
I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque
Département Génie Thermique et énergie

COURS DE THERMODYNAMIQUE

1 er semestre

Olivier PERROT
2010-2011

Avertissement :

Ce cours de thermodynamique, est destiné aux étudiants de 1^{re} année d'enseignement supérieur. Les trois premiers chapitres introduisent les définitions utilisées en calorimétrie. Les chapitres suivants développent les deux premiers principes de la thermodynamique pour les systèmes fermés. Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie. En particulier, je me suis largement inspiré du polycopié du professeur R. Houdart, ainsi que des nombreux documents accessibles en ligne.

Bibliographie :

1. G. BRUHAT, Thermodynamique, Edition Masson
2. J.P.LONCHAMP, Thermodynamique et introduction à la physique statistique, Edition Eyrolles
3. J.M.SMITH et H.C. VAN HESS, Introduction to chemical engineering thermodynamics, Edition Mc Graw-Hill
4. J.C. SISSI, Principes de thermodynamique, Edition Mc Graw-Hill
5. R. VICHNIEVSKY, Thermodynamique appliquée aux machines, Edition Masson
6. C. LHUILLIER, J. ROUS, Introduction à la thermodynamique, Edition Dunod
7. F. REIF, Physique statistique, Edition Armand Colin
8. H. GUENOCHÉ, C. SEDES, Thermodynamique appliquée, Edition Masson
9. H.LUMBROSO, Thermodynamique , 100 exercices et problèmes résolus, Edition Mc Graw-Hill
10. J.L. QUEYREL, J. MESPLEDE, Précis de physique, thermodynamique, cours et exercices résolus, Edition Réal
11. A. MOUSSA, P. PONSONNET, Exercices de thermodynamique, Edition André Desvigne

Table des matières

1	Thermométrie	9
1.1	Notion de température	9
1.2	Phénomènes accompagnant la variation de température : . . .	9
1.3	Choix de la grandeur physique évaluant la température : . . .	10
1.4	Notion d'équilibre thermique	11
1.5	Échelles thermométriques linéaires	11
1.5.1	Échelle Celsius, approche historique	11
1.5.2	Échelle de Fahrenheit	12
1.5.3	Échelle absolue	12
1.6	Autres thermomètres à dilatation de liquide	13
1.7	Thermomètre presque idéal	13
1.8	Notion de gaz parfait : définition	14
1.9	Équation d'un gaz parfait pour n moles :	14
1.10	Autres thermomètres	15
1.11	Thermistances	15
1.12	Thermocouples : Effet Seebeck	15
1.13	Applications industrielles	16
1.14	Pyromètres optiques	16
2	Dilatation des solides, des liquides et des gaz	17
2.1	Dilatation des solides	17
2.2	Coefficient de dilatation linéaire	19
2.3	Dilatation cubique	20
2.4	Relation entre le coefficient de dilatation cubique k et le coefficient de dilatation linéaire λ	21
2.5	Variation de la masse volumique	22
2.6	Dilatation des liquides	23
2.7	Coefficient de dilatation absolue	24
2.8	Coefficient de dilatation apparente d'un liquide	24
2.9	Dilatation de l'eau	25
2.10	Dilatation des gaz	26

2.11 Dilatation à pression constante	26
2.12 Dilatation à volume constant	27
3 Quantité de chaleur	29
3.1 La quantité de chaleur : grandeur mesurable	29
3.2 Unités de quantités de chaleur	30
3.3 Équivalence travail - chaleur	30
3.4 Principes fondamentaux de la calorimétrie	31
3.5 Chaleur massique	31
3.6 Chaleur massique des solides	32
3.7 Influence de la température	32
3.8 Chaleur massique des liquides	32
3.9 Chaleur massique d'un gaz	33
3.10 Gaz parfaits	35
3.11 Gaz réels	36
3.12 Chaleur latente de changement d'état	36
3.13 Capacité calorifique	37
4 Notions générales sur la thermodynamique	38
4.1 Rappel chronologique	38
4.2 Principes de la thermodynamique classique :	39
4.3 Définitions :	39
4.4 Propriétés des parois d'un système	40
4.5 Variables thermodynamiques	40
4.6 Variables indépendantes	41
4.7 Etat d'équilibre	41
4.8 Transformations ou processus thermodynamiques	41
4.9 Classification des transformations	41
4.10 Transformation ouverte réversible	43
4.11 Notion de pression : définition	43
4.12 Travail des forces de pression	45
4.13 Calcul du travail élémentaire des forces de pression	45
4.14 Diagramme de Clapeyron	46
4.15 Transformation isotherme	47
4.16 Transformation isobare	48
4.17 Transformation isochore	49
4.18 Transformation adiabatique	50
5 Le premier principe de thermodynamique	52
5.1 Systèmes fermés	52
5.2 Principe de l'état initial et de l'état final	54

5.3	Énergie interne : définition	55
5.4	Applications du premier principe	55
5.5	Fonction enthalpie	56
6	Propriétés énergétiques de gaz parfaits	58
6.1	Lois fondamentales des gaz parfaits	58
6.2	Lois de Gay-Lussac et Charles	59
6.3	Équation des gaz parfaits	60
6.4	Volume molaire normal d'un gaz parfait	61
6.5	Densité d'un gaz par rapport à un autre	61
6.6	Expérience caractérisant les gaz parfaits	62
6.7	Expression de la variation d'énergie interne pour une transfor- mation quelconque	63
6.8	Expression de la variation d'enthalpie pour une transformation quelconque	63
6.9	Relation de Robert Mayer	65
6.10	Bilan des grandeurs énergétiques pour les différentes transfor- mations	65
6.11	Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique	68
6.12	Transformations polytropiques	69
6.13	Calcul de la quantité de chaleur échangée dans le cas d'une transformation polytropique	69
6.14	Mélange de gaz parfaits	70
6.15	Equation d'état d'un mélange de gaz parfaits	71
7	Le second principe	73
7.1	Énoncés du second principe	73
7.2	Cycle monotherme réversible	74
7.3	Cycle monotherme irréversible	75
7.4	Cycle ditherme	75
7.5	Bilan des échanges de chaleur	76
7.6	Classification des machines thermiques	78
7.7	Expression des rendements	82
7.8	Théorème de Carnot	83
7.9	Inégalité de Clausius	84
7.10	Expression mathématique du deuxième principe	85
7.11	Expression mathématique du deuxième principe : conclusion	88
7.12	Diagramme entropique	88
7.13	Exemples de calcul de la variation d'entropie	90
7.14	Calcul de la variation d'entropie d'un système avec source	92
7.15	Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V)	94

7.16 Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (P, T) , (P, V)	95
7.17 Calcul de la variation d'entropie totale appliquée au cycle de Carnot	96
8 Propriétés des corps purs	99
8.1 Surface d'état :	99
8.2 Pression de vapeur saturante	101
8.3 Caractéristiques du point critique	101
8.4 Approximation algébrique de la pression de vapeur saturante en fonction de la température	102
8.5 Chaleur latente de vaporisation : L_V	102
8.6 Formule de Rankine	105
8.7 Retards à la vaporisation et à la liquéfaction	106
8.8 Définition de l'état d'un mélange	107
8.9 Chauffage à volume constant : tubes de Natterer	108
8.10 Entropie d'une vapeur saturée	109
8.11 Détente adiabatique d'une vapeur saturée ou surchauffée	109

Table des figures

1.1	Dilatation d'un liquide	10
2.1	Dilatation linéaire	17
2.2	Dilatation linéaire	18
2.3	Dilatation linéaire	19
2.4	Volume massique de l'eau de 0 à 100 °C	26
2.5	Volume massique de l'eau de 0 à 10 °C	27
3.1	Dilatation linéaire	30
3.2	Chaleur massique du cuivre en fonction de la température	33
3.3	Échauffement d'un gaz à volume variable	34
3.4	Échauffement d'un gaz à volume variable	34
4.1	Transformation ouverte	42
4.2	Transformation fermée	42
4.3	Transformation irréversible	43
4.4	Transformation réversible	44
5.1	Principe de l'état initial et de l'état final	54
6.1	Dilatation isochore et isobare des gaz parfaits	59
6.2	relation entre α et β	60
6.3	Expérience de Joule - Gay-Lussac (1845)	62
7.1	Cycle de Carnot	76
7.2	Principe de l'état initial et de l'état final	86
7.3	Transformation non cyclique irréversible	87
7.4	Diagramme entropique	89
7.5	Cycle de Carnot : diagramme entropique	89
7.6	<i>log</i> du barycentre et barycentre des <i>log</i>	92

Chapitre 1

Thermométrie

1.1 Notion de température

La notion de température trouve son origine dans la sensation de chaud ou froid que nous ressentons lorsque nous touchons un objet. Pour évaluer une température, nous ferons appel aux phénomènes physiques qui accompagnent les variations de température. Cette sensation ne suffit pas pour définir précisément la température : une même eau tiède nous paraît froide ou chaude suivant que nous avons préalablement plongé notre main dans de l'eau plus chaude ou plus froide. De même, un objet métallique plongé dans une glacière produit au contact une impression de froid plus vive qu'un morceau de bois placé dans la même glacière.

1.2 Phénomènes accompagnant la variation de température :

Il existe de nombreux phénomènes physiques résultants de la variation de la température.

- **Exemple 1** : fil métallique que l'on chauffe : sa température s'élève. Nous constatons que ses propriétés varient :
 - le fil se dilate et sa longueur augmente ;
 - la résistance électrique varie ;
 - le rayonnement émis par le fil augmente.
- **Exemple 2** : Considérons maintenant une ampoule de verre surmontée d'une tige graduée et contenant du liquide. Plongeons cette ampoule dans l'eau bouillante. La température de l'ampoule s'élève et le niveau du liquide monte dans l'ampoule. Nous pouvons repérer la hauteur du

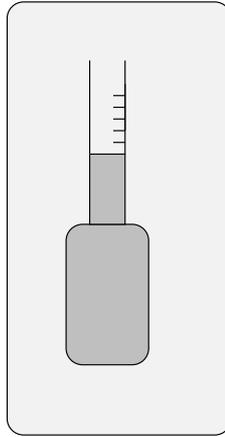


FIGURE 1.1 – Dilatation d'un liquide

liquide, et étudier les variations de la température de l'ampoule.

L'étude d'une grandeur physique convenablement choisie pourra nous renseigner sur les variations de température.

1.3 Choix de la grandeur physique évaluant la température :

Pour évaluer la température d'un corps il suffit de la rattacher à un phénomène mesurable et continu, lié aux variations de température du corps. Le phénomène choisi ne permettra une bonne détermination que s'il est continu et mesurable.

De plus, pour éviter toute indétermination, il faudra qu'à chaque valeur de la grandeur mesurée corresponde une seule température et réciproquement. Pour satisfaire ces conditions, nous imposons que la relation qui lie la température t à la grandeur G soit une relation linéaire c'est-à-dire de la forme :

$$g = at + b \quad (1.1)$$

La grandeur G constitue une échelle arbitraire.

La variation de la longueur d'un solide ou d'un liquide en fonction de la température étant en première approximation linéaire, nous pouvons associer les variations de cette grandeur à la mesure de la température.

Cette variation de longueur ne dépend que de la nature du solide considéré et de la variation de température :

$$l - l_0 = \lambda l_0 (T - T_0) \quad (1.2)$$

avec :

- λ coefficient de dilatation linéaire
- l_0 longueur à la température T_0
- l longueur à la température T

1.4 Notion d'équilibre thermique

L'expérience de l'ampoule de mercure montre que nous pouvons associer la hauteur de la colonne de mercure dans la tige à la température de l'ampoule. Celle-ci peut donc faire usage de thermomètre. Mais il ne suffit pas de mesurer la température de l'ampoule, c'est-à-dire du thermomètre. Nous souhaitons repérer, avec l'échelle arbitraire que nous avons choisie, la température d'un corps quelconque, soit comparer la température du corps avec celle du thermomètre.

Lorsque l'on met en contact thermique deux corps, l'équilibre s'établit :

- la température des deux corps devient identique
- il n'y a plus de transfert de chaleur entre les deux corps.

Si l'un de ces corps constitue le thermomètre, la température du corps est égale à la température du thermomètre.

1.5 Échelles thermométriques linéaires

Nous avons choisi d'imposer une relation linéaire entre la température t et la grandeur G . La représentation de la fonction $g = f(t)$ est donc une droite, qui peut être définie par deux points, appelés points fixes.

1.5.1 Échelle Celsius, approche historique

Historiquement l'échelle Celsius précède toute autre échelle de température. L'unité « °C » a été ultérieurement redéfinie à partir de l'échelle Kelvin. Physiquement nous cherchons à définir des points fixes qui ne dépendent pas du thermomètre utilisé. Ces points doivent correspondre à des températures faciles à reproduire.

On convient de repérer par :

- "0" la température d'un mélange eau-glace sous une pression de 1atm .

- "100" la température de l'eau en ébullition sous une pression de de 1atm .

L'unité de mesure est le $^{\circ}\text{C}$ degré celsius¹.

Remarque :

La température de la glace fondante est une température comme toutes les autres, ce n'est pas une température nulle.

1.5.2 Échelle de Fahrenheit

Cette échelle, créée en 1717, est très répandue aux Pays-bas, en Allemagne, en Grande-Bretagne et aux Etats-Unis bien qu'elle soit progressivement délaissée.

On convient de repérer par :

- "32 $^{\circ}\text{F}$ " la température d'un mélange eau-glace sous une pression de 1atm .
- "212 $^{\circ}\text{F}$ " la température de l'eau en ébullition sous une pression de de 1atm .

Remarque : en 1717 les points fixes choisis étaient respectivement : solidification de l'eau salée, température d'un homme bien portant.

1.5.3 Échelle absolue

Les deux échelles précédentes permettent de classer par ordre la température de différents matériaux mais ne permettent pas d'expliquer l'évolution de grandeurs macroscopiques telles que la pression ou le volume d'un gaz en fonction de la température.

Définition de l'échelle absolue, ou thermodynamique

L'échelle absolue permet de rendre compte du comportement de la matière à la fois au niveau microscopique (vitesse , énergie des atomes ou molécules...) et au niveau macroscopique (pression , volume.....)

Points fixes :

1. C'est lors de la 9e Conférence générale des poids et mesures (CGPM), en 1948, que le Système international trancha entre les trois termes $\overset{\circ}{\text{G}}$ degré centigrade $\overset{\circ}{\text{g}}$, $\overset{\circ}{\text{G}}$ degré centésimal $\overset{\circ}{\text{g}}$, et $\overset{\circ}{\text{C}}$ degré Celsius $\overset{\circ}{\text{c}}$ en faveur de ce dernier. Le degré centésimal désigne aussi un angle plan égal au 1/400e d'un cercle (Dictionnaire de l'Académie Française, 8e édition, 1932-1935).

Le degré Celsius est la seule unité métrique dont le nom comporte une majuscule. Les préfixes lui sont appliqués normalement ; on peut donc, par exemple, parler de $\overset{\circ}{\text{G}}$ millidegré Celsius (symbole mC) $\overset{\circ}{\text{c}}$

- $T = 0 \text{ } ^\circ K$ ($-273,15 \text{ } ^\circ C$) : **agitation minimale des atomes**
- $T = 273,16 \text{ } K$ ($0,01 \text{ } ^\circ C$) **Point triple de l'eau : coexistence de trois phases : liquide, solide et vapeur** ($P = 612 \text{ } Pa$).

On aboutit alors à la définition suivante :

Le Kelvin est la fraction $1/273,16$ de la température thermodynamique du point triple de l'eau.

Graduation de l'échelle :

L'unité de température de l'échelle absolue a été déterminée de telle façon qu'un écart de température, soit mesuré par le même nombre avec l'échelle absolue et avec l'échelle celsius. On a donc $1 \text{ } ^\circ C = 1 \text{ } ^\circ K$ et $T = t + 273,15$.

$$\begin{aligned} T &= t + 273,15 \\ &= \text{ } ^\circ C + 273,15 \end{aligned} \tag{1.3}$$

1.6 Autres thermomètres à dilatation de liquide

Pour des raisons d'économie ou encore pour mesurer des températures inférieures à $-38 \text{ } ^\circ C$, on utilise des thermomètres constitués comme les précédents mais avec un autre liquide.

- Alcool coloré (jusqu'à $-80 \text{ } ^\circ C$)
- Toluène (jusqu'à $-90 \text{ } ^\circ C$)
- Pentane (jusqu'à $-200 \text{ } ^\circ C$)

1.7 Thermomètre presque idéal

Le thermomètre le plus employé est certainement le thermomètre à mercure. Ce thermomètre serait idéal si l'enveloppe contenant le mercure ne se dilatait pas. En effet la dilatation de l'enveloppe (le verre se dilate 7 fois moins que le mercure) contenant le mercure génère une erreur sur la variation de la hauteur du mercure dans la tige graduée. On dit que l'on observe la *dilatation apparente* du mercure.

De plus, si l'on élève la température du thermomètre de $0 \text{ } ^\circ C$ à $100 \text{ } ^\circ C$, puis l'on fait revenir cette température à $0 \text{ } ^\circ C$, le mercure revient au-dessous de la division dont il est parti, la dilatation de l'enveloppe présentant un

phénomène d'hystérésis. Si l'on maintient le thermomètre à $0^\circ C$ le niveau du mercure finit par reprendre son niveau initial. Le déplacement du zéro peut atteindre ou même dépasser $1^\circ C$ pour les thermomètres en verre ordinaire.

Thermomètre à gaz

Une mesure précise de la température peut être effectuée à l'aide d'un thermomètre à gaz. Le gaz doit également être enfermé dans une enveloppe solide; mais comme la dilatation d'un gaz est 100 à 150 fois supérieure à celle des solides, il est facile de rendre négligeable les erreurs provenant de la dilatation de l'enveloppe. L'expérience montre que les gaz difficilement liquéfiable (hydrogène, azote, hélium...) suivent la même loi de dilatation, indépendante de la pression : La loi de Mariotte. Ces gaz sont nommés *gaz parfaits*.

Remarque :

Dans le cas d'un thermomètre à gaz, la grandeur que l'on mesure est la pression d'une masse constante d'un gaz parfait maintenue à volume constant (thermomètre à hydrogène). **La température définie par ce thermomètre ne dépendra pas du gaz considéré, si le gaz est "parfait"** ce qui n'est pas le cas pour un thermomètre à liquide. Néanmoins, ce thermomètre est peu commode d'utilisation, aussi utilise-t-on des thermomètres plus maniables (dilatation d'un liquide comme le mercure, l'alcool,...).

1.8 Notion de gaz parfait : définition

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. On peut, par exemple, les considérer comme très éloignées les unes des autres, c'est à dire qu'un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro.

1.9 Équation d'un gaz parfait pour n moles :

Equation d'un gaz parfait pour n moles :

$$PV = nRT \quad (1.4)$$

P : pression en Pa

V : volume en m^3

n : nombre de moles

R : constante des gaz parfaits $R = 8,32 J K^{-1} mole^{-1}$

T : température en $^\circ K$

1.10 Autres thermomètres

1. Thermomètre à variation de couleur :

Certaines substances changent de couleur à des températures déterminées ; on les présente souvent sous forme de crayons avec les lesquels on enduit des surfaces solides, ce qui permet d'évaluer approximativement des températures jusque vers $200^\circ C$. Les métallurgistes savent aussi apprécier de façon grossière la température à laquelle on chauffe des aciers, grâce à la teinte que le métal a pris de manière irréversible.

2. Thermomètre à résistance électrique

Il est basé sur les variations de la résistance électrique avec la température.

Pour les conducteurs la résistance augmente avec la température.

Ces thermomètres sont utilisés pour des températures telles que :

$$-182.96 \leq t^\circ C \leq 630.50$$

Le métal qui donne les résultats les plus fidèles est le platine.

La mesure d'une résistance se fait souvent à l'aide d'un pont de Wheatstone, dont le schéma est :

Lorsque le pont est équilibré on a : $R_1 R_3 = R_2(t) R_4$

1.11 Thermistances

On utilise également pour la mesure des températures les thermistances (mélange agglomérés d'oxydes et de sels métalliques semi-conducteurs). **Leur résistance décroît très rapidement quand la température augmente. On les appelle CTN (coefficient de température négatif).**

Exemples de thermistances :

- ferrite (Fe_3O_4)
- d'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$)
- titanate de zinc (Zn_2TiO_4)

1.12 Thermocouples : Effet Seebeck

Historique :

L'effet thermoélectrique fut découvert par **Seebeck** en 1821 mais c'est **Becquerel** qui eut l'idée d'utiliser cette propriété pour mesurer les températures et **Le Chatelier** en 1905 qui mit au point le couple thermoélectrique platine-rodhié 10 % - platine encore très utilisé aujourd'hui.

Principe :

Lorsque deux métaux différents (*a*) et (*b*) sont réunis selon le schéma ci-dessous et que les jonctions J_1 et J_2 sont à des températures différentes θ_1 et θ_2 **il existe entre les points X et Y une différence de potentiel qui ne dépend que de la nature des fils et de la différence de température entre les jonctions.**

Remarque :

La mesure de la force électromotrice développée par un tel circuit constitue un moyen indirect, mais particulièrement précis pour déterminer la température d'une jonction de ce circuit à condition de connaître la température de l'autre jonction. Une des jonctions sera donc maintenue à une température de référence (par exemple $0^\circ C$), l'autre servant de capteur. Ce circuit a reçu le nom de thermocouple.

