



# Chapitre 1-Thermodynamique

## Du microscopique au macroscopique

### Notions de base

La thermodynamique classique est l'étude d'un ensemble de particules qu'on appellera « système » et de son évolution, en particulier de ses échanges avec l'extérieur.

La description que nous allons en faire sera essentiellement macroscopique, c'est à dire que nous nous intéresserons à des grandeurs caractérisant le système dans sa globalité et non pas à l'échelle des particules elles-mêmes.

La justification de l'approche macroscopique vient du fait qu'un échantillon de matière, aussi petit soit-il contient un nombre gigantesque de particules. Il est alors complètement impossible -et inutile- de suivre l'évolution de chacune d'entre elles.

De plus, le grand nombre de particules impliqué permet également de faire l'hypothèse du milieu continu et de définir des grandeurs par unité de volume. Néanmoins, il nous faut commencer par une analyse microscopique (à l'échelle des particules) succincte pour comprendre les processus physiques à l'œuvre.

#### I. Du microscopique au macroscopique

##### A. Particules microscopiques

Lorsqu'on parle de particule on se place à l'échelle microscopique, ce sont des atomes, des molécules, éventuellement des particules élémentaires, protons, neutrons, électrons.

##### B. Systèmes fermés et ouverts

Cette notion est très importante pour la suite du cours :

- Un système fermé est constitué des mêmes particules à l'instant  $t$  qu'à l'instant intérieur  $t'$ . Pour ces systèmes on pourra utiliser des lois de conservation courantes en physique.
- Un système ouvert est un système qui n'est pas fermé, c'est à dire que les particules qui le constituent ne sont pas toujours les mêmes.
- Dans la pratique, avec une machine parcourue par un fluide, un élément donné de cette machine (un compresseur, une turbine...) pourra être considéré comme un système ouvert même si la machine dans son ensemble est un système fermé

## C. Caractérisation macroscopique des systèmes

Lorsqu'on a un très grand nombre de particules, on ne peut pas les suivre individuellement. Il faut donc chercher **une description « collective »**. De plus il est expérimentalement impossible –et inutile- de faire des mesures locales et instantanées.

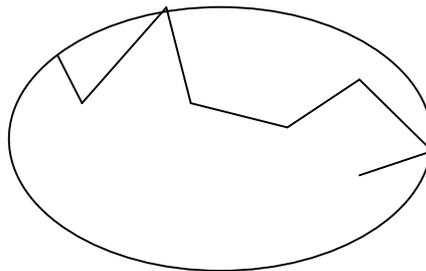
Ainsi on va définir et mesurer des grandeurs moyennées dans le temps et l'espace qui décrivent la collection de particules, **ce sont des grandeurs macroscopiques**.

## La thermodynamique fait partie de la physique macroscopique

### II. Le modèle du gaz parfait

Considérons  $N$  particules gazeuses *identiques* dans un volume  $V$ . Ces  $N$  particules constitueront *un gaz dit parfait* sous certaines conditions :

- Les particules doivent être des sphères indéformables, un bon exemple étant un gaz monoatomique. La taille des sphères doit pouvoir être considérée comme négligeable.
- Les particules, en perpétuelle agitation, subissent des chocs. Ces chocs doivent être parfaitement élastiques
- Il n'y a aucune force d'interaction entre les particules. Cela est vérifié lorsque les particules sont éloignées les unes des autres (sauf au moment des chocs). Il faudra donc avoir peu de particules par rapport au volume disponible et donc un gaz dit raréfié



*La trajectoire d'une particule d'un gaz parfait est une ligne brisée, les changements de direction correspondant aux chocs entre particules ou sur les parois*

### III. Equilibre statistique, valeurs moyennes

#### A. Etat d'équilibre statistique

Les particules constituant le gaz, ou le fluide en général sont en perpétuel mouvement. Ainsi on ne peut pas définir d'état d'équilibre par l'immobilité des particules dans un référentiel donné.

On parle donc d'état d'équilibre statistique si on peut attribuer une valeur moyenne fixe par rapport au temps aux grandeurs physiques qui caractérisent le système (ces grandeurs vont être introduites dans la suite du chapitre)

*Pouvoir définir de telles moyennes suppose que le volume qu'on considère est grand, le nombre de particules élevé. On voit donc que l'étude sera nécessairement macroscopique.*

## B. Exemple de valeurs moyennes

### 1. La densité de particules

La densité volumique en un point M est définie par  $n = dN/d\tau$ , dN étant le nombre de particules comprises dans le volume  $d\tau$  autour du point M. n est fonction du temps, plus le volume  $d\tau$  sur lequel n est calculé est petit et plus n sera variable.

Plus précisément si le gaz est en équilibre statistique, n fluctuera autour d'une valeur moyenne, ces fluctuations étant d'autant plus grandes que le volume  $d\tau$  est petit.

