construction de la fonction entropie d'un gaz parfait et étude de transformations particulières,
- Généralisation à un système quelconque : énoncé du deuxième principe, conséquences pour un système isolé, calcul des variations d'entropie.
- **Étude des cycles monothermes et dithermes,**
- Inégalité de Clausius,
- **Machines dithermes : diagramme de Raveau, rendement thermique maximum, théorème de Carnot, cycles de Stirling et d'Ericson.**

Annexe B

Unités, notations et constantes thermodynamiques

Multiple	Préfixe	Notation
10^{12}	téra	<i>T</i>
10^9	giga	<i>G</i>
10^6	méga	<i>M</i>
10^3	kilo	<i>k</i>
10^2	hecto	<i>h</i>
10^1	déca	<i>da</i>
10^{-1}	déci	<i>d</i>
10^{-2}	centi	<i>c</i>
10^{-3}	milli	<i>m</i>
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	<i>n</i>
10^{-12}	pico	<i>p</i>

TABLE B.1 – Préfixes courants dans le système international d’unités.

Le Système International (SI) a été adopté à l’occasion de la 11^e Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) en 1960. Il comprend sept unités de base dont le Candela pour l’intensité lumineuse, l’Ampère pour le courant électrique et les cinq unités suivantes :

- L’unité de base de longueur est le mètre qui est défini comme la distance que parcourt la lumière dans le vide en $1/299792458$ seconde.
- L’unité de base de masse depuis 1889 est le kilogramme qui est défini comme la masse d’un cylindre en platine iridié (90% platine, 10% iridium) de 39 mm de haut et de 39 mm de diamètre.
- L’unité de temps est la seconde qui est définie comme la durée de 9132631770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l’état fondamental de l’atome de césium 133.
- L’unité de base de température thermodynamique est le Kelvin qui est la fraction $1/273.16$ de la température thermodynamique du point triple de l’eau.
- L’unité de quantité de matière est la mole qui est la quantité de matière d’un système contenant autant d’entités élémentaires qu’il y a d’atomes dans 0.012 kg de carbone 12.

Grandeur	Unité	Notation
Longueur	mètre	m
Masse	kilogramme	kg
Temps	seconde	s
Température	Kelvin	K
Quantité de matière	mole	mol

TABLE B.2 – Unités de base du système international, unités S.I.

grandeur physique	symbole	unité SI
capacité thermique isobare massique	c_p	$J/K/kg$
capacité thermique isobare molaire	C_p	$J/K/mol$
capacité thermique isochore massique	c_V	$J/K/kg$
capacité thermique isochore molaire	C_V	$J/K/mol$
énergie interne	U	J
énergie interne massique	u	J/kg
énergie interne molaire	u_m	J/mol
enthalpie	H	J
enthalpie massique	h	J/kg
enthalpie molaire	h_m	J/mol
entropie	S	J/K
entropie massique	s	$J/K/kg$
entropie molaire	s_m	$J/K/mol$
masse volumique	ρ	kg/m^3
pression	P	Pa
quantité de matière	n	mol
rapport des capacités thermiques	γ	-
température (absolue)	T	K
température	θ	$^{\circ}C$
transfert thermique (chaleur)	Q	J
travail	W	J
volume	V	m^3

TABLE B.3 – Notations utilisées dans le cours.

constante	symbole	valeur
constante de Boltzmann	k	$1.38 \times 10^{-23} J/K$
constante des gaz parfaits	R	$8.314 J/K/mol$
constante réduite des gaz parfaits	r	$287.06 J/K/kg$ (air)
masse molaire moyenne de l'air	M	$29 \times 10^{-3} kg/mol$
nombre d'Avogadro	N_A	$6.0225 \times 10^{23} mol^{-1}$

TABLE B.4 – Constantes fondamentales.

Annexe C

Formulaire de thermodynamique

nombre d'Avogadro : $N_A = 6.0225 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

constante des gaz parfaits : $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol.K})$

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

Fraction molaire du gaz i : $y_i = \frac{n_i}{n}$

Fraction massique du gaz i : $x_i = \frac{m_i}{m}$

Pression partielle du gaz i : $P_i = y_i P$

Dilatation linéaire : $\Delta L = \lambda L \Delta T$ avec λ en K^{-1} .

Dilatation surfacique : $\Delta S = \sigma S \Delta T$ avec σ en K^{-1} .

Dilatation volumique : $\Delta V = \kappa V \Delta T$ avec κ en K^{-1} .

Équation différentielle de la statique des fluides : $dP = -\rho g dz$.

1 calorie équivaut à 4.185 Joules et 1 wattheure à 3600 Joules.

Coefficient $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

Gaz monoatomique : $C_V = \frac{3}{2}R$, $C_p = \frac{5}{2}R$

Gaz diatomique : $C_V = \frac{5}{2}R$, $C_p = \frac{7}{2}R$

Gaz triatomique : $C_V = \frac{7}{2}R$, $C_p = \frac{9}{2}R$

relation de Mayer : $C_p - C_V = R$.

Formule de Clapeyron : $L = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT}$, où v_1 et v_2 sont les volumes spécifiques des phases 1 et 2.

Lors d'un changement d'état à T constante, la quantité de chaleur fournie est $Q = mL$ avec L la chaleur latente du changement d'état.

$U_{12} = nC_v(T_2 - T_1)$ et $H_{12} = nC_p(T_2 - T_1)$.

Premier principe pour un système fermé : $dU + dE_c + dE_p = dW + dQ$

Enthalpie : $H = U + PV$

Travail $dW = -PdV$, travail technique $dW' = VdP$, travail de transvasement $dW_t = d(PV)$.

Premier principe pour un système ouvert : $dH + dE_c + dE_p = dW' + dQ$

$PV^\gamma = Cte$ pour une transformation polytropicque

Loi de Laplace : $PV^\gamma = Cte$ pour une transformation adiabatique

La partie sur les énergies cinétique de translation, rotation et vibration n'est pas au programme. Les valeurs des masses molaires des gaz seront données dans l'énoncé. Pour le reste, je vous laisse le soin d'apprendre et de comprendre le cours.