1.13 Applications industrielles

D'un point de vue industriel, on utilise principalement :

- le couple **fer - constantan** de $-200^\circ C$ à $700^\circ C$
- le couple **chromel - alumel** de $-200^\circ C$ à $+1200^\circ C$.

Chromel : (Ni 90%, Cr 10%)

Alumel (Ni 94%, Mn 3%, Al 2%, Si 1%)

Constantan : 54 % Cu, 45 % Ni, 1 % Mn

1.14 Pyromètres optiques

Pour les températures élevées (au dessus de $200^\circ C$), les mesures avec les appareils précédents manquent de fidélité. Il n'en est pas de même avec les mesures de rayonnement émis par les corps. La pyrométrie optique repose sur les lois qui relient la température des corps avec le rayonnement thermique qu'ils émettent ou qu'ils absorbent.

Tous les corps noirs à la même température absolue T , émettent le même rayonnement. Cette propriété permet donc de déterminer la température d'un corps par comparaison du rayonnement émis avec un rayonnement connu.

Chapitre 2

Dilatation des solides, des liquides et des gaz

La plupart des matériaux se dilatent quand la température augmente. Cette dilatation génère une augmentation du volume. C'est précisément cette propriété, qui est utilisée dans la construction de la plupart des thermomètres.

2.1 Dilatation des solides

Dilatation linéaire

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

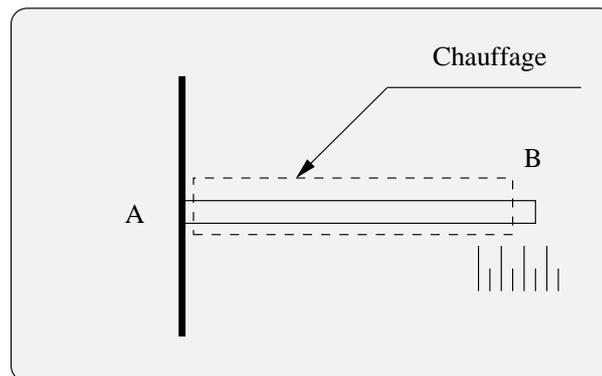


FIGURE 2.1 – Dilatation linéaire

L'extrémité A est fixe tandis que l'extrémité B est libre

Expérience 1

température	longueur
t_0	l_0
$t_0 + \Delta t$	$l_0 + \Delta l_0$
$t_0 + 2 \Delta t$	$l_0 + 2 \Delta l_0$

Cette expérience montre que l'allongement est proportionnel à l'élévation de la température.

Expérience 1

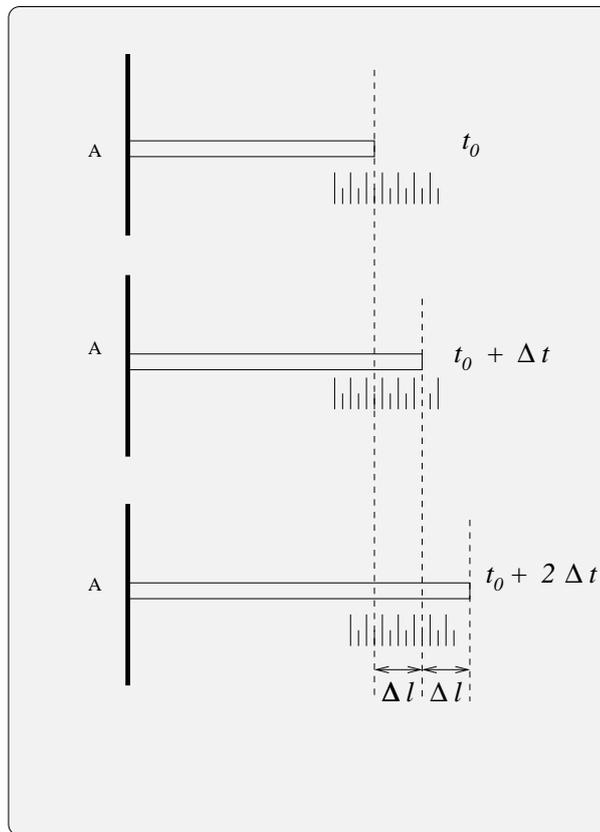


FIGURE 2.2 – Dilatation linéaire

Expérience 2

t_0	l_0	$2l_0$
$t_0 + \Delta t$	$l_0 + \Delta l_0$	$l_0 + 2 \Delta l_0$

Cette expérience montre que l'allongement est proportionnel la longueur de la barre.

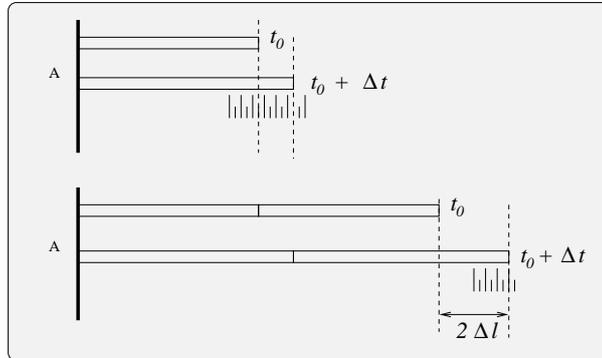


FIGURE 2.3 – Dilatation linéaire

2.2 Coefficient de dilatation linéaire

La dilatation linéaire $l - l_0$ d'un matériau entre les températures t_0 et $t_0 + \Delta t$ est proportionnelle à sa longueur initiale l_0 et à l'élévation de température Δt :

$$l - l_0 = \lambda l_0 \Delta t \quad (2.1)$$

λ : coefficient de dilatation linéaire

On peut également écrire :

$$l = l_0(1 + \lambda \Delta t) \quad (2.2)$$

La quantité $1 + \lambda \Delta t$ s'appelle binôme de dilatation linéaire.

Coefficients de dilatation de quelques corps :

Corps	λ ⁽¹⁾ $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	Corps	λ ⁽¹⁾ $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Aluminium	22,38	Laiton ⁽²⁾	18,5
Cuivre	16,70	Invar ⁽³⁾	1
Fer	11,70	Verre ordinaire	7
Plomb	27,26	Verre pyrex	3
Tantale	6,46	Quartz	0,55
Tungstène	4,28	Porcelaine	3
zinc	35,40		

⁽¹⁾ coefficient de dilatation moyen entre les températures $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ et $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

⁽²⁾ Laiton : alliage comprenant 65 % de cuivre et 35 % de zinc.

⁽³⁾ Invar : acier au nickel contenant 35 % de nickel.

Remarques :

1. Pour les alliages, le coefficient de dilatation linéaire dépend de la composition de celui-ci. En particulier, pour les alliages de fer et de nickel, il varie de façon remarquable. Dans le cas de l'invar (acier au nickel) cette courbe présente un minimum très marqué pour 35,6 % de nickel.
2. Les corps anisotropes n'ayant pas les mêmes propriétés dans toutes les directions, ont également des coefficients de dilatation linéaires variables suivant les directions. Par exemple, le bois : parallèlement aux fibres $\lambda = 3$ à 610^{-6} , tandis que perpendiculairement aux fibres $\lambda = 30$ à 6010^{-6} .

2.3 Dilatation cubique

Expérience : dilatation d'une sphère

On considère une sphère de cuivre pouvant passer exactement à travers un anneau de cuivre.

- Si on chauffe la sphère, elle ne passe plus à travers l'anneau. Son volume a augmenté. Le volume de la sphère a donc augmenté dans toutes les dimensions.

- Si on chauffe simultanément la sphère et l’anneau, le passage de la sphère s’effectue comme à froid.

La dilatation en volume d’un solide s’appelle dilatation cubique.

L’augmentation de volume $V - V_0$ d’un solide porté de la température t_0 (volume V_0) à la température t (volume V) est proportionnelle au volume initial V_0 et à l’élévation de température $\Delta t = t - t_0$.

$$V = V_0(1 + k\Delta t) = V_0(1 + k(t - t_0)) \quad (2.3)$$

2.4 Relation entre le coefficient de dilatation cubique k et le coefficient de dilatation linéaire λ

Considérons un parallélépipède de volume $a_0 b_0 c_0$ d’un corps isotrope (le coefficient λ est le même dans toutes les directions).

Élevons la température de ce corps de Δt , la longueur de chaque arête devient respectivement :

$$\begin{aligned} a_0 &\longrightarrow a_0(1 + \lambda\Delta t) \\ b_0 &\longrightarrow b_0(1 + \lambda\Delta t) \\ c_0 &\longrightarrow c_0(1 + \lambda\Delta t) \end{aligned}$$

Relation entre k et λ

Le volume final vaut donc :

$$\begin{aligned} V &= a_0 b_0 c_0 (1 + \lambda \Delta t)^3 \\ &= V_0 (1 + k \Delta t) \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned} (1 + k \Delta t) &= (1 + \lambda \Delta t)^3 \\ &= (1 + 3\lambda \Delta t + 3(\lambda \Delta t)^2 + (\lambda \Delta t)^3) \end{aligned}$$

Cas d'une faible variation de température :

Pour une faible variation de la température $\lambda \Delta t \ll 10^{-3}$ et donc en conséquence $(\lambda \Delta t)^2 \ll 10^{-6}$ et $(\lambda \Delta t)^3 \ll 10^{-9}$ et l'on pourra dans ces conditions négliger $(\lambda \Delta t)^2$ et $(\lambda \Delta t)^3$ devant $(\lambda \Delta t)$

Pour une faible variation de la température on aura donc :

$$k = 3\lambda \quad (2.4)$$

2.5 Variation de la masse volumique

Considérons un corps quelconque :

A t_0 : masse m , volume V_0 , masse volumique ρ_0 .

A t : masse m , volume V , masse volumique ρ

Seule la masse est invariable avec la température

$$\text{à } t_0 \quad \rho_0 = \frac{m}{V_0}$$

$$\text{à } t \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_0(1 + k(t - t_0))}$$

Il vient donc :

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + k(t - t_0)} \quad (2.5)$$

Conséquences de la dilatation des solides

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

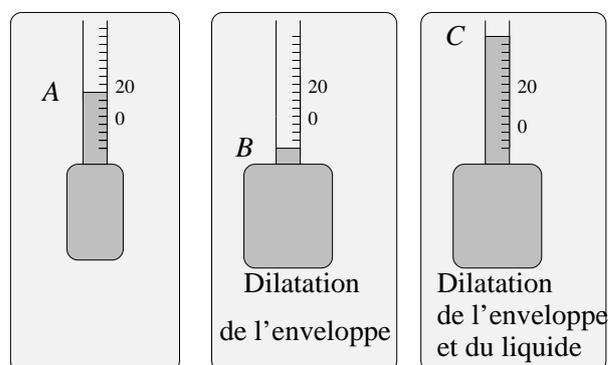
Inversement, en procédant à chaud au cerclage des roues, au rivetage, on assure une bien meilleure adhérence.

Pour réaliser des soudures verre métal dont l'adhérence ne doit pas être détruite par des variations de températures, il faut que les deux corps aient des coefficients de dilatation assez voisin. C'est le cas du verre ordinaire et du platine ou du verre pyrex et du tungstène.

2.6 Dilatation des liquides

Dilatation apparente et dilatation absolue

On considère un ballon surmonté d'un tube de verre de faible diamètre. L'eau emplit le ballon et atteint un niveau A dans le tube. Plongeons le ballon dans l'eau très chaude, le niveau du liquide baisse jusqu'en B et remonte ensuite en C au dessus du niveau A.



Remarques :

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

Dilatation apparente, dilatation absolue : définition

La différence entre la dilatation du liquide et celle du ballon s'appelle la *dilatation apparente*.

La variation réelle de volume du liquide, qui ne tient pas compte de la variation de volume de l'enveloppe s'appelle *la dilatation absolue*.

2.7 Coefficient de dilatation absolue

L'augmentation du volume réel d'un liquide entre les températures t_0 et t est proportionnelle au volume initial V_0 et à l'élévation de température $t - t_0$.

$$V = V_0(1 + a\Delta t) = V_0(1 + a(t - t_0)) \quad (2.6)$$

a est le coefficient de dilatation absolue du liquide

$(1 + at)$ est le binôme de dilatation absolue du liquide.

Corps	a $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Corps	a ⁽¹⁾ $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Mercure	1,82	Sulfate de C	11,4
Glycérine	5,0	Benzène	11,8
Alcool	11,0	Chloroforme	11,0
Éther	16,0	Acétone	14,3

⁽¹⁾ coefficient de dilatation moyen entre les températures $t = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ et

2.8 Coefficient de dilatation apparente d'un liquide

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

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

Les trois variations sont liées par :

$$\begin{aligned} \Delta V_{liq}^{app} &= \Delta V_{liq}^{réelle} - \Delta V_{env} \\ V_0 a' \Delta t &= V_0 a \Delta t - V_0 k \Delta t \end{aligned}$$

et de leurs

$$a' = a - k \quad (2.7)$$

2.9 Dilatation de l'eau

L'étude de la dilatation de l'eau en fonction de la température montre que *l'eau se dilate de façon anormale* : son volume passe par un minimum au voisinage de 4 °C où elle présente un maximum de densité¹

Volume massique de l'eau en fonction de la température

t [°C]	0	2	4	6
V/m [$cm^3 \cdot kg^{-1}$]	1000,16	1000,06	1000,03	1000,06

10	20	40	60	80	100
1000,30	1001,80	1007,85	1017,08	1029,02	1043,16

Le minimum : $1,000027g \cdot cm^{-3}$ pour $t = 3,96$ °C

1. La structure précise de l'eau à l'état liquide reste hypothétique. De nombreuses représentations ont été proposées, qui rendent compte plus ou moins bien des différentes propriétés physiques de l'eau, notamment de la masse volumique et de la viscosité et de leurs variations en fonction de la température et de la pression. Le plus simple et peut-être le plus efficace de ces modèles admet que les molécules d'eau sont rassemblées par amas ou grappes (clusters) flottant au milieu des molécules d'eau isolées. Ces grappes rassemblant par des liaisons hydrogènes un nombre variable de molécules d'eau auraient une structure mouvante, se brisant et se reformant perpétuellement. L'existence de liaison hydrogène explique notamment que le point de fusion de l'eau et son point d'ébullition soient beaucoup plus élevés que ceux de composés identiques (H_2S , H_2Se , H_2Te)...La superposition de l'effet de tassement dû à la rupture des liaisons hydrogènes et de l'effet de dilatation thermique expliquerait l'existence du maximum de masse volumique de l'eau à 4 °C. Extrait de « L'eau dans tous ses états ». Gérard Copin-Montégut.

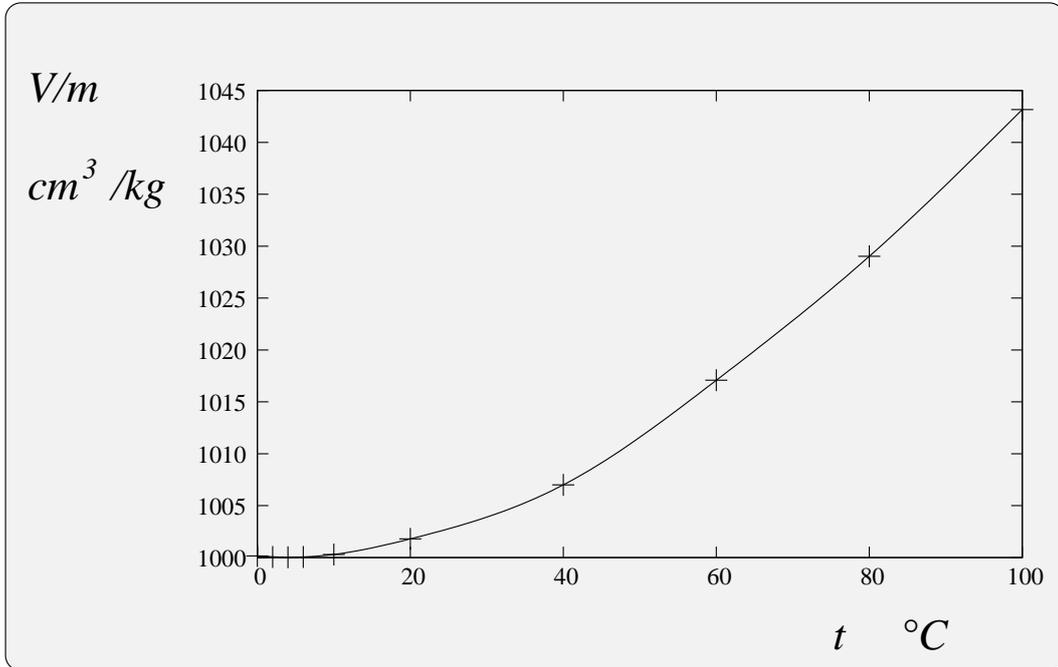


FIGURE 2.4 – Volume massique de l'eau de 0 à 100 $^\circ\text{C}$

2.10 Dilatation des gaz

Étude qualitative.

Les dilatations des solides et des liquides ont été implicitement supposées produites par une élévation de température à pression constante. Pour les gaz une variation du volume entraîne nécessairement une variation de la pression et de la température.

Pour les gaz, on distingue les variations :

- à pression constante
- à volume constant

2.11 Dilatation à pression constante

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

L'augmentation de volume $V - V_0$ d'un gaz porté de la température t_0 (volume V_0) à la température t (volume V) est proportionnelle au volume initial V_0 et à l'élévation de température $\Delta t = t - t_0$.

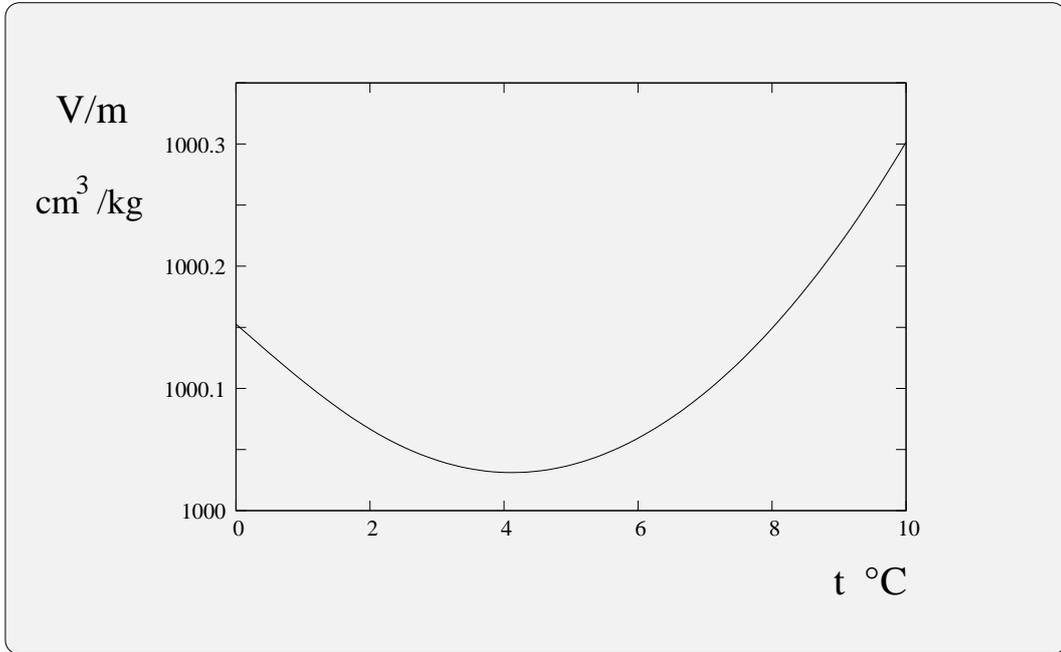


FIGURE 2.5 – Volume massique de l'eau de 0 à 10 °C

$$V = V_0(1 + \alpha\Delta t) = V_0(1 + \alpha(t - t_0)) \quad (2.8)$$

Remarques :

- Si $t_0 = 0^\circ\text{C}$ et si le gaz est un gaz parfait alors :

$$\alpha = \alpha_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273}$$

- La définition de la dilatation d'un gaz à pression constante est similaire à la définition de la dilatation cubique d'un solide, en remplaçant k par α .

2.12 Dilatation à volume constant

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

L'augmentation de pression $P - P_0$ d'un gaz porté de la température t_0 (pression P_0) à la température t (pression P) est proportionnelle à la pression initiale P_0 et à l'élévation de température $\Delta t = t - t_0$.

$$P = P_0(1 + \beta\Delta t) = P_0(1 + \beta(t - t_0)) \quad (2.9)$$

Remarques :

- Si $t_0 = 0^\circ\text{C}$ et si le gaz est un gaz parfait alors :

$$\beta = \beta_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273}$$

- La définition de la dilatation d'un gaz à volume constant est similaire à la définition de la dilatation cubique d'un solide, en remplaçant k par β .