Il suffira donc de faire un grand nombre de mesures successives (c'est à dire opérer pendant un durée t grande) pour obtenir la valeur moyenne de n.

Si on effectue k mesures la valeur moyenne de n est alors donnée par

$$\langle n \rangle \approx \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k n_i$$

et plus rigoureusement  $\langle n \rangle = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k n_i$

En état d'équilibre statistique  $\langle n \rangle$  sera indépendante du temps, dans certains cas (fréquents)  $\langle n \rangle$  pourra aussi être indépendante du point M, elle sera alors uniforme.

### 2. La vitesse moyenne

Chaque particule i a pour vitesse  $v_i$  et le vecteur vitesse moyen est donné par :

$$\vec{u} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \vec{v}_i$$

Lorsque le gaz est en équilibre  $\vec{u}$  est nulle, les particules sont animées de vitesse individuelle mais la vitesse moyenne est nulle.  $\vec{u}$  pourra ne pas être nulle dans le cas d'un écoulement dans un tuyau par exemple.

Par contre la vitesse quadratique moyenne  $u^2$  n'est pas nulle. Dans le cas d'un gaz en équilibre cette vitesse quadratique est indépendante du temps.

#### IV. Les différentes énergies et la notion d'énergie interne

De façon générale l'énergie d'un système est constituée d'énergie cinétique et d'énergie potentielle.

On distingue :

- L'énergie cinétique et l'énergie potentielle des particules elles-mêmes, associées à toutes les forces intérieures au système, on appellera cette énergie, **énergie interne**
- L'énergie cinétique et l'énergie potentielle macroscopiques du système (par exemple un système en mouvement, ou soumis à la gravité), ces énergies constitueront une **énergie macroscopique**
- **L'énergie totale ou d'ensemble est la somme des énergies interne et macroscopique.**

##### A. Energie cinétique du système de particules (entrant dans l'énergie interne)

Considérons une assemblée d'un grand nombre  $N$  de particules, l'énergie cinétique  $E_c$  est définie par :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \text{ où } v_i \text{ est la vitesse de chaque particule de masse } m_i$$

Lorsque toutes les particules sont identiques ( $m_i=m$ ) et en équilibre statistique alors

$$E_c = \frac{1}{2} N m u^2 \text{ où } u^2 \text{ est la vitesse quadratique moyenne.}$$

Remarques:

1. Attention cette formule ne tient pas compte du mouvement d'ensemble du fluide et il faudra alors rajouter une énergie macroscopique.
2. En mécanique macroscopique, sans frottements, on ne considère pas cette énergie cinétique interne pour n'étudier que le mouvement d'ensemble

##### B. Interactions entre particules (entrant dans l'énergie interne)

Ces interactions interviennent dans l'énergie potentielle. En fait les particules constituant le système sont soumises à des interactions mutuelles d'ordre gravitationnel et électromagnétique si elles sont chargées. Ces forces dérivent d'un potentiel.

Prenons l'exemple familier de deux particules reliées par un ressort, l'énergie potentielle associée à cette interaction est  $E_p = 1/2 k (l-l_0)^2$  où  $l_0$  est la longueur à vide du ressort,  $l$  la distance entre les deux particules et  $k$  la raideur du ressort. L'énergie totale du système des deux particules est :

$$U = 1/2 m_1 v_1^2 + 1/2 m_2 v_2^2 + 1/2 k (l-l_0)^2$$

### C. Energie interne d'un système

L'énergie interne d'un système est définie comme l'énergie totale du système hormis l'énergie macroscopique, en pratique pour les systèmes au repos cette énergie interne est la seule énergie à considérer (mais pas pour les systèmes en mouvement). On désigne traditionnellement l'énergie interne par la lettre  $U$ . Considérons deux systèmes  $S_1$  et  $S_2$  d'énergie interne  $U_1$  et  $U_2$ . On réunit les deux systèmes en un seul système  $S$  d'énergie  $U$ . Si on peut écrire

$$U=U_1+U_2$$

alors  $U$  est alors **une grandeur extensive**. Cette propriété est vérifiée en thermodynamique

### V. Notion de pression

**La notion de pression est reliée au transport de la quantité de mouvement.**

Considérons une surface  $dS$ . Soit la quantité de mouvement échangée pendant la durée  $dt$  entre les deux régions situées de part et d'autre de  $dS$  (ou encore la variation de quantité de mouvement de l'ensemble des particules heurtant  $dS$ ).