Tableau récapitulatif

Solide	linéaire	$l - l_0 = \lambda l_0 \Delta t$
	cubique	$V - V_0 = k V_0 \Delta t$
Liquide		$V - V_0 = a V_0 \Delta t$
Gaz	$P = C^{te}$	$V - V_0 = \alpha V_0 \Delta t$
	$V = C^{te}$	$P - P_0 = \beta P_0 \Delta t$

Chapitre 3

Quantité de chaleur

Effet de la chaleur.

Quand on place un récipient à proximité d'une source de chaleur la température de l'eau s'élève. On dit que la source de chaleur a fourni de la chaleur à l'eau. Inversement, quand elle se refroidit, elle perd de la chaleur.

Chauffons maintenant un récipient contenant un mélange d'eau et de glace. *La température reste invariable tant que toute la glace n'est pas fondue.* La source de chaleur a fourni de la chaleur qui a provoqué un changement d'état : la fusion de la glace.

Nous distinguons deux effets de la chaleur :

- élévation de la température sans changement d'état physique
- changement d'état sans élévation de température

Les notions de chaleur et de température sont donc distinctes.

3.1 La quantité de chaleur : grandeur mesurable

Chauffons un litre d'eau avec une source de chaleur uniforme et étudions les variations de température. On constate que la température s'élève régulièrement. Donc : La quantité de chaleur absorbée par l'eau est donc proportionnelle à l'élévation de température.

Remplaçons le litre d'eau par deux litres d'eau, on constate que pour provoquer la même élévation de sa température il faut fournir deux fois plus de chaleur.

La quantité de chaleur échangée par l'eau pour s'échauffer de t à $t + \Delta t$ est proportionnelle à la masse de cette eau.

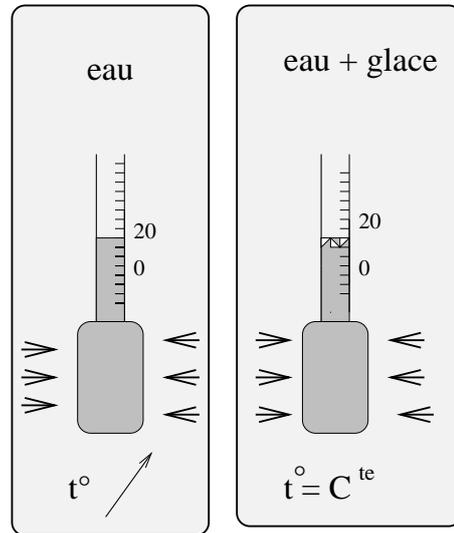


FIGURE 3.1 – Dilatation linéaire

3.2 Unités de quantités de chaleur

L'unité usuelle de quantité de chaleur est la calorie (abréviation : cal) dont la définition est :

La calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de $14,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $15,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous la pression atmosphérique normale, la température d'un gramme d'eau.

Unités multiples :

- la kilocalorie (10^3 cal)
- la thermie (10^6 cal)

3.3 Équivalence travail - chaleur

Les machines thermiques assurent la transformation de la chaleur en énergie mécanique. On peut donc considérer la chaleur comme une forme d'énergie et **exprimer chaleur et énergie mécanique dans la même unité, c'est à dire en Joule**. L'équivalence travail chaleur s'exprime par la loi :

$$W = JQ \quad J = 4,1855 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} \quad (3.1)$$

1 *cal* équivaut à 4,1855 *J*
 1 *kcal* équivaut à 4,1855 *kJ*
 1 *th* équivaut à 4,1855 *MJ*

3.4 Principes fondamentaux de la calorimétrie

Principe des échanges de chaleur.

Lorsqu'il y a échange de chaleur entre deux corps, la quantité de chaleur gagnée par l'un est égale à la quantité de chaleur cédée par l'autre.

Remarque :

Il faut que les échanges de chaleur ne soient accompagnés d'aucun travail.

Principe des transformations inverses.

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à un corps pour le faire passer d'un état initial 1 à un état final 2 est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état 2 à l'état 1.

Exemple :

L'eau qui s'échauffe de 10 °C à 40 °C absorbe une quantité de chaleur égale à celle qu'elle restitue quand elle se refroidit de 40 °C à 10 °C.

3.5 Chaleur massique

Soit Q la quantité de chaleur qu'il faut fournir à la masse m d'une substance pour élever sa température de t_1 à t_2 sans changement d'état.

On appelle **chaleur massique moyenne de la substance, entre t_1 et t_2 la grandeur :**

$$c_{moy} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{(t_2 - t_1)} \quad (3.2)$$

Unités

δQ : quantité de chaleur en *cal* ou en *J*
 m : masse du corps en *kg*
 c_{moy} : chaleur massique moyenne
cal · *kg*⁻¹ · *K*⁻¹ ou en *J* · *kg*⁻¹ · *K*⁻¹
 $(t_2 - t_1)$: différence de température en °C ou en °K

3.6 Chaleur massique des solides

Dans le cas des solides, on considère que les chaleurs massiques ne varient pas en fonction de la pression.

$$c = c_P = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dt} \quad (3.3)$$

Remarque : Influence de la nature des corps

La chaleur massique des solides dépend de la nature du corps. Le tableau suivant donne les chaleurs massiques de quelques corps dans les conditions normales de température et de pression : $P = 1 \text{ atm.}$ et $t = 0^\circ \text{ C.}$

Corps	c [kcal . kg ⁻¹ . K ⁻¹]	Corps	c [kcal . kg ⁻¹ . K ⁻¹]
Eau	1	Cuivre	0,095
Glace	0,5	Fer	0,0113
Diamant	0,147	Plomb	0,031
Graphite	0,202	Argent	0,056
Mercure	0,033	Platine	0,032

3.7 Influence de la température

En général la chaleur massique d'un solide est une fonction croissante de la température. Aux basses températures, la chaleur massique des solides tend vers 0. Aux hautes températures la chaleur massique ne subit que de faibles variations. Dans un domaine de température qui dépend du corps considéré la chaleur massique croit rapidement (fig 3.2).

3.8 Chaleur massique des liquides

Comme pour les solides, on considère que les chaleurs massiques des liquides ne varient pas en fonction de la pression.

Remarque :

Les chaleurs massiques des liquides sont inférieures à celle de l'eau, et pour la plupart des liquides organiques elle est de l'ordre de $0,5 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Chaleur massique de quelques liquides, $P = 1 \text{ atm}$ et $t = 0^\circ \text{ C}$

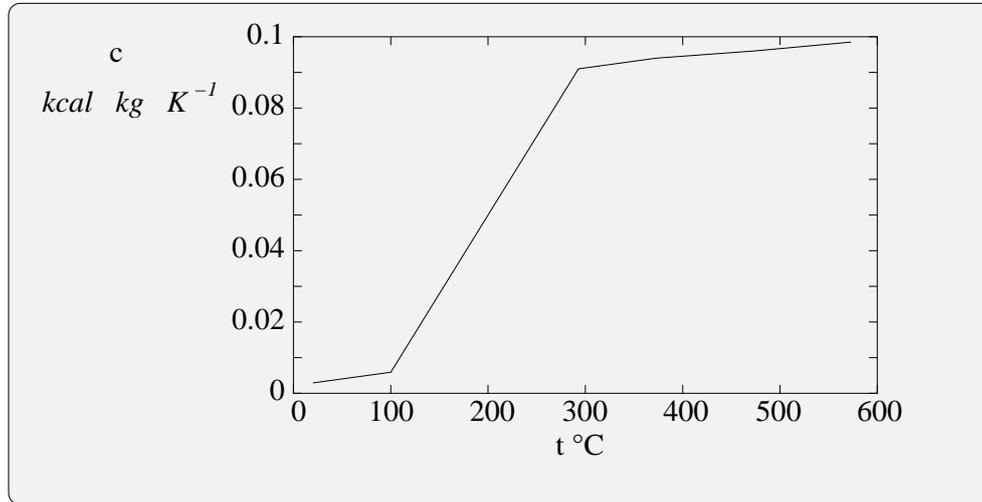


FIGURE 3.2 – Chaleur massique du cuivre en fonction de la température

Corps	c [kcal . kg ⁻¹ . K ⁻¹]	Corps	c [kcal . kg ⁻¹ . K ⁻¹]
Eau	1	Benzène	0,419
Acide acétique	0,485	Mercure	0,033
Alcool éthylique	0,581	Chloroforme	0,228
Graphite	0,202	Argent	0,056
Mercure	0,033	Platine	0,032

3.9 Chaleur massique d'un gaz

Quand on chauffe un gaz, il peut subir une variation de volume et produire un travail extérieur. Ce travail retire au gaz une quantité d'énergie susceptible d'accroître son échauffement.

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à une masse m de gaz pour élever sa température de t_1 à t_2 est fonction de la manière dont s'effectue l'échauffement.

Bilan thermique élémentaire

Pour obtenir la même variation de température, il faut fournir plus de chaleur lorsque le volume varie.

Remarque :

Si Q est fonction des conditions l'échauffement : il en est donc de même pour la chaleur massique c :

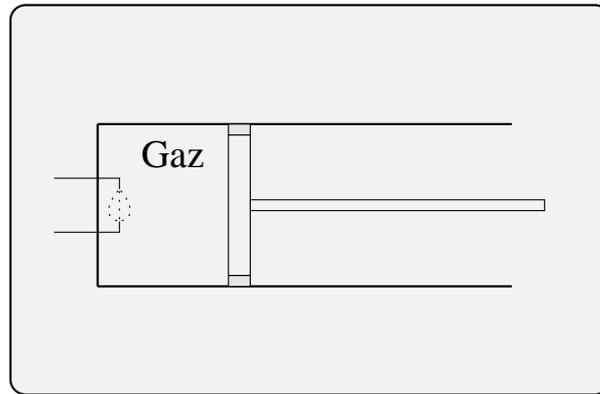


FIGURE 3.3 – Échauffement d'un gaz à volume variable

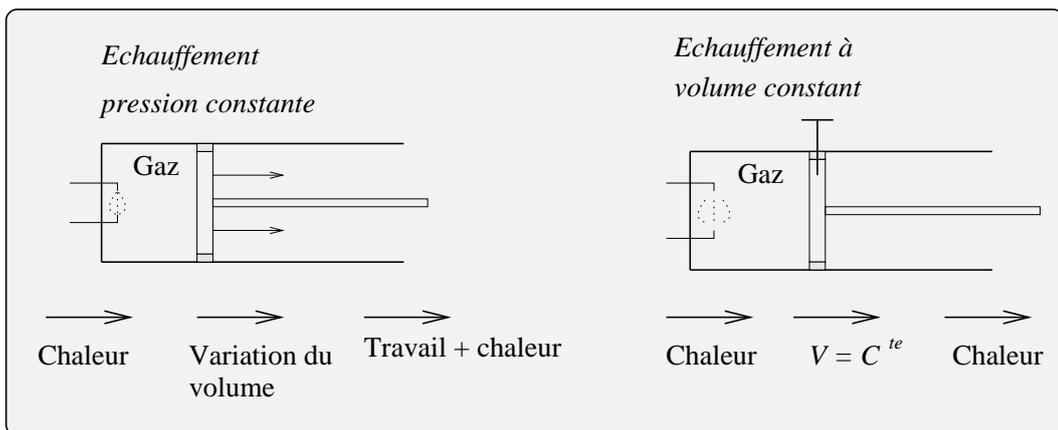


FIGURE 3.4 – Échauffement d'un gaz à volume variable

- Si échauffement à pression constante $\rightarrow Q_P, c_P$
- Si échauffement à volume constant $\rightarrow Q_V, c_V$

c_P chaleur massique à pression constante

c_V chaleur massique à volume constant

On appelle chaleur massique d'un gaz à pression constante :

$$c_P = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_P}{\delta t} \quad (3.4)$$

avec dQ_P quantité de chaleur nécessaire pour élever à pression constante la température de gaz de t à $t + dt$

Chaleur massique d'un gaz à volume constante

On appelle chaleur massique d'un gaz à volume constant :

$$c_V = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_V}{\delta t} \quad (3.5)$$

avec δQ_V quantité de chaleur nécessaire pour élever à volume constante la température de gaz de t à $t + dt$

3.10 Gaz parfaits

Dans le cas des gaz parfaits, les chaleurs massiques c_P et c_V sont indépendantes de la température.

On démontre que :

1. gaz parfait monoatomique	$c_P = 5 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $c_V = 3 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
gaz parfait diatomique	$c_P = 7 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $c_V = 5 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
gaz parfait triatomique	$c_P = 9 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $c_V = 7 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2. $c_P - c_V = R$ avec R : constante des gaz parfaits :
 $R = 8,32 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

3.11 Gaz réels

Pour la plupart des gaz réels les chaleurs massiques c_P et c_V varient avec la température. On peut alors représenter les variations des chaleurs massiques sous la forme d'un polynôme du type :

$$c_P = a + bT + cT^2 + \dots$$

3.12 Chaleur latente de changement d'état

Lorsqu'il y a *changement d'état* physique des corps purs (solide \rightarrow liquide,...), il n'y a pas l'effet habituel de variation de la température, malgré l'échange de chaleur.

Définition :

On appelle **chaleur latente de changement d'état** d'une substance, la quantité de chaleur L nécessaire pour effectuer, à température constante, le changement d'état de l'unité de masse du corps, la pression restant constante et égale à la pression d'équilibre entre les deux états.

$$Q = m L \quad [L] = J \cdot kg^{-1}$$

Chaleur latente de quelques corps :

Corps	L_{fusion} $kcal \cdot kg^{-1}$	$L_{vaporisation}$ $kcal \cdot kg^{-1}$
Eau	79,7	539
Aluminium	95	2575
Argent	25	557
Cuivre	49,8	1144
Fer	59	1495
Plomb	5,49	205,1
Acide acétique	46,3	97

Remarques :

1. La chaleur latente de fusion ne dépend pratiquement pas de la température. Il n'en est pas de même pour la chaleur latente de vaporisation.

2. La chaleur latente de fusion de l'eau est supérieure aux autres chaleurs latentes de fusion.

3.13 Capacité calorifique

La capacité calorifique d'une substance représente la masse m d'eau qui, recevant la même quantité de chaleur que la substance, subirait la même variation de température.

$$Q = m_{\text{corps}} c_{\text{corps}} (t_2 - t_1) = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (t_2 - t_1)$$

$$m_{\text{corps}} c_{\text{corps}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}$$

En prenant $c_{\text{eau}} = 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$, $m_{\text{eau}} = m_{\text{corps}} c_{\text{corps}}$

Chapitre 4

Notions générales sur la thermodynamique

4.1 Rappel chronologique

L'étude de la physique peut se subdiviser en plusieurs grandes périodes.

- **17^e siècle et début du 18^e siècle.** Mécanique classique : Galilée, Newton
- **18^e siècle et début du 19^e siècle.** Sciences de la chaleur : Celsius, Watt et Sadi Carnot (*Réflexion sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance*). Ce mémoire est à la base de la thermodynamique.
- **19^e siècle et début du 20^e siècle.** Electricité, Magnétisme, Electromagnétisme, Optique ondulatoire. Au cours de cette période, l'utilisation des énergies fossiles est considérable.
- **20^e siècle.** Énergie nucléaire.

Remarque :

Origine de la terminologie

L'invention de la machine à vapeur a entraîné une étude approfondie des relations entre les phénomènes calorifiques et mécaniques, d'où le nom de **thermodynamique**.

La thermodynamique peut être développée selon deux approches :

1. La thermodynamique classique ou phénoménologique.

Cette approche est macroscopique et repose sur la mesure d'un petit nombre de grandeurs (pression, température, volume, etc...) qui caractérisent les corps étudiés.

2. **La thermodynamique statistique.**

Elle est basée sur une description microscopique de la matière et des phénomènes. Elle fait intervenir les constituants de la matière : atomes, molécules, ions, électrons,... ainsi que les lois fondamentales de la mécanique qui régissent les mouvements de ces particules.

4.2 Principes de la thermodynamique classique :

La thermodynamique est développée à partir de deux principes :

1. Le **Premier Principe** caractérise les phénomènes de transformation de l'énergie d'un point de vue quantitatif (principe de l'équivalence).
2. Le **Second Principe** détermine le sens d'évolution des transformations (principe d'évolution).

Remarque :

Ces deux principes ne partent d'aucune hypothèse sur la structure de la substance, ce qui permet de faire intervenir les méthodes thermodynamiques dans de très nombreux domaines.

4.3 Définitions :

1. **Système physique :**

Un système physique est une portion d'univers que l'on peut séparer du reste de l'univers à l'aide d'une paroi réelle ou virtuelle.

Exemple : un liquide contenu dans un réservoir

On distingue trois types de systèmes.

- (a) Système ouvert
- (b) Système fermé
- (c) Système isolé

Système ouvert :

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

Système fermé :

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

Système isolé :

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

Remarque :

On dit qu'un milieu est **homogène** s'il a la même composition et les mêmes propriétés en tous ses points.

4.4 Propriétés des parois d'un système

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

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

Remarque :

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

4.5 Variables thermodynamiques

L'état d'un système est défini à l'aide d'un certain nombre de grandeurs macroscopiques appelées variables thermodynamiques ou variables d'état.

Exemples : le volume, la pression, la température, la densité, la conductibilité, la viscosité...

Les variables ne sont pas toutes indépendantes : il existe des relations entre les variables. L'expérience montre qu'il suffit de se donner la valeur d'un petit nombre de ces variables pour caractériser le système.

4.6 Variables indépendantes

On appelle **variables indépendantes**, les variables d'état qui permettent de définir totalement l'état d'un système.

Variables liées :

Toutes les autres variables sont appelées **variables liées** puisque fonction des variables indépendantes.

4.7 Etat d'équilibre

Il existe des états pour lesquels les variables ont une valeur indépendante du temps. On appelle un tel état un **état d'équilibre**. Le système reste indéfiniment dans cet état.

4.8 Transformations ou processus thermodynamiques

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

4.9 Classification des transformations

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

Transformation cyclique ou fermée

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

Transformation ouverte irréversible :

Dans le cas général, les états intermédiaires entre A et B ne sont pas des états d'équilibre. Les grandeurs x, y, \dots ne sont pas définies entre les états A et B .

Exemples :

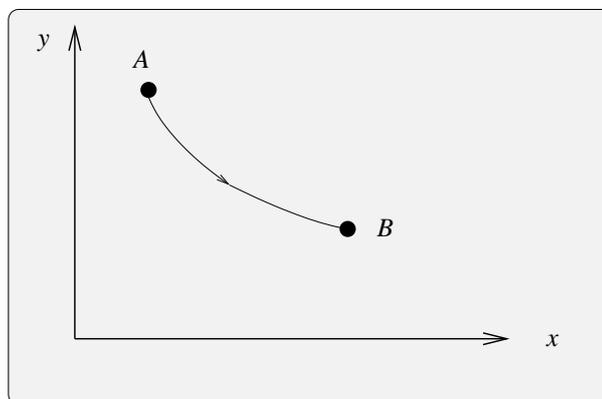


FIGURE 4.1 – Transformation ouverte

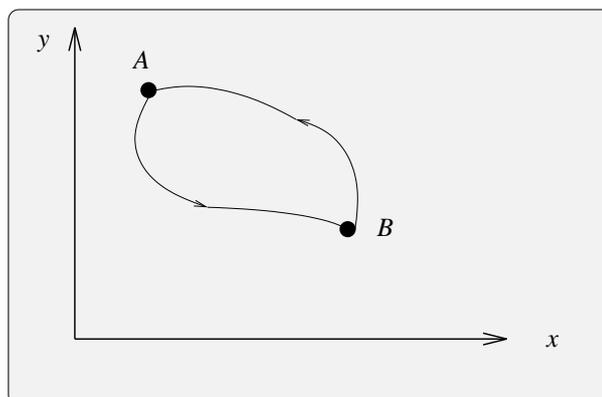


FIGURE 4.2 – Transformation fermée

- coup de marteau
- explosion
- ...

Remarque :

La transformation inverse d'une transformation irréversible est une transformation impossible.

Exemple :

Le refroidissement des freins d'un véhicule ne restitue pas l'énergie cinétique du véhicule.

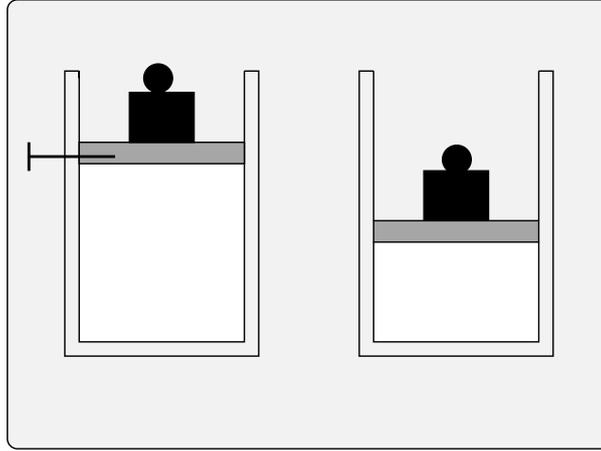


FIGURE 4.3 – Transformation irréversible

4.10 Transformation ouverte réversible

Si la transformation est formée d'une suite d'états d'équilibre infiniment proches, la suite des états d'équilibre devient continue.

Les variables d'état sont définies à tout instant : la transformation peut être représentée dans le plan (x, y) par une courbe continue.

Par une évolution inverse des variables d'état, il sera alors possible de revenir de B en A en repassant rigoureusement par les mêmes états intermédiaires.

Exemple :

Remarque :

Les transformations réversibles sont lentes.

Les transformations irréversibles sont rapides.

4.11 Notion de pression : définition

Considérons une petite portion de surface ΔS entourant un point M . Soit Δf la force qui s'exerce sur cette portion de surface.

On appelle pression moyenne sur la surface la quantité :

$$P_m = \frac{\Delta f}{\Delta S} \quad (4.1)$$

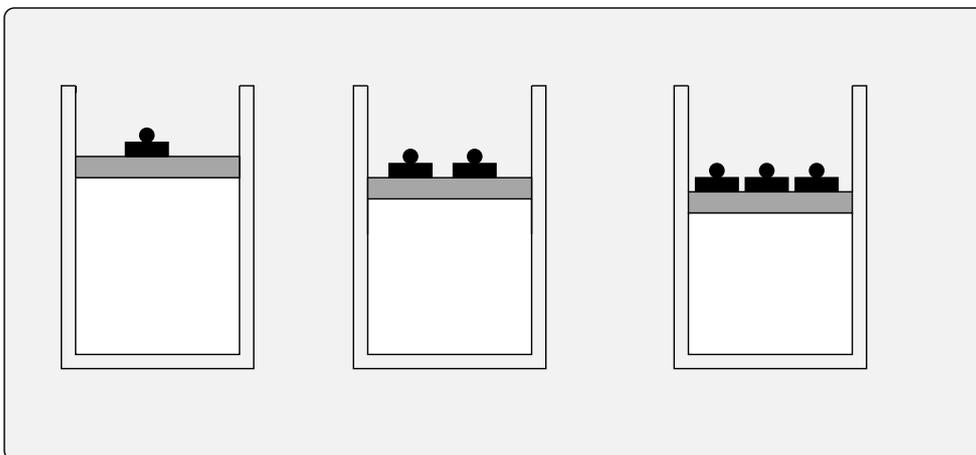
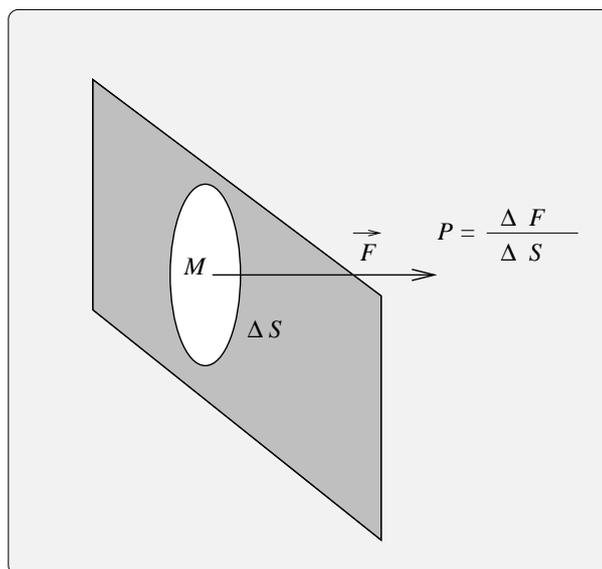


FIGURE 4.4 – Transformation réversible

Pression exercée sur un élément de surface



Remarque :

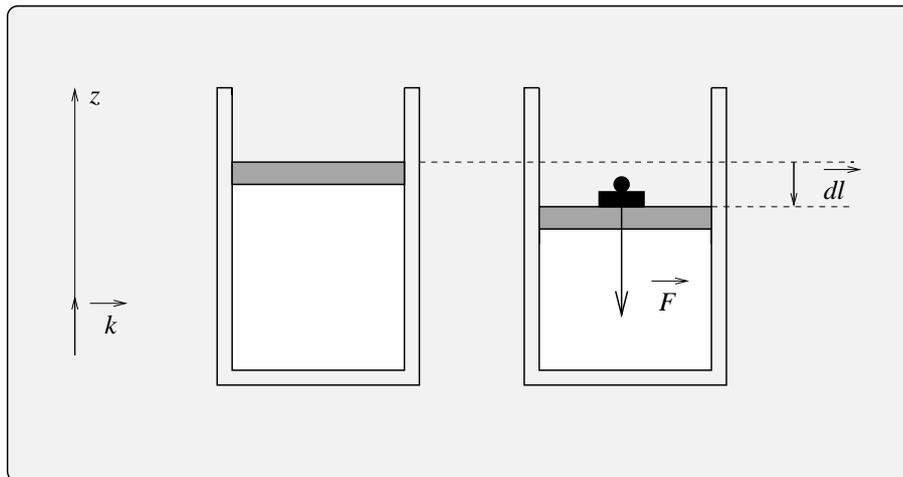
Si on fait tendre ΔS vers 0, Δf et ΔS tendent tous les deux vers 0, mais le rapport tend vers une limite finie qui est la pression au point M.

$$P = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta S} \quad (4.2)$$

4.12 Travail des forces de pression

Considérons un fluide placé dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement.

Posons un poids p sur le piston exerçant une force F



4.13 Calcul du travail élémentaire des forces de pression

Le déplacement étant vers le bas on :

$$\vec{dl} = -dz \vec{k} \quad \text{avec} \quad dz > 0$$

De même on a :

$$dV = -S dz \quad \text{et} \quad \vec{F} = -F \vec{k}$$

Le travail élémentaire s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \delta W &= \vec{F} \cdot \vec{dl} = (-F)(-dz) = P S dz \\ &= -P dV \end{aligned}$$

$$\delta W = -P dV$$

Remarque :

Si le déplacement est dirigé vers le haut :

$$\vec{dl} = dz \vec{k} \quad \text{avec} \quad dz > 0$$

$$dV = S dz \quad \text{et} \quad \vec{F} = -F \vec{k}$$

Le travail élémentaire s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \delta W &= \vec{F} \cdot \vec{dl} = (-F)(dz) = -P S dz \\ &= -P dV \end{aligned}$$

Remarque :

Le travail total au cours de la transformation aura pour expression :

$$\Delta W = \int_{V_{initial}}^{V_{final}} -P dV$$

Notations :

Nous supposons, dans la suite, que seules les énergies calorifiques et mécaniques entrent en jeu. **Nous appellerons W et Q respectivement les quantités de travail et de chaleur échangées par le système étudié avec l'extérieur.**

Convention de signe.

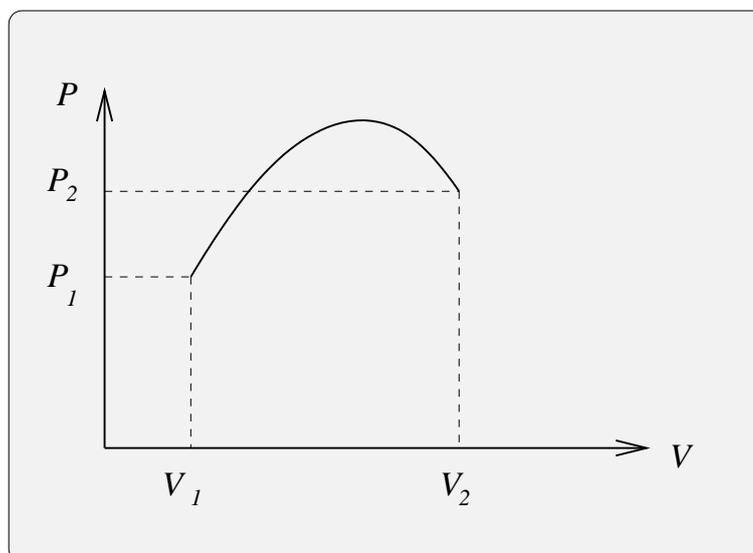
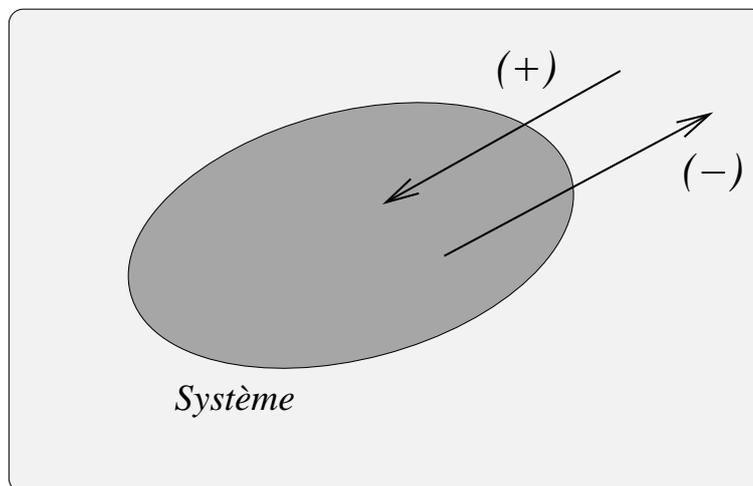
$W > 0$	$Q > 0$	énergies reçues par le système
$W < 0$	$Q < 0$	énergies cédées par le système

4.14 Diagramme de Clapeyron

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

Propriété :

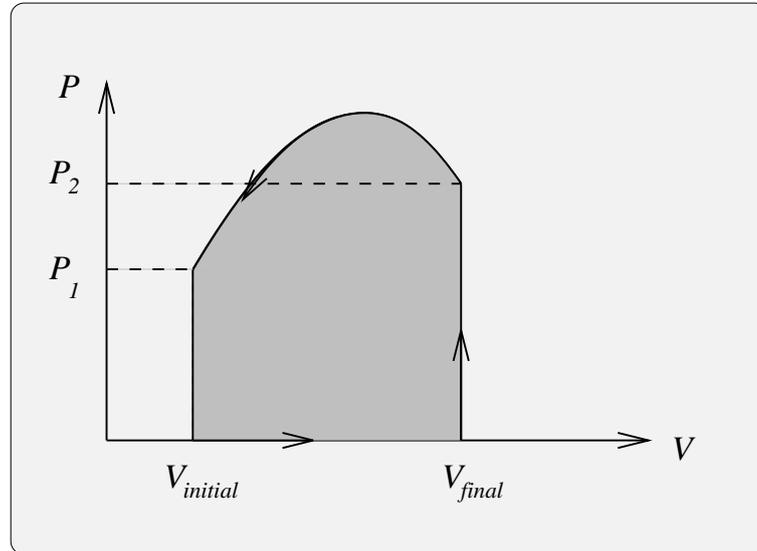
Dans le diagramme de Clapeyron, le travail $\Delta W = \int -P dV$ sera représenté par l'aire comprise entre la courbe $P = f(V)$, l'axe des volumes et les parallèles à l'axe des pressions passant par les abscisses $V_{initial}$ et V_{final} .



4.15 Transformation isotherme

La transformation isotherme s'effectue à température constante. La représentation d'une transformation isotherme dans le diagramme de Clapeyron est une hyperbole équilatère.

Expression du travail dans le cas d'une transformation isotherme



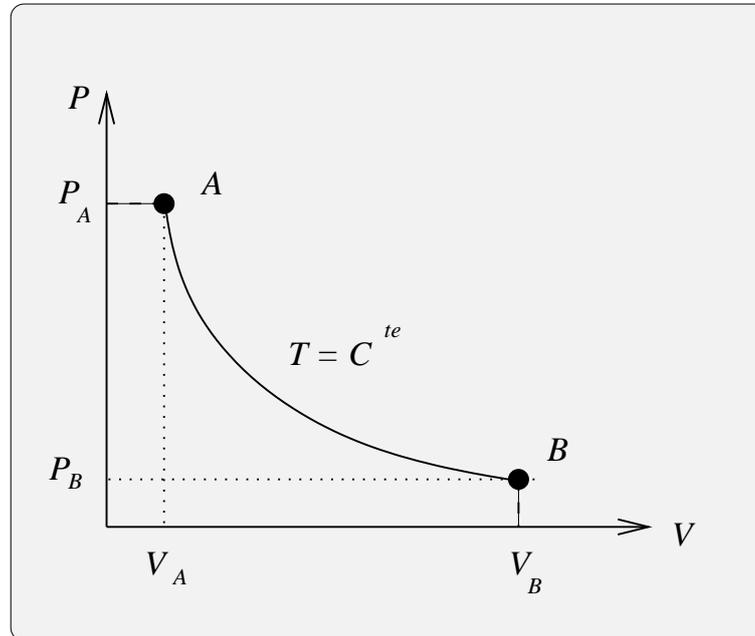
$$\begin{aligned}\Delta W_{isoth.} &= \int_1^2 -P dV \\ &= \int_1^2 -\frac{nRT}{V} dV \\ &= -nRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} \\ &= -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta W_{isoth.} &= -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ &= -P_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -P_2 V_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\end{aligned}\quad (4.3)$$

4.16 Transformation isobare

La transformation isobare s'effectue à pression constante.

Expression du travail dans le cas d'une transformation isobare



$$\begin{aligned}\Delta W_{isob.} &= \int_1^2 -P dV \\ &= -P_1 \int_1^2 dV \\ &= -P_1 (V_2 - V_1) \\ &= -P_2 V_2 + P_1 V_1\end{aligned}$$

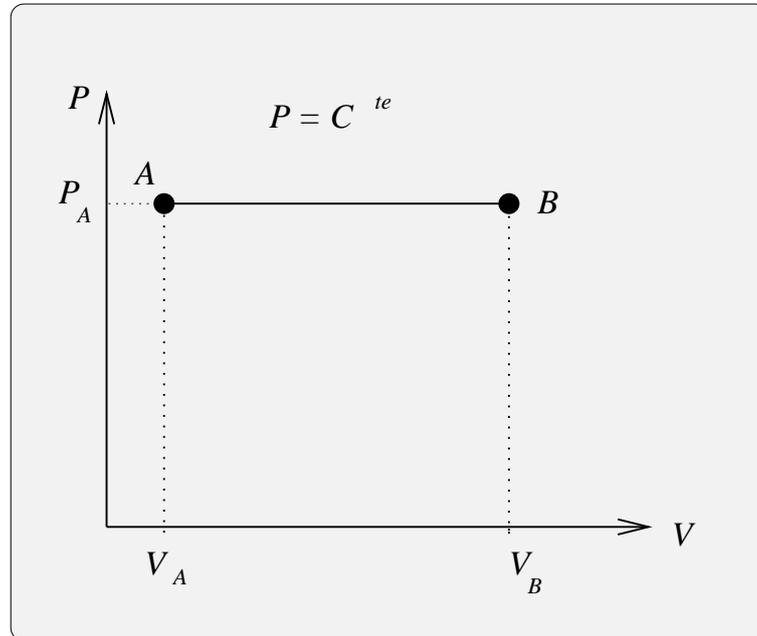
$$\begin{aligned}\Delta W_{isob.} &= P_1 V_1 - P_2 V_2 \\ &= n R T_1 - n R T_2\end{aligned}\tag{4.4}$$

4.17 Transformation isochore

La transformation isochore s'effectue à volume constant.

Expression du travail dans le cas d'une transformation isochore

$$\Delta W_{isoch.} = \int_1^2 -P dV = 0$$



$$\Delta W_{isoch.} = 0 \quad (4.5)$$

Remarque :

Dans les transformations isothermes, isobares et isochores l'échange d'énergie entre le système et l'entourage se fait toujours avec échange de chaleur et de travail avec l'extérieur, sauf dans le cas de la transformation isochore où le travail des forces de pression est nul.

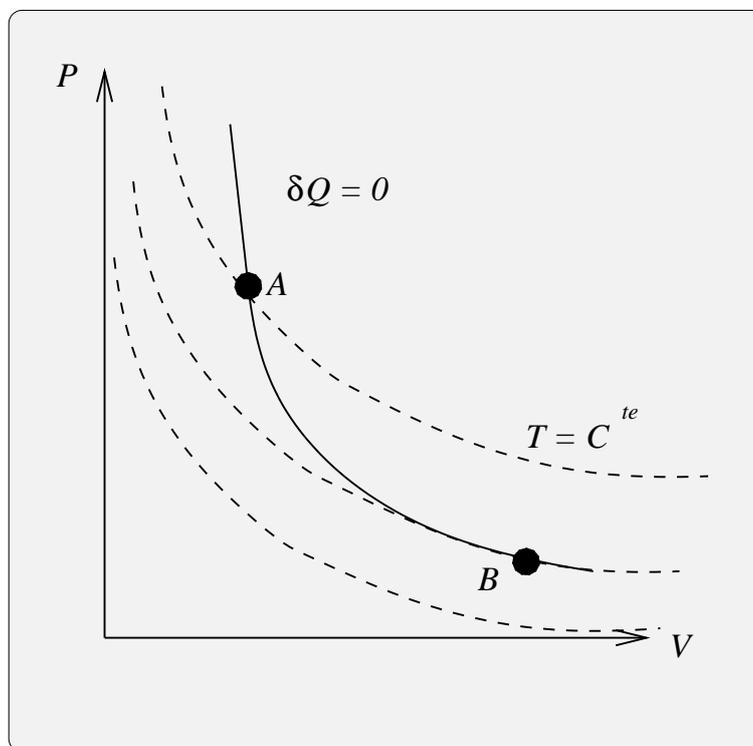
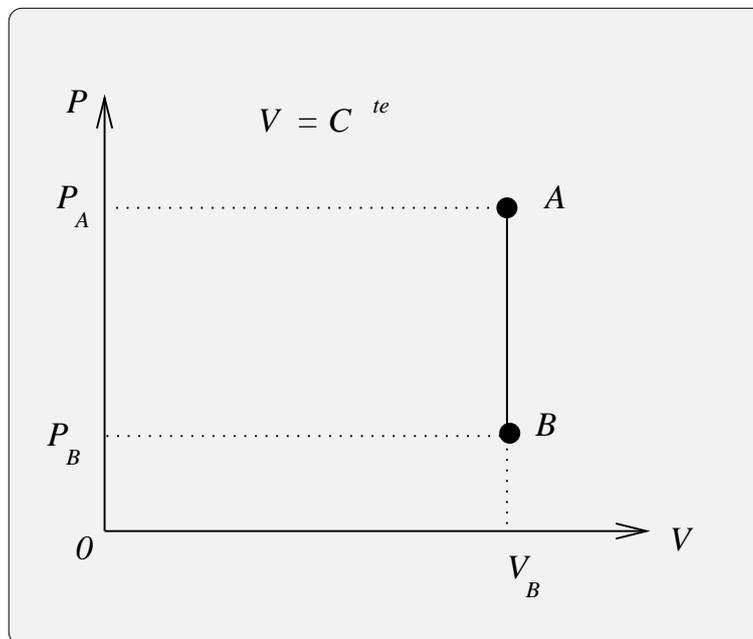
4.18 Transformation adiabatique

Si le système est thermiquement isolé, le seul échange avec l'extérieur se fait uniquement sous forme de travail. La transformation qui s'effectue dans ces conditions s'appelle **transformation adiabatique**.

Remarque :

Quand on se déplace de A vers B, le système se refroidit **la pression, le volume et la température varient simultanément**. Les courbes représentatives d'une transformation adiabatique sont appelées courbes isentropiques

CHAPITRE 4. NOTIONS GÉNÉRALES SUR LA
THERMODYNAMIQUE



Chapitre 5

Le premier principe de thermodynamique

5.1 Systèmes fermés

Principe de l'équivalence : mise en évidence

Il existe dans la nature des phénomènes qui mettent en jeu à la fois **des échanges de travail mécanique et de chaleur**. Ces deux grandeurs ne se conservent pas séparément mais apparaissent liées l'une à l'autre.

Exemples :

1. Les freins d'un véhicule qui descend une pente, à vitesse constante s'échauffent. Les forces extérieures (forces de pesanteur) fournissent au système un travail qui se transforme en chaleur.
2. Dans les machines thermiques, il y a transformation continue de chaleur en travail mécanique.
3. Les phénomènes de frottement transforment le travail en chaleur.

Principe de l'équivalence : énoncé 1

Quand un système revient à son état initial en effectuant un cycle de transformations dans lesquelles il n'échange que du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur,

- s'il a reçu du travail, il a fourni de la chaleur au milieu extérieur
- s'il a reçu de la chaleur, il a fourni du travail au milieu extérieur

Il existe un rapport constant J entre les valeurs absolues des quantités de travail W et de chaleur Q échangées :

CHAPITRE 5. LE PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

$$\left| \frac{W}{Q} \right| = J \quad (5.1)$$

Le travail W s'appelle énergie mécanique,

La quantité JQ s'appelle énergie calorifique.

J se nomme équivalent mécanique de l'unité de quantité de chaleur. On montre que :

$$J = 4,1852 \pm 0,0008 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} \quad (5.2)$$

Principe de l'équivalence : énoncé 2

Dans un cycle fermé réalisé avec uniquement des échanges de travail et de chaleur, la somme algébrique des énergies mécanique et calorifique reçues ou cédées par le système est nulle.

$$\left| \frac{W}{Q} \right| = J \quad \Rightarrow \quad \frac{W}{Q} = -J \quad (5.3)$$

$$W + JQ = 0$$

ou encore :

$$W + Q = 0 \quad (5.4)$$

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

Considérons les deux cycles suivants :

- $A \ (1) \ B \ (3) \ A$
- $A \ (2) \ B \ (3) \ A$

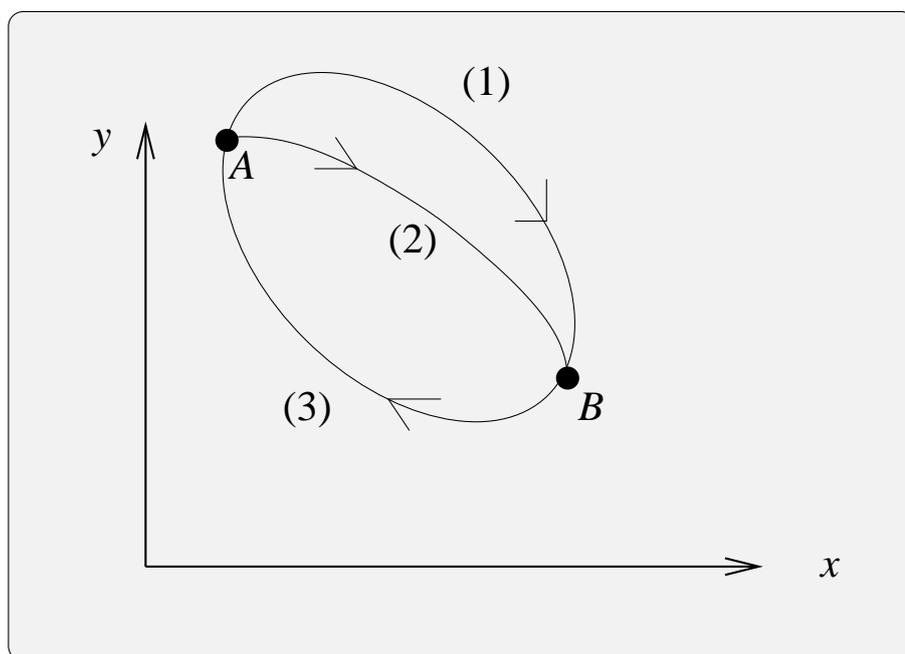


FIGURE 5.1 – Principe de l'état initial et de l'état final

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

- cycle $A \ (1) \ B \ (3) \ A$:

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$$

- cycle $A \ (2) \ B \ (3) \ A$:

$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

soit :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 \quad (5.5)$$

Lorsqu'un système évolue d'un état initial A vers un état final B , la somme algébrique des énergies mécaniques et calorifiques reçues ou cédées par le système à l'extérieur **ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi** pour aller de A en B .

$W + Q$ ne dépend pas du chemin suivi

5.3 Énergie interne : définition

La quantité $W + Q$, homogène à un travail, mesure la variation d'énergie interne du système ΔU . On ne tient pas compte des énergies cinétique et potentielle.

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q \quad (5.6)$$

$\Delta U = U_B - U_A$ ne dépend que des états A et B et non du chemin suivi.

5.4 Applications du premier principe

1. Système isolé :

$$W = 0, \quad Q = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = U_B - U_A = W + Q = 0$$

2. Transformation isochore :

$$\Delta U_V = U_B - U_A = Q_V$$

Remarque :

Considérons la transformation inverse d'une transformation *isochore*. On aura :

$$\Delta U_V = U_{A \rightarrow B} = Q_V$$

et donc :

$$U_{B \rightarrow A} = -Q_V$$

Conclusion :

La quantité de chaleur fournie à un système au cours d'une transformation isochore est égale à la quantité de chaleur qu'il cède pendant la transformation inverse.

Application :

Lorsqu'il y a échange de chaleur sans échange de travail (transformation isochore) entre deux parties d'un même système, la quantité de chaleur reçue par l'une des parties est égale à celle cédée par l'autre partie.

En effet :

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

soit :

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

3. Transformation isobare

La variation d'énergie interne s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1 \\ &= \Delta W + \Delta Q_P \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV + \Delta Q_P \\ &= -P_1 \int_{V_1}^{V_2} dV + \Delta Q_P \\ &= -P_1 (V_2 - V_1) + \Delta Q_P\end{aligned}$$

$$(U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = \Delta Q_P \quad (5.7)$$

5.5 Fonction enthalpie

La chaleur ΔQ_P échangée par le système au cours d'une transformation isobare est égale à :

$$\Delta Q_P = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

Posons :

CHAPITRE 5. LE PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

$$H = U + PV \quad \text{fonction enthalpie} \quad (5.8)$$

$$\Delta Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5.9)$$

Remarque :

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

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

$$\text{cycle} \Rightarrow \Delta U = \Delta H = 0 \quad (5.10)$$

Chapitre 6

Propriétés énergétiques de gaz parfaits

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. Lorsque l'on fait croître le volume occupé par un gaz, la pression du gaz décroît tandis que les interactions entre molécules diminuent. **Un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro.**

6.1 Lois fondamentales des gaz parfaits

Un gaz parfait obéit aux lois suivantes :

Transf. isobare	$V = V_0 (1 + \alpha \Delta T)$ $\alpha = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273}$	Loi de Gay-Lussac
Transf. isochore	$P = P_0 (1 + \beta \Delta T)$ $\beta = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273}$	Loi de Charles
Transf. isotherme	$PV = C^{te}$	Loi de Mariotte
Énergie interne	$U = f(T) , H = g(T)$	1 ^{re} et 2 ^e loi de Joule

Ces quatre lois ne sont pas indépendantes. Un gaz parfait est un gaz qui vérifie les lois de Mariotte et de Joule.

6.2 Lois de Gay-Lussac et Charles

Vérifions que pour un gaz parfait $\alpha = \beta$

Considérons les transformations suivantes :

- $A \rightarrow C$ transformation à $P = C^{te}$ de T_0 à T_C
- $A \rightarrow B$ transformation à $V = C^{te}$ de T_0 à $T_B = T_C$

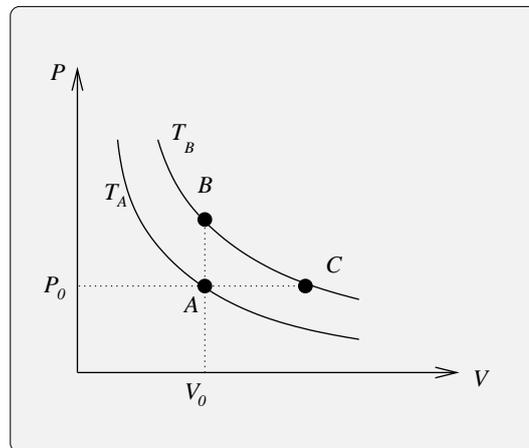


FIGURE 6.1 – Dilatation isochore et isobare des gaz parfaits

	Pression	Volume
A	P_0	V_0
B	$P_0 (1 + \alpha \Delta T)$	V_0
C	P_0	$V_0 (1 + \beta \Delta T)$

En appliquant la loi de Mariotte aux points B et C à la même température :

$$P_0 (1 + \alpha \Delta T) V_0 = P_0 V_0 (1 + \beta \Delta T)$$

soit :

$$\alpha = \beta \quad (6.1)$$

On démontre que :

$$\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273} = 0,00366 \quad (6.2)$$

6.3 Équation des gaz parfaits

Considérons deux points A et B définis par :

	Pression	Volume
A	P_0	V_0
B	$P_0(1 + \alpha\Delta T)$	V_0

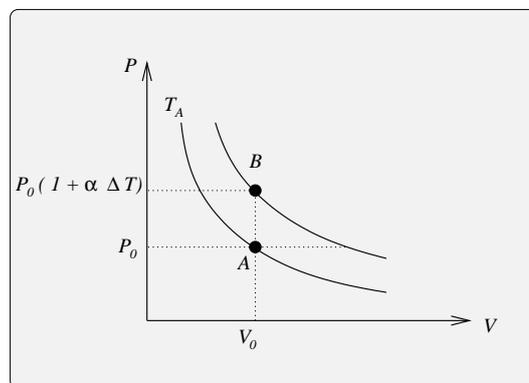


FIGURE 6.2 – relation entre α et β

Loi des gaz parfaits : énoncé

Le produit $P_B V_B$ est égal à :

$$P_B V_B = P_0 (1 + \alpha\Delta T) V_0$$

Avec $\alpha = \frac{1}{T_0}$ soit $1 + \alpha\Delta T = \frac{T_B}{T_0}$

Soit :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_B V_B}{T_B} = C^{te} \quad (6.3)$$

La loi des gaz parfaits s'écrit sous la forme :

$$P V = C^{te} T$$

La constante C est proportionnelle à la masse du fluide :

Pour la masse unité :	$P V = r T$
Pour une mole :	$P V = R T$
Pour n moles :	$P V = n R T$

Remarque :

D'après la loi d'Avogadro, les masses molaires de tous les gaz occupent dans les mêmes conditions de température et de pression le même volume. Donc R a la même valeur universelle pour une mole de gaz parfait.

$$R = 8,314848 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (6.4)$$

6.4 Volume molaire normal d'un gaz parfait

Le volume molaire normal d'un gaz est le volume d'une mole à 0°C sous la pression atmosphérique normale.

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{(8,314848) (273,15)}{101325} = 22,415 \text{ l} \quad (6.5)$$

Expérimentalement on trouve :

gaz	He	N_2	H_2	O_2	CO_2
Vol. mol.(l)	22,426	22,428	22,404	22,393	22,228

6.5 Densité d'un gaz par rapport à un autre

La densité d'un volume de gaz A par rapport au même volume de gaz B dans les mêmes conditions de pression et de température est le quotient de la masse volumique du gaz A par la masse volumique du gaz B .

$$d = \frac{\rho_A}{\rho_B}$$

Remarque :

Les densités s'expriment en général par rapport à l'air.

La masse volumique de l'air dans les conditions normales est :

$$a_0 = 1,293 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

La masse molaire de l'air :

$$M = (22,415) (1,293) \approx 29 \text{ g}$$

6.6 Expérience caractérisant les gaz parfaits

On considère deux récipients adiabatiques A et B pouvant communiquer par l'ouverture d'un robinet T . Le récipient A est rempli avec un gaz comprimé, le récipient B est vide.

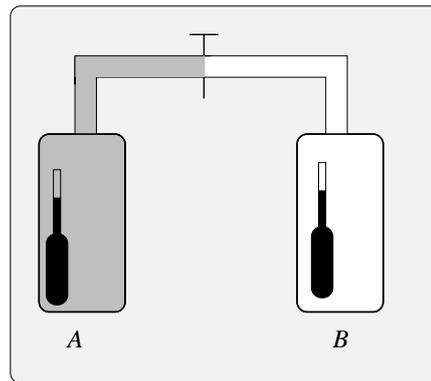


FIGURE 6.3 – Expérience de Joule - Gay-Lussac (1845)

On ouvre le robinet de communication. Le gaz se détend sans travail extérieur et occupe tout le volume. On constate que la température du calorimètre ne varie pas.

Il n'y a ni travail échangé (pas de déplacement de parois), ni échange de chaleur : **l'énergie interne du gaz ne varie pas** $\Delta U = 0$.

Or dans cette expérience P et V varient. Donc U ne dépend ni de P ni de V .

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend donc que de la température :

$$\Delta U = f(T)$$

Remarque :

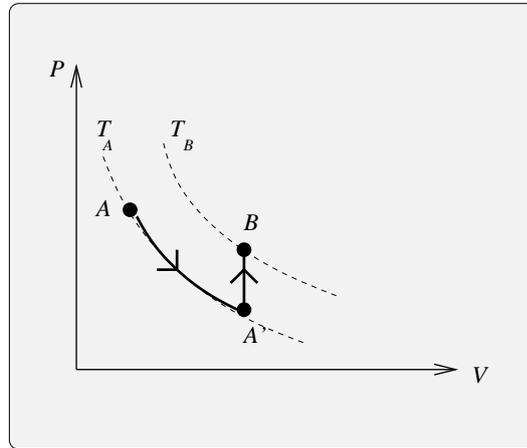
Si l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \\ &= \underbrace{\Delta U + nR\Delta T}_{g(T)} \\ &= g(T) \end{aligned} \tag{6.6}$$

$$\Delta H = g(T)$$

6.7 Expression de la variation d'énergie interne pour une transformation quelconque

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



Calcul de variation d'énergie interne

$$\begin{aligned} \Delta U_{AB} &= \Delta U_{AA'} + \Delta U_{A'B} \\ &= 0 + \overbrace{\delta W_{A'B} + \delta Q_{A'B}} \\ &= 0 + 0 + n C_V (T_B - T_A) \end{aligned}$$

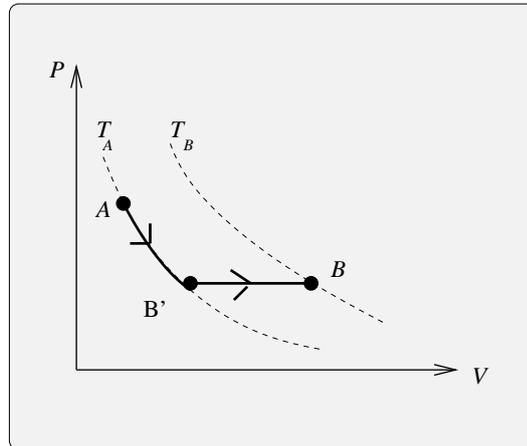
$$\Delta U_{AB} = n C_V (T_B - T_A)$$

6.8 Expression de la variation d'enthalpie pour une transformation quelconque

Considérons deux points quelconques A et B dans le diagramme de Clapeyron. L'enthalpie ne dépendant pas du chemin suivi, nous décomposons le

CHAPITRE 6. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DE GAZ PARFAITS

chemin AB selon une transformation isothermique AB' suivie d'une transformation isobare $B'B$.



$$\begin{aligned}\Delta H_{AB} &= \Delta H_{AB'} + \Delta H_{B'B} \\ &= 0 + \delta Q_{B'B} \\ &= 0 + n C_P (T_B - T_A)\end{aligned}$$

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

Remarque :

Les expressions de ΔU et ΔH sont **valables pour des transformations quelconques** :

$$\Delta U_{AB} = n C_V (T_B - T_A) \quad , \quad \Delta H_{AB} = n C_P (T_B - T_A)$$

Par contre :

$\Delta Q_V = n C_V (T_B - T_A)$ n'est exact que pour une transformation isochore.

$\Delta Q_P = n C_P (T_B - T_A)$ n'est exact que pour une transformation isobare.

6.9 Relation de Robert Mayer

Différencions l'expression de l'enthalpie $H = U + PV$ soit pour une mole :

$$\begin{aligned}dH &= dU + d(PV) \\n C_P dT &= n C_V dT + d(nRT) \\&= n C_V dT + n R dT\end{aligned}\tag{6.7}$$

soit en simplifiant par dT :

$$C_P = C_V + R$$

On notera alors la formule de Mayer de la façon suivante :

$$R = C_P - C_V$$

Remarque :

Notations pour la formule de Mayer :

pour la masse unité :

$$r = c_P - c_V \quad \text{unités : } J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$$

pour la masse molaire :

$$R = C_P - C_V \quad \text{unités : } J \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$$

6.10 Bilan des grandeurs énergétiques pour les différentes transformations

1. Transformation isochore. $V = C^{te}$, P et T varient

$$\Delta W = \int -P dV = 0$$

$$\delta Q_V = n C_V dT$$

CHAPITRE 6. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DE GAZ PARFAITS

2. **Transformation isobare.** $P = C^{te}$, V et T varient

$$\Delta W_{isob.} = \int_1^2 -P dV = -P_1 \int_1^2 dV$$

$$\Delta W_{isob.} = -P_1 (V_2 - V_1)$$

$$\delta Q_P = n C_P dT$$

3. **Transformation isotherme.** $T = C^{te}$, P et V varient

$$\begin{aligned} \Delta W_{isoth.} &= \int_1^2 -P dV = \int_1^2 -\frac{nRT}{V} dV \\ &= -nRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\Delta W_{isoth.} = -nRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Transformation isotherme. $T = C^{te}$, P et V varient

Le gaz parfait est maintenu au cours de la transformation à température constante :

$$\Delta U = 0 \quad \implies \quad \Delta W + \Delta Q = 0 \quad \Delta Q = -\Delta W$$

$$\Delta Q_{isoth.} = nRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

4. **Transformation adiabatique** P , V et T varient

Les trois variables d'état varient simultanément, il est donc nécessaire d'établir une nouvelle relation entre les variables :

CHAPITRE 6. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DE GAZ PARFAITS

le premier principe s'écrit :

$$\begin{aligned}dU &= n C_V dT = \delta Q + \delta W = -P dV \\ &= -\frac{n R T dV}{V}\end{aligned}$$

soit :
$$\frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

Expression de l'équation différentielle :

Calcul du rapport $\frac{C_V}{R}$:

$$R = C_P - C_V \quad \Rightarrow \quad \frac{R}{C_V} = \gamma - 1$$

soit :

$$\frac{C_V}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

L'équation différentielle devient :

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

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

Intégration de l'équation différentielle :

$$\begin{aligned}\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} &= 0 \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) &= 0 \\ \Rightarrow T V^{\gamma-1} &= C^{te} \quad (6.9)\end{aligned}$$

$$T V^{\gamma-1} = C^{te}$$

Expression de la loi liant les variables d'une transformation adiabatique en fonction du couple de variables :

A partir de la loi des gaz parfaits :

$$T = \frac{PV}{nR} \text{ soit : } \left(\frac{PV}{nR} \right) V^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\Rightarrow PV^\gamma = C^{te}$$

$$V = \frac{nRT}{P} \text{ soit } T \left(\frac{nRT}{P} \right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

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

Pour une transformation adiabatique :

$$(P, V) \quad PV^\gamma = C^{te}$$

$$(T, V) \quad TV^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$(P, T) \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{te}$$

6.11 Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique

$$\Delta W_{adiab.} = \int_1^2 -P dV \text{ avec } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma$$

$$\begin{aligned} \Delta W_{adiab.} &= - \int_1^2 \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV \\ &= -P_1 V_1^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} \\ &= -P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2} \end{aligned}$$

$$\Delta W_{adiab.} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (6.10)$$

Remarque :

L'expression du travail pour une transformation adiabatique peut également s'écrire :

$$\begin{aligned}\Delta W_{adiab.} &= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \\ &= \frac{n R T_2 - n R T_1}{\gamma - 1}\end{aligned}$$

6.12 Transformations polytropiques

Les transformations polytropiques constituent une bonne approximation des transformations réelles qui souvent ne sont ni adiabatiques ni isothermes mais intermédiaires entre ces deux types de transformations. Ces transformations sont caractérisées par :

$$P V^k = C^{te} \quad \text{avec} \quad 1 < k < \gamma$$

Par analogie avec les lois de la transformation adiabatique, on peut écrire :

$$P V^k = C^{te} \quad , \quad T V^{k-1} = C^{te} \quad , \quad T^k P^{1-k} = C^{te}$$

6.13 Calcul de la quantité de chaleur échangée dans le cas d'une transformation polytropique

$$\Delta Q_{poly.} = \Delta U - \Delta W_{poly.}$$

- Expression de ΔU

$$\begin{aligned}\Delta U &= n C_V (T_2 - T_1) \\ &= n C_V \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{n R} \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)\end{aligned} \tag{6.11}$$

- Expression de $\Delta W_{poly.}$

$$\Delta W_{poly.} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k - 1} \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned} \Delta Q_{poly.} &= \Delta U - \Delta W_{poly.} \\ &= \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{\gamma - 1} - \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k - 1} \\ &= (P_2 V_2 - P_1 V_1) \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{k - 1} \right) \\ &= (P_2 V_2 - P_1 V_1) \left(\frac{k - \gamma}{(\gamma - 1)(k - 1)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta Q_{poly.} &= (P_2 V_2 - P_1 V_1) \left(\frac{k - \gamma}{(\gamma - 1)(k - 1)} \right) \\ &= n R (T_2 - T_1) \left(\frac{k - \gamma}{(\gamma - 1)(k - 1)} \right) \end{aligned}$$

6.14 Mélange de gaz parfaits

Définition : Diffusion

La théorie cinétique des gaz montre que les gaz, qui ne réagissent pas entre eux, se mélangent au bout d'un certain temps. La composition du gaz est la même, en tous les points du volume, au bout d'un temps suffisant.

Nous supposons que le mélange de gaz se comporte comme un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

- n : nombre total de moles du mélange
P : pression totale du mélange
T : température du mélange

Définition : pression partielle

C'est la pression qu'aurait un gaz constituant le mélange s'il occupait seul le volume du mélange. Pour chaque gaz appartenant au mélange, on a :

$$p_1 V = n_1 R T \quad , \quad p_2 V = n_2 R T \quad , \quad \dots$$

Faisons la somme membre à membre de toutes ces équations, on obtient :

$$\sum_{i=1}^{i=n} p_i V = \sum_{i=1}^{i=n} n_i R T$$

soit :

$$P = \sum_{i=1}^{i=n} p_i$$

Loi de Dalton : La pression totale P d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles p_1, p_2, \dots de chacun des constituants.

6.15 Equation d'état d'un mélange de gaz parfaits

Considérons n gaz parfaits distincts occupant des volumes distincts. Les états de ces gaz sont caractérisés par :

$$\text{Etat initial des gaz : } \begin{cases} P_1, V_1, T_1 \\ P_2, V_2, T_2 \\ \dots \\ P_n, V_n, T_n \end{cases}$$

Mélangions ces gaz dans un récipient de volume V maintenu à la température T . Appelons P la pression finale. Cherchons une relation entre ces grandeurs.

Soient p_1, p_2, \dots les pressions partielles des gaz dans le volume V à la température T . On peut écrire :

Etat initial

Etat final

$$P_1, V_1, T_1 \qquad p_1, V, T \qquad \Rightarrow \qquad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{p_1 V}{T}$$

$$P_2, V_2, T_2 \qquad p_2, V, T \qquad \Rightarrow \qquad \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{p_2 V}{T}$$

CHAPITRE 6. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DE GAZ PARFAITS

$$\begin{array}{ccc} \dots & \dots & \\ P_n, V_n, T_n & p_n, V, T & \Rightarrow \frac{P_n V_n}{T_n} = \frac{p_n V}{T} \end{array}$$

La pression totale du mélange est :

$$\begin{aligned} P &= p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \\ &= \left(\frac{P_1 V_1}{T_1} + \frac{P_2 V_2}{T_2} + \dots + \frac{P_N V_n}{T_n} \right) \left(\frac{T}{\bar{V}} \right) \end{aligned}$$

soit :

$$\frac{PV}{T} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i V_i}{T_i}$$

Chapitre 7

Le second principe de la thermodynamique

Introduction

Le premier principe a montré que, lors d'une transformation thermodynamique, il y avait conservation de l'énergie, mais ce principe est incapable de donner le sens d'évolution des transformations. De plus le second principe introduit une distinction entre les transformations réversibles et les transformations irréversibles.

Insuffisance du premier principe

L'observation des phénomènes naturels montre l'existence d'un grand nombre de transformations spontanées qui se produisent toujours dans un sens déterminé. Ces *transformations sont irréversibles*, par exemple :

1. Dans une enceinte adiabatique, si on met en présence un corps *chaud* et un corps *froid*, on constate que les températures s'égalisent.
2. Une roue en mouvement est ramenée à l'arrêt par le frottement du frein. Il y a échauffement du frein. La variation d'énergie interne du frein correspond à la perte d'énergie cinétique de la roue. Le processus inverse dans lequel le refroidissement se transformerait en énergie cinétique, quoique compatible avec le premier principe, ne se produit jamais.

7.1 Énoncés du second principe

1. Énoncé de Clausius

La chaleur ne passe pas d'elle même d'un corps froid à un corps chaud

Cela revient à dire que le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud ne peut se faire sans dépenser de l'énergie.

Le postulat de Clausius n'est qu'une expression particulière, du principe général de l'irréversibilité des transformations réelles. Les transformations réelles s'effectuent dans un sens bien déterminé et sont toujours irréversibles. L'une des causes les plus importantes d'irréversibilité des phénomènes réels est liée à l'existence des forces de frottement.

2. Énoncé de Kelvin

Il est impossible de construire une machine qui, dans un cycle de transformations, se contenterait d'emprunter une quantité de chaleur à une seule source de chaleur (cycle monotherme) pour fournir une quantité équivalente de travail.

Cela revient à dire qu'il est impossible de transformer intégralement de la chaleur en travail .

3. Énoncé mathématique du deuxième principe :

Dans un cycle monotherme :
 $\Delta W < 0, \quad \Delta Q > 0$ impossible

Dans un cycle monotherme : $\Delta W \geq 0, \quad \Delta Q \leq 0$

7.2 Cycle monotherme réversible

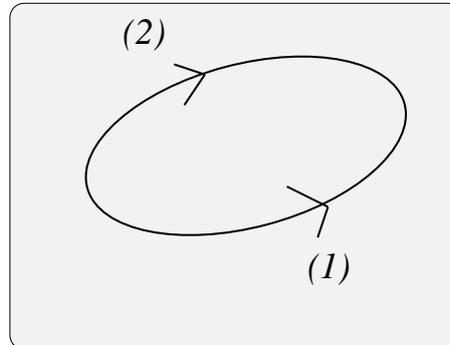
Considérons un système parcourant un cycle de transformations réversibles en présence d'une source de chaleur unique. Ce cycle est parcouru soit dans le sens (1), soit dans le sens (2).

D'après le deuxième principe, dans un cycle monotherme :

$$\Delta W \geq 0, \quad \Delta Q \leq 0$$

soit :

- sens (1) : $\Delta W_1 \geq 0, \quad \Delta Q_1 \leq 0$
- sens (2) : $\Delta W_2 \geq 0, \quad \Delta Q_2 \leq 0$



Quand on change le sens du parcours d'un cycle, on change le signe des travaux et des quantités de chaleur soit :

$$\Delta W_2 = -\Delta W_1 \quad \text{et} \quad \Delta Q_2 = -\Delta Q_1$$

Conclusion :

$$\Delta W_1 = \Delta W_2 = 0 \quad \Delta Q_1 = \Delta Q_2 = 0$$

Le cycle monotherme réversible est impossible

7.3 Cycle monotherme irréversible

Une transformation cyclique monotherme irréversible ne peut se produire que dans un sens bien déterminé : on fournit du travail, qui se transforme en chaleur.

Dans un cycle monotherme irréversible :

$$\Delta W_{irr.} \geq 0, \quad \Delta Q_{irr} \leq 0$$

7.4 Cycle ditherme

Définition

Un système décrit un cycle ditherme lorsqu'il échange de la chaleur avec deux sources de chaleur.

Cycle de Carnot

On appelle cycle de Carnot un cycle ditherme entièrement réversible, composé de :

- deux transformations isothermes, au contact des sources,
- deux transformations adiabatiques, qui permettent de passer d'une source à l'autre.

Cycle de Carnot : diagramme de Clapeyron

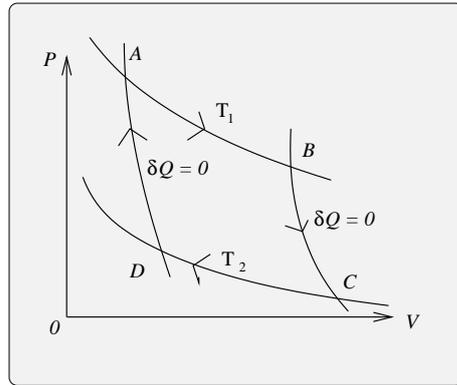


FIGURE 7.1 – Cycle de Carnot

- AB* isotherme : T_1
- BC* adiabatique : de T_1 à T_2
- CD* isotherme : T_2
- DA* adiabatique : de T_2 à T_1

7.5 Bilan des échanges de chaleur

- $A \rightarrow B$: isotherme à la température T_1

$$dU_{AB} = 0 = -P dV + \delta Q_{AB}$$

$$\delta Q_{AB} = P dV = \frac{n R T}{V} dV$$

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_{AB} = n R T_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

soit pour 1 mole :

$$\Delta Q_1 = R T_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

- $C \rightarrow D$: isotherme à la température T_2

$$dU_{CD} = 0 = -P dV + \delta Q_{CD}$$

$$\delta Q_{CD} = P dV = \frac{nRT}{V} dV$$

$$\Delta Q_2 = \Delta Q_{CD} = nRT_2 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

soit pour 1 mole :

$$\Delta Q_2 = RT_2 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

- $B \rightarrow C$: adiabatique de T_1 à T_2

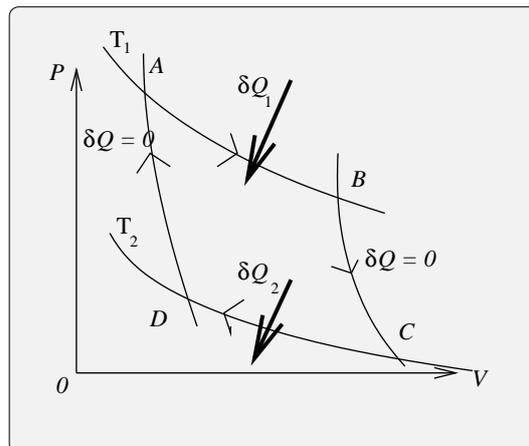
$$\Delta Q_{BC} = 0$$

- $D \rightarrow A$: adiabatique de T_2 à T_1

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

Remarque :

Signes des quantités de de chaleur :



$$\Delta Q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) > 0 \quad \Delta Q_2 = RT_2 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) < 0$$

Relation entre les températures T_1 et T_2 et les volumes V_A , V_B , V_C et V_D :

$$\begin{cases} BC & \text{adiabatique} \\ DA & \text{adiabatique} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \end{cases}$$

$$\text{et donc } \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

A partir des expressions des échanges de chaleur ΔQ_1 et ΔQ_2 :

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

soit :

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

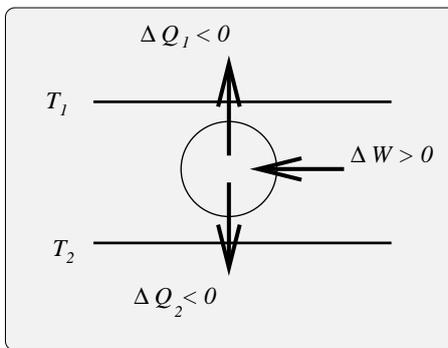
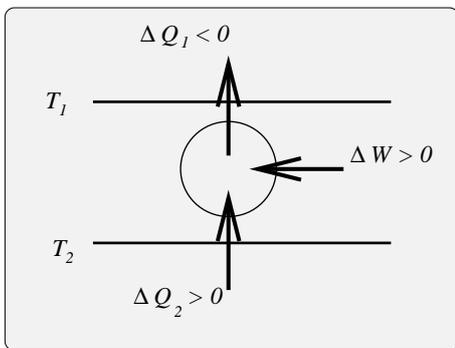
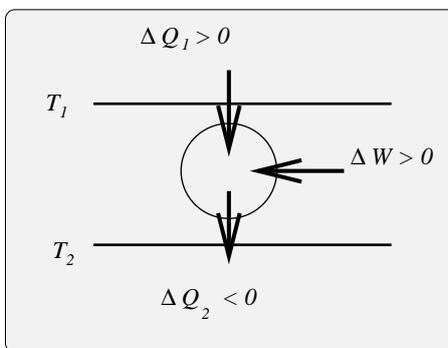
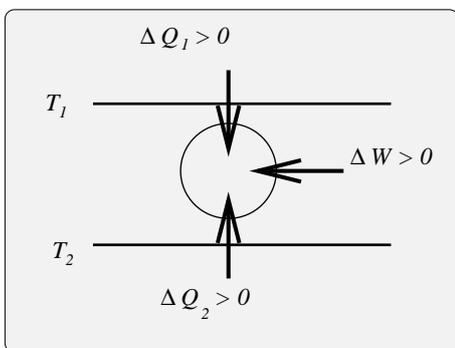
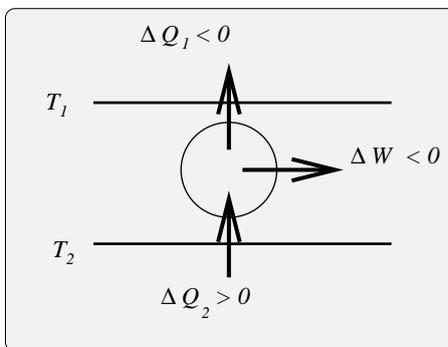
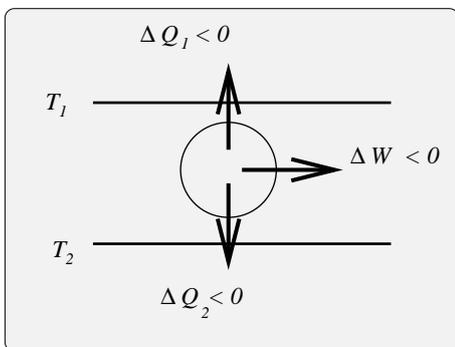
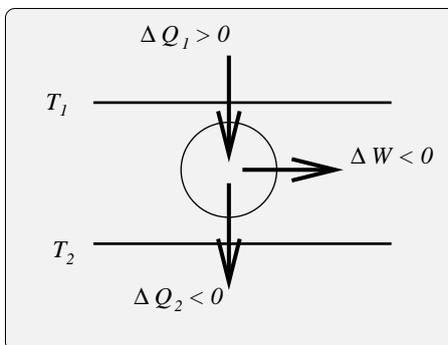
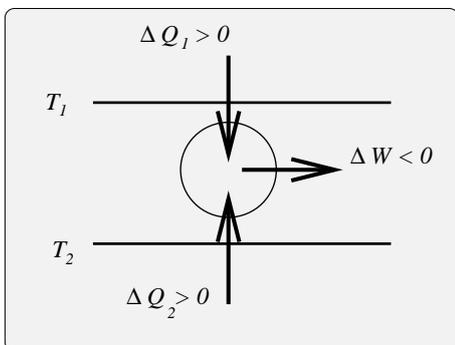
7.6 Classification des machines thermiques

Les machines thermiques réversibles doivent satisfaire aux deux principes de la thermodynamique soit :

- 1^{er} principe $\Delta W + \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$
- 2^e principe $\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$

Analyse des différents cas possibles :

CHAPITRE 7. LE SECOND PRINCIPE



1) $\Delta W < 0 \quad \Delta Q_1 > 0 \quad \Delta Q_2 > 0$

Cas impossible d'après le 2^e principe car ΔQ_1 et ΔQ_2 doivent être de signe contraire.

2) $\Delta W < 0 \quad \Delta Q_1 > 0 \quad \Delta Q_2 < 0$

Cette configuration est celle du moteur thermique

3) $\Delta W < 0 \quad \Delta Q_1 < 0 \quad \Delta Q_2 < 0$

Cas impossible d'après le 2^e principe car ΔQ_1 et ΔQ_2 doivent être de signe contraire.

4) $\Delta W < 0 \quad \Delta Q_1 < 0 \quad \Delta Q_2 > 0$

Cas est impossible

Montrons que ce cas est impossible :

Hypothèses : $\Delta W < 0 \quad \Delta Q_1 < 0 \quad \Delta Q_2 > 0$

$$T_1 > T_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1}{T_2} > 1$$

$$\text{or } \Delta Q_1 = -\frac{T_1}{T_2} \Delta Q_2 \quad \Rightarrow \quad |\Delta Q_1| = \left| \frac{T_1}{T_2} \right| |\Delta Q_2|$$

$$\text{donc } |\Delta Q_1| > |\Delta Q_2|$$

$$\text{or } \Delta Q_1 < 0 \text{ et } \Delta Q_2 > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta Q_1 + \Delta Q_2 < 0$$

$W = -(\Delta Q_1 + \Delta Q_2) > 0$ impossible d'après l'hypothèse.

5) $\Delta W > 0 \quad \Delta Q_1 > 0 \quad \Delta Q_2 > 0$

Cas impossible d'après le 2^e principe car ΔQ_1 et ΔQ_2 doivent être de signe contraire.

6) $\Delta W > 0$ $\Delta Q_1 > 0$ $\Delta Q_2 < 0$

Cas est impossible

Montrons que ce cas est impossible :

Hypothèses : $\Delta W > 0$ $\Delta Q_1 > 0$ $\Delta Q_2 < 0$

$$T_1 > T_2 \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} > 1$$

$$\text{or } \Delta Q_1 = -\frac{T_1}{T_2} \Delta Q_2 \Rightarrow |\Delta Q_1| = \left|\frac{T_1}{T_2}\right| |\Delta Q_2|$$

donc $|\Delta Q_1| > |\Delta Q_2|$

$$\text{or } \Delta Q_1 > 0 \text{ et } \Delta Q_2 < 0 \Rightarrow \Delta Q_1 + \Delta Q_2 > 0$$

$W = -(\Delta Q_1 + \Delta Q_2) < 0$ impossible d'après l'hypothèse.

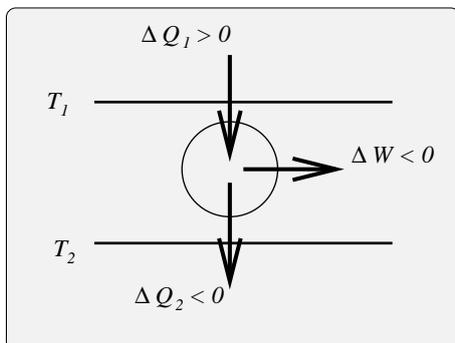
7) $\Delta W > 0$ $\Delta Q_1 < 0$ $\Delta Q_2 > 0$

Machine frigorifique, pompe à chaleur

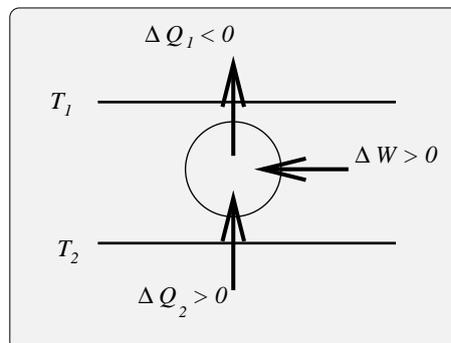
8) $\Delta W > 0$ $\Delta Q_1 < 0$ $\Delta Q_2 < 0$

Cas impossible d'après le 2^e principe car ΔQ_1 et ΔQ_2 doivent être de signe contraire.

Conclusion : il n'existe que deux possibilités



Moteur thermique



Machine frigorifique
pompe à chaleur

7.7 Expression des rendements

1. Rendement des moteurs thermiques réversibles :

$$\begin{aligned}\nu_{rev.} &= \left| \frac{\text{travail produit}}{\text{énergie dépensée}} \right| = \left| \frac{W}{Q_1} \right| \\ &= -\frac{W}{Q_1} = -\left(\frac{-Q_1 - Q_2}{Q_1} \right) = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \\ &= 1 + \frac{Q_2}{Q_1}\end{aligned}$$

La machine étant réversible :

$$\nu_{rev} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Le rendement d'un moteur thermique réversible ne dépend que des températures, il ne dépend pas de la nature du fluide.

2. Rendement d'une machine frigorifique

Dans le cas d'une machine frigorifique, l'effet recherché est la quantité de chaleur Q_2 retirée à la source froide. L'énergie apportée est le travail fourni au compresseur

Coefficient d'effet frigorifique :

$$\varepsilon_{rev.} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)} = -\frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} + 1}$$

La machine étant réversible :

$$\varepsilon_{rev.} = -\frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} + 1} = -\frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\varepsilon_{rev.} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Le coefficient d'efficacité frigorifique ne dépend que des températures, il ne dépend pas de la nature du fluide. Il peut être inférieur ou supérieur à 1.

3. Coefficient de performance des pompes à chaleur

Dans le cas d'une pompe à chaleur, l'effet recherché est la quantité de chaleur Q_1 restituée à la source chaude. L'énergie apportée est le travail fourni à la pompe à chaleur

$$cop_{rev.} = \frac{|Q_1|}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

La machine étant réversible :

$$cop_{rev.} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}} = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

$$cop_{rev.} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Le coefficient de performance des pompes à chaleur est d'autant plus grand que les températures des deux sources sont proches.

7.8 Théorème de Carnot

Tous les moteurs thermiques réversibles fonctionnant entre deux sources ayant les températures T_1 et T_2 avec $T_1 > T_2$ ont le même rendement égal à :

$$\nu_{rev.} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Les machines thermiques irréversibles fonctionnant entre ces mêmes températures ont un rendement inférieur à celui des machines réversibles.

Moteur thermique	$\nu_{rev.} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$	$\nu_{irrev.} < \nu_{rev.}$
Mach. frigo	$\varepsilon_{rev.} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$	$\varepsilon_{irrev.} < \varepsilon_{rev.}$
Pompe à chal.	$cop_{rev.} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$	$cop_{irrev.} < cop_{rev.}$

7.9 Inégalité de Clausius

A partir du théorème de Carnot nous pouvons remplacer les rendements par leur expression en fonction des températures :

$$\nu_{rev.} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{et} \quad \nu_{irrev.} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\nu_{irrev.} < \nu_{rev.} \quad \Rightarrow \quad 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$Q_1 \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{T_2} < -\frac{Q_1}{T_1}$$

Soit l'inégalité de Clausius :

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

Généralisation de l'inégalité de Clausius

On peut écrire :

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int \delta Q_1 = \int \frac{\delta Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int \delta Q_2 = \int \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

Pour un cycle ditherme **irréversible**, l'inégalité de Clausius devient :

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} < 0$$

Pour un cycle ditherme **réversible**, l'inégalité de Clausius devient :

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

7.10 Expression mathématique du deuxième principe

Nous allons analyser les quatre cas suivants :

	Transf. cyclique	Transf. non cyclique
réversible	$\int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = 0$	$\Delta S = \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$
irréversible	$\int \frac{\delta Q}{T} < 0$	$\int \frac{\delta Q}{T} < \Delta S$

1. Transformation cyclique réversible

D'après le théorème de Carnot :

$$\int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = 0$$

2. Transformation cyclique irréversible

D'après le théorème de Carnot :

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

Montrons que pour une transformation ouverte la quantité : $\int \frac{\delta Q}{T}$ ne dépend pas du chemin suivi :

Considérons les deux cycles réversibles suivants :

- A (1) B (3) A
- A (2) B (3) A

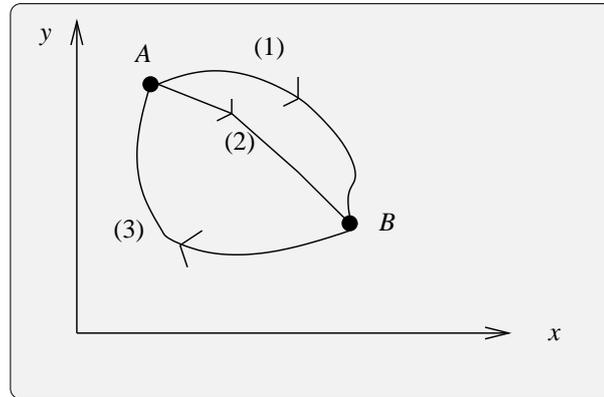


FIGURE 7.2 – Principe de l'état initial et de l'état final

Pour chacun des deux cycles appliquons le deuxième principe :

- cycle A (1) B (3) A :

$$\int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.} = 0$$

$$\underbrace{\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.}}_{(1)} + \underbrace{\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.}}_{(3)} = 0$$

- cycle A (2) B (3) A :

De même :

$$\underbrace{\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.}}_{(2)} + \underbrace{\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.}}_{(3)} = 0$$

Fonction entropie définition

Il en résulte que :

$$\underbrace{\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.}}_{(1)} = \underbrace{\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.}}_{(2)}$$

L'intégrale $\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.}$ est indépendante du chemin suivi et n'est fonction que de l'état initial et de l'état final. **Cette fonction d'état est nommée entropie :**

$$\Delta S = S_B - S_A = \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.}$$

Transformation non cyclique irréversible

Considérons une transformation irréversible de l'état (A) vers l'état (B) et soit une transformation réversible de l'état (B) vers l'état (A) :

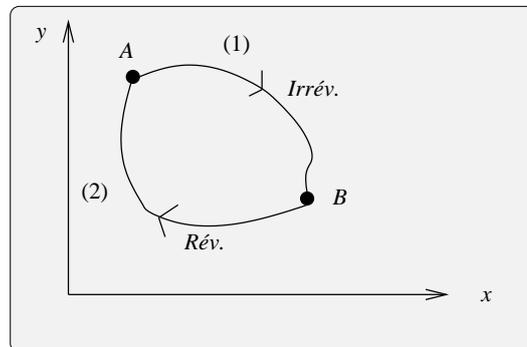


FIGURE 7.3 – Transformation non cyclique irréversible

D'après le théorème de Carnot :

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev.} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.} < 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev.} + S_A - S_B < 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev.} < S_B - S_A$$

7.11 Expression mathématique du deuxième principe : conclusion

Nous avons analysé les quatre cas suivants :

	Transf. cyclique	Transf. non cyclique
réversible	$\int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = 0$	$\Delta S = \int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$
irréversible	$\int \frac{\delta Q}{T} < 0$	$\int \frac{\delta Q}{T} < \Delta S$

Propriétés de la fonction entropie S

1. L'entropie S est définie à une constante près. On ne peut calculer que les différences d'entropie.
2. Pour les transformations adiabatiques réversibles

$$\Delta S = 0$$

On dit que la transformation est **isentropique**.

3. L'entropie d'un système mesure l'état de désordre de ce système. Plus l'entropie augmente, plus le désordre augmente.

7.12 Diagramme entropique

Le diagramme entropique est un diagramme où l'on porte la température absolue en ordonnée et l'entropie en abscisse.

Propriété : La chaleur échangée par le système au cours de la transformation AB est représentée par l'aire sous la courbe dans le diagramme $T - S$:

$$Q_{AB} = \int_A^B T dS$$

Dans le diagramme entropique le cycle de Carnot est représenté par un rectangle :

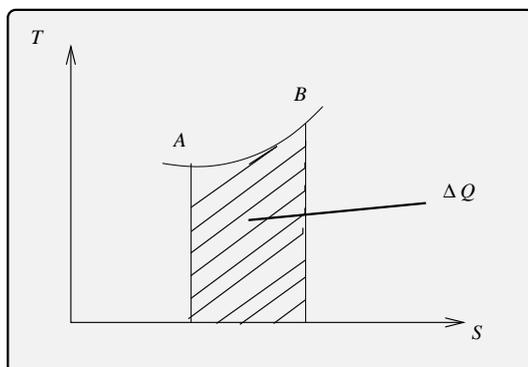


FIGURE 7.4 – Diagramme entropique

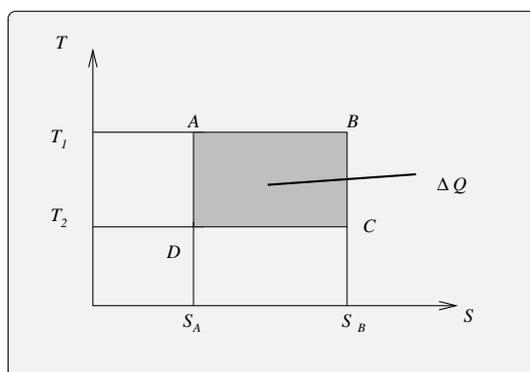


FIGURE 7.5 – Cycle de Carnot : diagramme entropique

- AB isotherme : T_1
- BC adiabatique : de T_1 à T_2
- CD isotherme : T_2
- DA adiabatique : de T_2 à T_1

Pour un cycle $W + Q = 0$ donc l'aire grisée représente la chaleur transformée en travail.

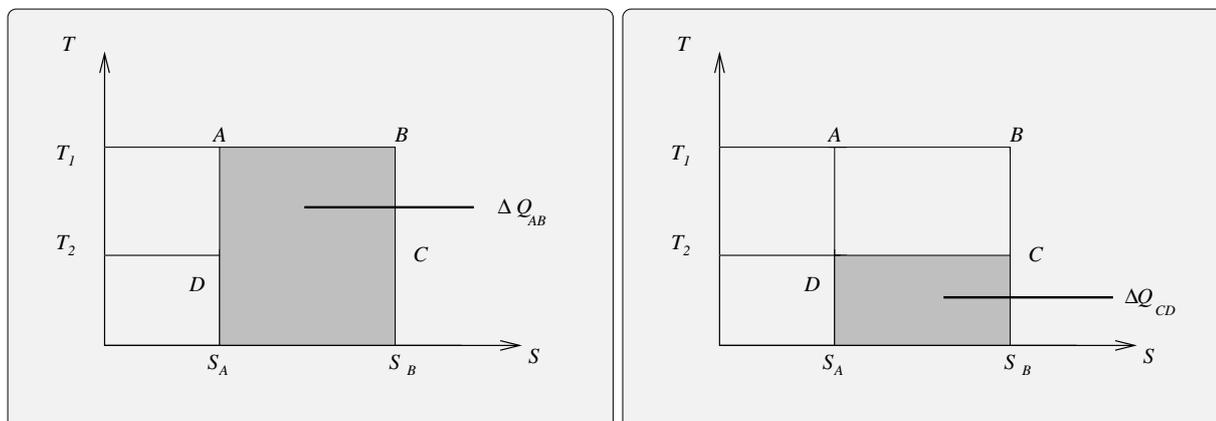
Remarque :

Bilan des échanges de chaleur pour le cycle de Carnot

$$Q_{AB} > |Q_{CD}| \text{ donc } Q = Q_{AB} + Q_{CD} > 0$$

A partir de l'expression du deuxième principe pour une transformation non cyclique nous avons :

$$\int \frac{\delta Q}{T} < \Delta S$$



Pour un système isolé : $\delta Q = 0$ et donc :

$$\Delta S \geq 0$$

Un système isolé évolue toujours vers une augmentation d'entropie

7.13 Exemples de calcul de la variation d'entropie

1. **Cas d'un système n'échangeant pas d'énergie avec une source**
On mélange dans un récipient adiabatique une masse m_1 d'eau à la température T_1 avec une masse m_2 d'eau à la température T_2 . Calculer :
 - (a) la température finale du mélange
 - (b) la variation d'entropie du système

(a) **La température finale du mélange est :**

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

(b) **Calcul de la variation d'entropie de la masse d'eau m_1 :**

Il faut imaginer une transformation **réversible** qui amène le système de l'état initial à l'état final :

Pour une transformation à pression constante la masse d'eau m_1 échange la quantité de chaleur :

$$\delta Q_1 = m_1 c_P dT$$

La variation d'entropie de la masse m_1 d'eau est :

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q_1}{T} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{m_1 c_P dT}{T} \\ &= m_1 c_P \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) \end{aligned}$$

Calcul de la variation d'entropie de la masse d'eau m_2 :

Pour une transformation à pression constante la masse d'eau m_2 échange la quantité de chaleur :

$$\delta Q_2 = m_2 c_P dT$$

La variation d'entropie est de la masse m_2 d'eau est :

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \int_{T_2}^{T_f} \frac{\delta Q_2}{T} = \int_{T_2}^{T_f} \frac{m_2 c_P dT}{T} \\ &= m_2 c_P \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \end{aligned}$$

La variation d'entropie du système $m_1 + m_2$ sera :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= m_1 c_P \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + m_2 c_P \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \end{aligned}$$

Montrons que cette quantité est toujours positive :

$$\begin{aligned} \Delta S &= c_P \left(m_1 \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + m_2 \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \right) \\ &= c_P [(m_1 + m_2) \ln(T_f) - (m_1 \ln T_1 + m_2 \ln T_2)] \\ &= (m_1 + m_2) c_P \left[\ln T_f - \left(\frac{m_1 \ln T_1 + m_2 \ln T_2}{m_1 + m_2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\Delta S = (m_1 + m_2) c_P \left[\ln T_f - \left(\frac{(m_1 \ln T_1 + m_2 \ln T_2)}{(m_1 + m_2)} \right) \right]$$

avec :

$$\begin{aligned} \ln T_f &\longrightarrow \log \text{ du barycentre} \\ \frac{(m_1 \ln T_1 + m_2 \ln T_2)}{(m_1 + m_2)} &\longrightarrow \text{barycentre des } \log \end{aligned}$$

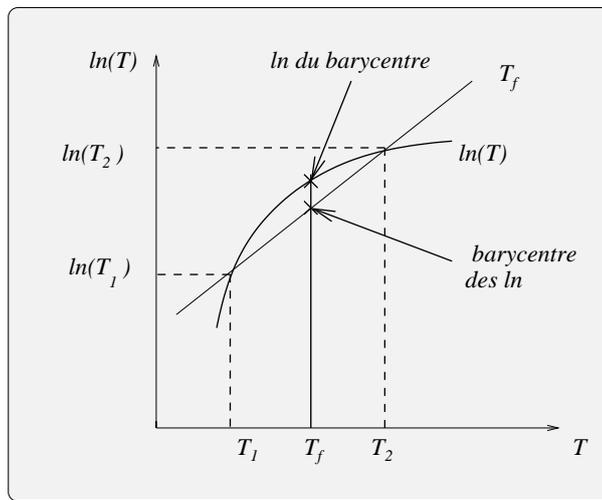


FIGURE 7.6 – \log du barycentre et barycentre des \log

Conclusion :

Le \ln du barycentre de T_f se situe au dessus du barycentre des \ln . La variation d'entropie est donc positive. **La transformation est irréversible.**

7.14 Calcul de la variation d'entropie d'un système avec source

On ne peut effectuer le calcul de la variation d'entropie d'un système échangeant de l'énergie avec une source, comme on le ferait avec un système de capacité calorifique finie. Bien que la capacité calorifique de la source soit infinie, on peut parler d'échange d'énergie à température constante.

La variation d'entropie devient :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_{source}} \int \delta Q = \frac{\Delta Q}{T_{source}}$$

2. Calcul de la variation d'entropie d'un système avec source

Exemple :

Soit un corps de capacité calorifique c_P plongé dans une source à la température T_S .

Le corps reçoit la quantité de chaleur :

$$\Delta Q_{sys} = m c_P (T_S - T_i)$$

Donc la source a reçu la quantité de chaleur :

$$\Delta Q_{source} = -\Delta Q_{sys} = -m c_P (T_S - T_i)$$

La variation d'entropie totale : système + source est :

La variation d'entropie de la source sera :

$$\Delta S_{source} = \frac{\Delta Q_{source}}{T_S} = \frac{-m c_P (T_S - T_i)}{T_S}$$

La variation d'entropie du système et de la source sera :

$$\begin{aligned} \Delta S_{totale} &= \frac{-m c_P (T_S - T_i)}{T_S} + m c_P \ln \left(\frac{T_S}{T_i} \right) \\ &= m c_P \left(\frac{T_i - T_S}{T_S} - \ln \frac{T_i}{T_S} \right) \end{aligned}$$

Montrons que cette quantité est positive

Posons : $X = \frac{T_i - T_S}{T_S}$ soit $\frac{T_i}{T_S} = X + 1$

La variation d'entropie totale devient :

$$\begin{aligned} \Delta S_{totale} &= m C_P (X - \ln(1 + X)) \\ &> 0 \end{aligned} \tag{7.1}$$

7.15 Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V)

Considérons une masse m de gaz subissant une transformation élémentaire réversible caractérisée par les variations :

- de la température dT
- du volume dV

Expression de δQ en fonction des variables (T, V)

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU - \delta W = m c_v dT + P dV \\ &= m c_v dT + \frac{m r T}{V} dV \\ &= m \left(c_v dT + r T \frac{dV}{V} \right)\end{aligned}$$

Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = m \left(c_v \frac{dT}{T} + r \frac{dV}{V} \right)$$

Soit en considérant c_P et r comme des constantes :

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int m \left(c_v \frac{dT}{T} + r \frac{dV}{V} \right) \\ &= m \left(c_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + r \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right)\end{aligned}$$

$$\Delta S = m \left(c_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + r \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right)$$

Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V)

Remarque :

On peut transformer l'expression précédente sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= m \left(c_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + r \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \\
 &= m c_V \left(\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{r}{c_V} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \\
 &= m c_V \left(\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) \\
 &= m c_V \left(\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} \right)
 \end{aligned}$$

$$\Delta S = m c_V \ln \left(\frac{T V^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}} \right)$$

Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V)

$$\Delta S = m c_V \ln \left(\frac{T V^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}} \right)$$

Pour une transformation adiabatique :

$$T V^{\gamma-1} = C^{te} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = 0$$

7.16 Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (P, T) , (P, V)

On démontre de la même façon que selon le couple de variables choisies :

$$\Delta S = m c_P \ln \left(\frac{T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_0 P_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} \right)$$

$$\Delta S = m c_V \ln \left(\frac{P V^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} \right)$$

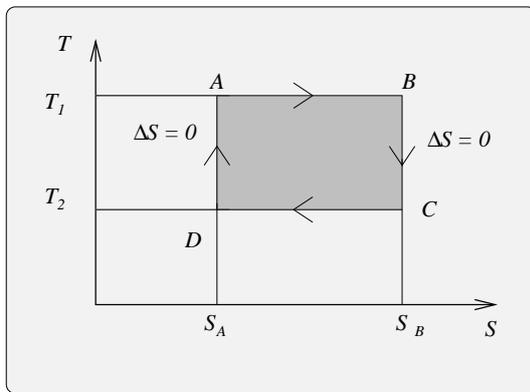
7.17 Calcul de la variation d'entropie totale appliquée au cycle de Carnot

$$\Delta S^{tot} = \Delta S^{sys} + \Delta S^{source}$$

Ce concept permet de déterminer le degré d'irréversibilité des transformations.

1. Cycle de Carnot réversible

La variation d'entropie se produit au cours des transformations AB et CD .



$$\begin{aligned} \Delta S^{syst} &= \Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} \\ &= \frac{Q_{AB}^{rev}}{T_1} + \frac{Q_{CD}^{rev}}{T_2} \\ &= \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\Delta S^{syst} = 0 \text{ Conséquence de l'égalité de Clausius}$$

Calcul de la variation d'entropie totale : cycle de Carnot réversible

$$\begin{aligned} \Delta S^{source} &= \Delta S_{AB}^{source} + \Delta S_{CD}^{source} \\ &= -\frac{Q_{AB}^{rev}}{T_1} - \frac{Q_{CD}^{rev}}{T_2} \\ &= -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\Delta S^{source} = 0 \text{ Conséquence de l'égalité de Clausius}$$

$$\Delta S^{tot} = \Delta S^{sys} + \Delta S^{source} = 0$$

La variation d'entropie totale dans une transformation réversible cyclique est nulle.

2. Calcul de la variation d'entropie totale : cycle de Carnot irréversible

On suppose que la transformation AB est irréversible.

(a) Variation d'entropie du système :

La variation d'entropie ne dépendant pas du chemin suivi :

$$\begin{aligned}\Delta S^{syst} &= \Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} \\ &= \frac{Q_{AB}^{rev}}{T_1} + \frac{Q_{CD}^{rev}}{T_2} \\ &= \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \\ &= 0\end{aligned}$$

(b) Variation d'entropie de la source :

$$\begin{aligned}\Delta S_{AB}^{source} &= \int \frac{-\delta Q_{AB}^{irr}}{T_1} \\ &= -\frac{\Delta Q_{AB}^{irr}}{T_1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{source} &= \Delta S_{AB}^{source} + \Delta S_{CD}^{source} \\ &= -\frac{\Delta Q_{AB}^{irr}}{T_1} - \frac{\Delta Q_{CD}^{rev}}{T_2}\end{aligned}$$

D'après l'inégalité de Clausius :

$$\begin{aligned}\int \frac{\delta Q_{AB}^{irr}}{T_1} &< \int \frac{\delta Q_{AB}^{rev}}{T_1} \\ \frac{\Delta Q_{AB}^{irr}}{T_1} &< \frac{\Delta Q_{AB}^{rev}}{T_1}\end{aligned}$$

Soit

$$\begin{aligned}\Delta S^{source} &= -\frac{\Delta Q_{AB}^{irr}}{T_1} - \frac{\Delta Q_{CD}^{rev}}{T_2} > -\frac{\Delta Q_{AB}^{rev}}{T_1} - \frac{\Delta Q_{CD}^{rev}}{T_2} \\ &> -\left(\frac{\Delta Q_{AB}^{rev}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{CD}^{rev}}{T_1}\right) \\ &> 0\end{aligned}$$

Calcul de la variation d'entropie totale : cycle de Carnot irréversible

$$\Delta S^{tot} = \Delta S^{sys} + \Delta S^{source}$$
$$0 \quad > 0$$

La variation d'entropie totale pour un cycle irréversible est positive :

$$\Delta S^{tot} > 0$$

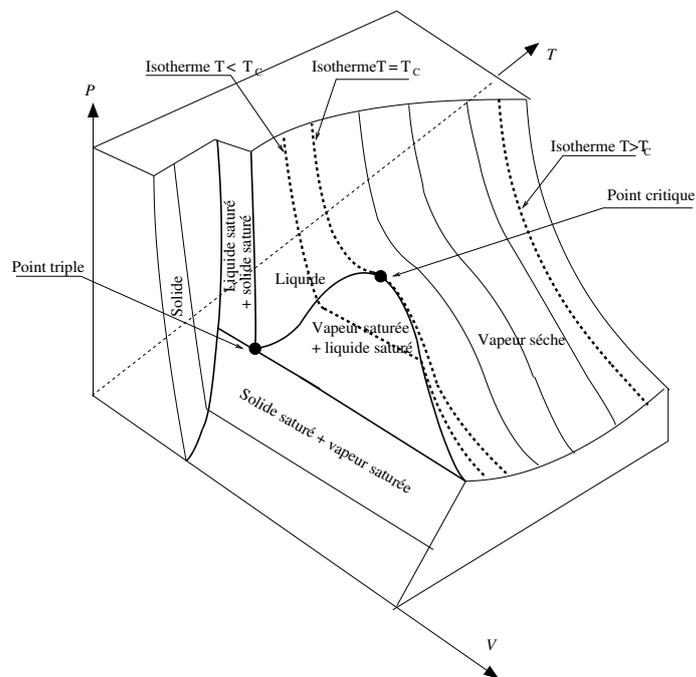
Chapitre 8

Propriétés des corps purs

8.1 Surface d'état :

Un corps pur peut exister sous trois phases : *solide*, *liquide*, *vapeur*.

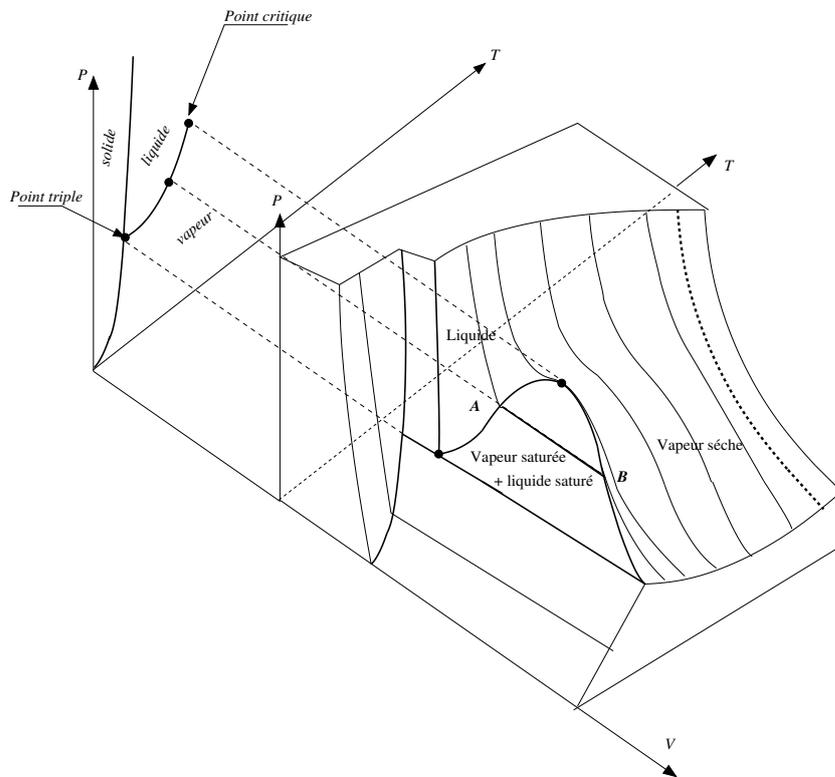
Ces phases n'existent que pour certaines valeurs de la pression P , la température T et le volume V . La représentation de ces états s'effectue en généralisant le tracé des isothermes, chaque isotherme étant contenue dans un plan.



Remarque :

Considérons un mélange liquide-vapeur à la température $T < T_C$. Les différents états de cet équilibre sont représentés par le segment AB , dont la projection dans le plan (P, T) donne un point : à chaque température d'un mélange liquide-vapeur, il ne peut correspondre qu'une pression.

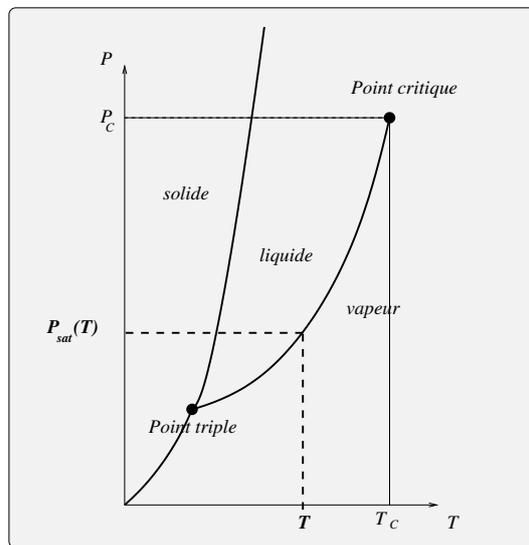
Représentation d'un état d'équilibre liquide-vapeur dans le plan (P, T)



8.2 Pression de vapeur saturante

A une température T donnée, l'équilibre d'un liquide et de sa vapeur n'est possible que sous une pression P qui est la *pression de vapeur saturante*. La courbe représentant la *pression de vapeur saturante* en fonction de la température, distingue deux états du fluide :

- si $P < P_{sat}$ le fluide est dans l'état gazeux,
- si $P > P_{sat}$ le fluide est dans l'état liquide,
- si $P = P_{sat}$ le fluide est en équilibre liquide-vapeur.



8.3 Caractéristiques du point critique

La courbe de pression de vapeur s'arrête brusquement au point critique C : la liquéfaction du gaz ne peut s'observer qu'au dessous de la température critique T_C .

Pour l'eau :

Point triple : $T = 273,16^\circ K$

$P = 611 Pa$

Point critique : $T = 647^\circ K$

$P = 221 \cdot 10^5 Pa$

8.4 Approximation algébrique de la pression de vapeur saturante en fonction de la température

De nombreuses formules ont été proposées pour représenter algébriquement la courbe de la pression de vapeur saturante. La formule de Duperray donne une bonne approximation pour l'eau entre $100^\circ C$ et $200^\circ C$.

$$P = \left(\frac{t}{100} \right)^4$$

Unités : $[P]$: atm. $[t]$: $^\circ C$

8.5 Chaleur latente de vaporisation : L_V

On appelle chaleur latente de vaporisation la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse du liquide à la température T , sous la pression d'équilibre P , pour la transformer en vapeur à la même température et sous la même pression. La chaleur latente de vaporisation diminue lorsque la température s'élève pour s'annuler au point critique. La formule de Clapeyron permet de relier la chaleur latente de vaporisation à la pente de la courbe :

$$L_V = T (u_{vap} - u_{liq}) \frac{dP}{dT} \quad [J \cdot kg^{-1}]$$

u_{vap} : volume massique de la vapeur à la température T .

u_{liq} : volume massique du liquide à la température T .

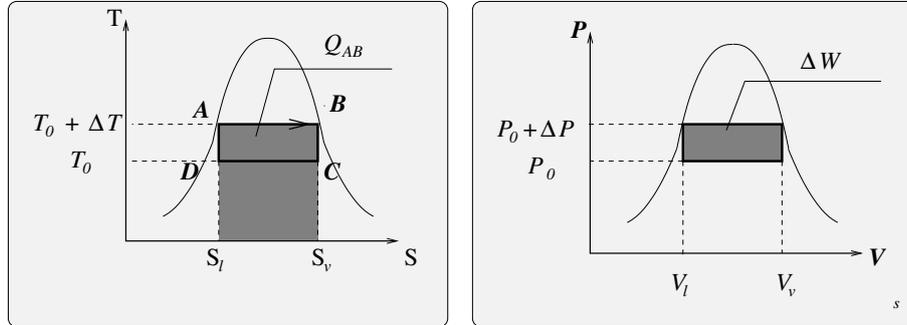
Démonstration (simplifiée) de la formule de Clapeyron :

Considérons un cycle de Carnot ditherme fonctionnant entre deux sources aux températures voisines T_0 et $T_0 + \Delta T$ selon le cycle représenté ci-dessous :

Le rendement du cycle vaut d'après le théorème de Carnot :

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T_0 + \Delta T} = \frac{\Delta T}{T_0}$$

or :



$$\eta = \frac{\Delta W}{Q_{absorb.}} = \frac{\Delta W}{Q_{AB}} = \frac{\int -PdV}{\int TdS} = \frac{\Delta P (V_V - V_L)}{T_0 (S_V - S_L)}$$

On a donc :

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\Delta P (V_V - V_L)}{T_0 (S_V - S_L)}$$

Soit :

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{S_V - S_L}{V_V - V_L} = \frac{L_{L \rightarrow V}}{T (V_V - V_L)}$$

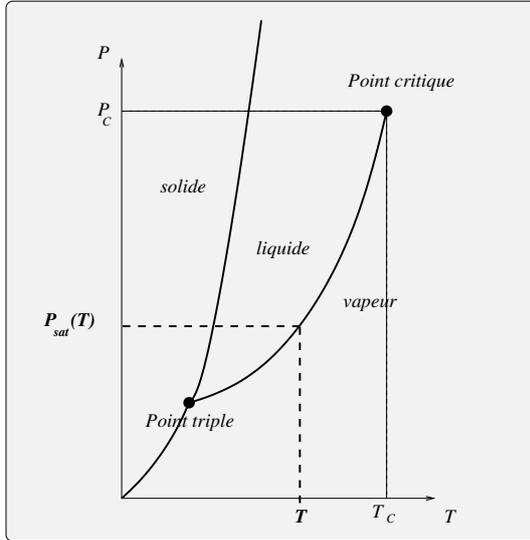
Pour l'unité de masse, et si $\Delta T \rightarrow 0$ alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta P}{\Delta T} \rightarrow \frac{dP}{dT} \\ V_L \rightarrow u_L \\ V_V \rightarrow u_V \end{array} \right.$$

La formule de Clapeyron s'écrit :

$$L_V = T (u_{vap} - u_{liq}) \frac{dP}{dT}$$

La courbe $P = f(T)$ montre que la dérivée $\frac{dP}{dT}$ est différente de 0 pour un équilibre liquide-vapeur. Donc quand T augmente (avec $T < T_C$), $u_{vap} \rightarrow u_{liq}$ et donc $L_V \rightarrow 0$. La chaleur latente de vaporisation est donc une fonction décroissante de la température.



Montrons que la courbe $L_V = f(T)$ admet une tangente verticale en $T = T_C$

$$\frac{dL_V}{dT} = (u_V - u_L) \frac{dP}{dT} + T(u_V - u_L) \frac{d^2P}{dT^2} + T \left(\frac{du_V}{dT} - \frac{du_L}{dT} \right) \frac{dP}{dT}$$

Quand $T \rightarrow T_C$, $u_V \rightarrow u_L$ et donc :

$$\frac{dL_V}{dT} \rightarrow T_C \left(\frac{du_V}{dT} - \frac{du_L}{dT} \right) \frac{dP}{dT}$$

Montrons que :

$$\lim_{T \rightarrow T_C} \left(\frac{du_V}{dT} \right) = -\infty$$

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow T_C} \left(\frac{du_V}{dT} \right) &= \frac{1}{m} \left(\frac{dV}{dT} \right) = \frac{1}{m} \left(\frac{dV}{dP} \right) \left(\frac{dP}{dT} \right) \\ &= \frac{1}{m} \left(\frac{1}{\left(\frac{dP}{dV} \right)} \right) \left(\frac{dP}{dT} \right) = \frac{1}{m} \left(\frac{1}{0^-} \right) \left(\frac{dP}{dT} \right) \\ &= -\infty \end{aligned}$$

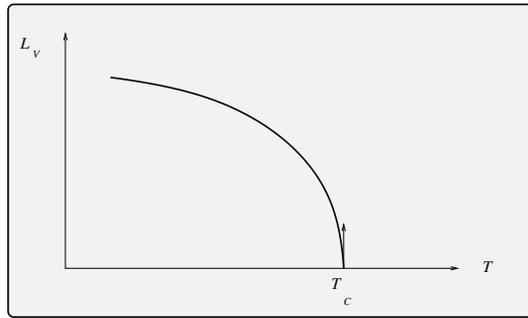
On démontre de même que :

$$\lim_{T \rightarrow T_C} \left(\frac{du_L}{dT} \right) = +\infty$$

Conclusion :

$$\frac{dL_V}{dT} = -\infty$$

La courbe $L_V = f(T)$ admet une tangente verticale en $T = T_C$.



8.6 Formule de Rankine

La formule de Clapeyron permet de caractériser la courbe de vaporisation, pour des températures éloignées de la température critique :

Si $T \ll T_C$ alors $u_V \gg u_L$ et la formule de Clapeyron s'écrit :

$$L_V = T u_V \frac{dP}{dT}$$

$$\text{Or } P = \frac{m r T}{V} = \frac{r T}{u_V} \implies u_V = \frac{r T}{P}$$

La formule de Clapeyron devient :

$$L_V = T u_V \frac{dP}{dT} = T \frac{r T}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{r T^2}{P} \frac{dP}{dT}$$

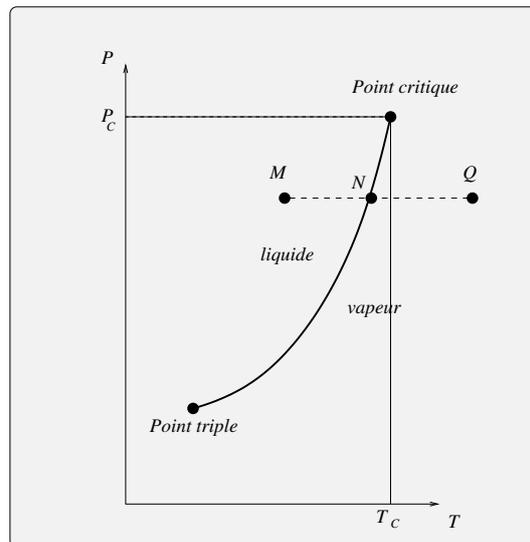
$$\implies \frac{dP}{P} = \frac{L_V}{r} \frac{dT}{T^2}$$

En intégrant il vient :

$$\ln(P) = -\frac{L}{rT} + C^{te}$$

8.7 Retards à la vaporisation et à la liquéfaction

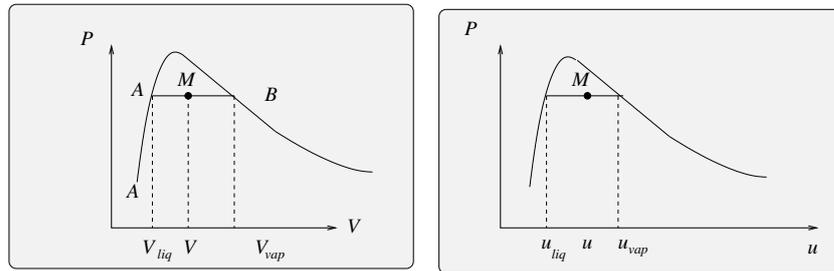
Considérons un état liquide représenté par le point M dans le plan P, T . Par un chauffage isobare du liquide on atteint le point N sur la courbe de vaporisation et normalement en N , doit apparaître le début de la vaporisation du liquide. En quittant le point N la totalité du liquide doit être vaporisée et l'on procède alors à la surchauffe de la vapeur. Or pour un corps extrêmement pur il ne se produit pas de vaporisation, le corps reste à l'état liquide au delà du point N . Le corps se trouve en état métastable. La modification infinitésimale d'un des paramètres détruit cette équilibre et le liquide se vaporise totalement.



Le retard à la liquéfaction a été mis à profit dans un appareil de détection des particules radioactives appelé "chambre de Wilson". La traversée d'une enceinte, dans laquelle est placée une vapeur surchauffée en état métastable, par une particule radioactive provoque la liquéfaction de la vapeur : il y a détection de la particule.

8.8 Définition de l'état d'un mélange

On peut caractériser l'état d'un mélange liquide-vapeur à l'aide de la température T et du volume V qu'occupe ce mélange. La pression P , le volume massique du liquide et de la vapeur sont alors totalement déterminés à partir de la température :



Soit x la proportion massique de vapeur contenue dans le mélange :

$$x = \frac{m_{vap}}{m_{vap} + m_{liq}}$$

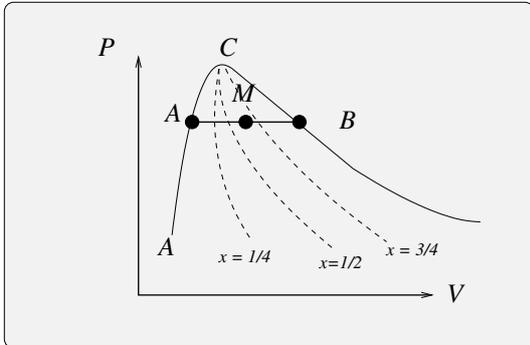
La masse totale du mélange est : $m = m_{vap} + m_{liq}$

Le volume massique est : $u = \frac{V}{m} = \frac{m_{vap} u_{vap} + m_{liq} u_{liq}}{m_{vap} + m_{liq}}$

$$u = x u_{vap} + (1 - x) u_{liq}$$

$$x = \frac{u - u_{liq}}{u_{vap} - u_{liq}}$$

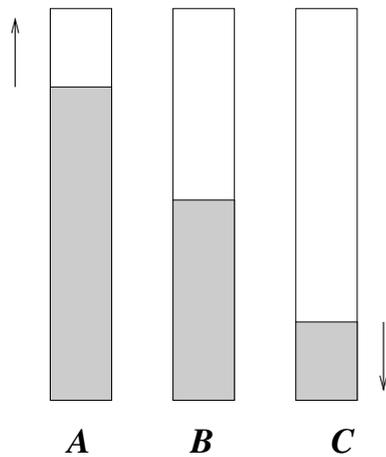
Dans la représentation de Clapeyron, les quantités $u - u_{liq}$ et $u_{vap} - u_{liq}$ sont représentées par les longueurs des segments AM et AB . On peut tracer les courbes isotitriques en joignant les points qui partagent les cordes AB dans le même rapport : toutes ces courbes partent du point critique C



8.9 Chauffage à volume constant : tubes de Natterer

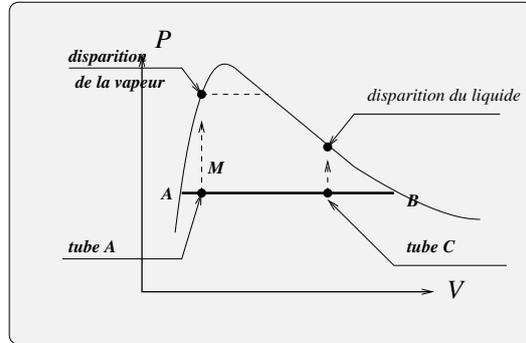
Considérons trois tubes *A*, *B*, et *C* contenant de l'anhydride carbonique (CO_2) partiellement liquéfié selon les proportions représentées ci-dessous :

Lors du chauffage de ces trois tubes ($T < T_C$) on constate :



- **Tube A** : Le niveau du liquide monte et atteint le sommet du tube,
- **Tube B** : le niveau du liquide reste stable,
- **Tube C** : le niveau du liquide baisse jusqu'à la vaporisation totale du liquide.

On peut interpréter ces résultats en utilisant le tracé des courbes isotériques dans le diagramme de Clapeyron :



Le chauffage s'effectuant à volume constant, le point représentatif de l'évolution de chaque tube évolue sur une verticale.

- **Tube A** : Le segment AM diminue lors de la transformation : toute la vapeur se liquéfie.
- **Tube B** : Le rapport des segments $\frac{AM}{MB}$ reste constant : il n'y a pas d'évolution.
- **Tube C** : Le segment MB diminue lors de la transformation : tout le liquide se vaporise.

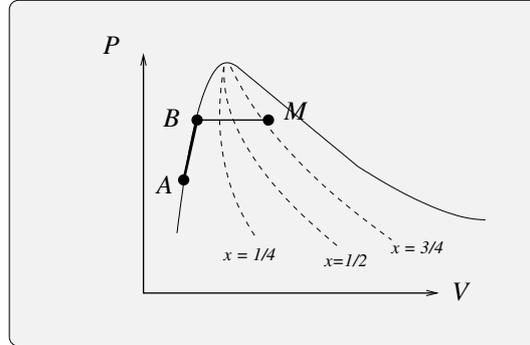
8.10 Entropie d'une vapeur saturée

Soit un mélange de masse totale m et de titre x . Calculons la variation d'entropie entre les points A et M :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_A^M \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^M \frac{\delta Q}{T} \\ &= \int_A^B \frac{m c_{liq} dT}{T} + \int_B^M \frac{L dx m}{T} \\ &= m c_{liq} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{L x m}{T} \end{aligned}$$

8.11 Détente adiabatique d'une vapeur saturée ou surchauffée

L'équation d'une détente adiabatique ($1 \rightarrow 2$) d'un mélange liquide-vapeur s'écrit :



$$\begin{aligned}
 S(1) &= S(2) \\
 m c_{liq} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + \frac{L_1 x_1 m}{T_1} &= m c_{liq} \ln \left(\frac{T_2}{T_0} \right) + \frac{L_2 x_2 m}{T_2} \\
 m c_{liq} \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) &= \frac{L_2 x_2 m}{T_2} - \frac{L_1 x_1 m}{T_1} \\
 c_{liq} \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) &= \frac{L_2 x_2}{T_2} - \frac{L_1 x_1}{T_1}
 \end{aligned}$$

Exemple :

Considérons une vapeur d'eau saturée sèche à $200^\circ C$ que l'on détend jusqu'à $100^\circ C$:

$$\begin{cases} x_1 = 1 \\ T_1 = 473^\circ K \end{cases} \implies \begin{cases} x_2 = ? \\ T_2 = 373^\circ K \end{cases}$$

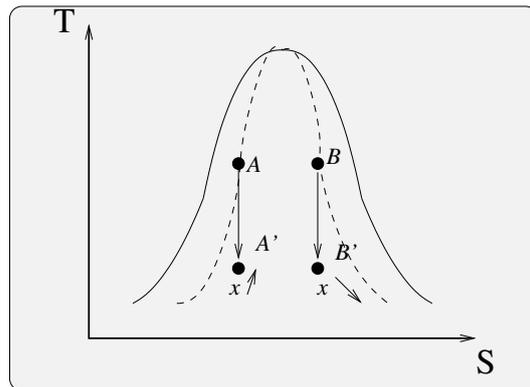
$$\text{On donne : } \begin{cases} L_1 = 1941 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ L_2 = 2254 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ c_{liq} = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 x_2 &= \frac{T_2}{L_2} \left(c_{liq} \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + \frac{L_1 x_1}{T_1} \right) \\
 &= 0,84
 \end{aligned}$$

1/7 de la vapeur s'est condensée sous forme de gouttelettes.

Remarque :

La détente adiabatique d'une vapeur saturée peut produire soit une condensation, soit une évaporation :



CHAPITRE 8. PROPRIÉTÉS DES CORPS PURS

Ce cours n'aborde que la présentation des deux premiers principes de la thermodynamique. Les applications élémentaires sont présentées au cours du deuxième semestre.