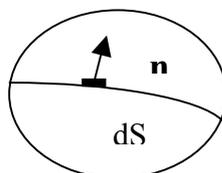
La variation par unité de temps de la quantité de mouvement constitue une force, elle s'appelle la force de pression  $df$ . La pression  $p$  est définie par la relation :

$df = p \mathbf{n} dS$ ,  $\mathbf{n}$  étant la normale à la surface

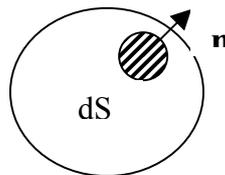
Etudions deux cas :

- Au sein d'un gaz en équilibre, si on veut calculer la pression interne, on considère un point  $I$  quelconque et une surface  $dS$  autour de  $I$ . Du fait de l'homogénéité de la répartition des particules et de l'isotropie des vitesses, la même force s'exerce des deux côtés de la surface  $dS$ , quelle que soit l'orientation de la surface  $dS$ , ainsi la pression interne sera une grandeur intrinsèque ne dépendant pas de la surface considérée.

Autrement dit la résultante des forces s'exerçant sur la surface  $dS$  est nulle.



- Sur une paroi délimitant le fluide, si on calcule la pression du fluide (la pression intérieure) la force exercée par le fluide sur la paroi sera donnée en fonction de l'orientation des surfaces considérées. Ainsi dans le cas suivant, la force exercée est  $df = p \mathbf{n} dS$ , elle serait égale à  $- p \mathbf{n} dS$  si la surface  $dS$  était orientée vers l'intérieur.



On montre que pour des particules identiques de masse  $m$ , la pression se calcule en fonction des grandeurs statistiques caractéristiques de ces particules:

$$p = 1/3 \langle n \rangle m u^2$$

## VI. La température

### A. Définition « cinétique »

La température nous apparaît comme une notion intuitive car elle est liée à des sensation d'origine physiologique. Néanmoins chacun sait qu'il est difficile de la quantifier. Le physicien a donc besoin **d'une définition objective** de cette température.

Une étude complète de cette notion nous emmènerait trop loin pour le but de ce cours. Nous donnerons dans ce chapitre une définition de la température liée à la théorie cinétique des gaz (c'est à dire l'étude microscopique) en nous limitant au cas du gaz parfait en équilibre statistique. Nous reprendrons la notion de température plus tard dans le cours.

L'énergie cinétique moyenne d'une particule de masse  $m$  de ce gaz parfait est  $\langle e_c \rangle = 1/2 m u^2$ . L'énergie interne du gaz composé de  $N$  particules est  $U = 1/2 N m u^2$  puisqu'il n'y a pas d'interactions dans le cas d'un gaz parfait.

Par définition la température  $T$  du gaz parfait est définie par la relation :  
 $U = 1/2 N m u^2 = 3/2 N k T$ ,  $k$  étant la constante de Boltzman. Le facteur  $3/2$  est justifiable dans une étude cinétique des gaz

→ **Exercice 1**

*Remarques :*

1. la loi de Joule qui énonce que l'énergie interne du gaz parfait est fonction seulement de sa température ( $U(T)$ ) est justifiée par la relation  $U = \frac{3}{2} N k T$ . (Elle a été trouvée de façon empirique, avant le développement de la théorie cinétique).
2. La formule  $U = \frac{3}{2} N k T$  est valable pour un gaz mono-atomique

### B. Equation d'état du gaz parfait

On a établi :

$$p = \frac{1}{3} \langle n \rangle m u^2 \text{ et } U = \frac{1}{2} N m u^2 = \frac{3}{2} N k T$$

En définissant  $\langle n \rangle = N/V$ ,  $V$  étant le volume du fluide (cette relation suppose que  $\langle n \rangle$  est uniforme) et  $N$  le nombre de particules, on déduit

$$p V = N k T$$

qui constitue l'équation d'état du gaz parfait.

Remarque : on obtient l'expression de l'équation d'état en fonction de la constante molaire  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  du gaz parfait en introduisant le nombre de moles  $n$  et le nombre d'Avogadro  $N$  :

$$N = n N \text{ et } R = k N$$

On en déduit  $p V = n R T$ , obtenue également expérimentalement au XIXème siècle.

Autre formulation utile :

On divise la relation précédente par la masse totale du gaz  $m$  :

$$pV/m = n/m RT$$

$V/m$  est l'inverse de la masse volumique  $\rho$ , et  $m = n M$  si  $M$  est la masse molaire du gaz (29g pour l'air)

Alors  $p = \rho r T$  avec  $r = R/M$ . Dans le cas de l'air  $r = 8.314/29E-3 = 287 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$

### C. Equation d'état des gaz réels (non utilisé dans ce cours)

Le modèle du gaz parfait ne représente pas toujours la réalité et il est parfois nécessaire d'introduire une fonction d'état plus complexe. On utilise souvent l'équation de van der Waals qui apparaît comme une modification de la loi des gaz parfaits:

$$(p + a/V^2) (V - b) = RT$$

Le terme  $a/V^2$  tient compte des forces inter-moléculaires

Le terme  $b$  tient compte du volume propre des molécules considérées comme infiniment petites dans le cas du gaz parfait.

#### D. Notion d'équilibre thermique

Plutôt que de parler d'équilibre statistique comme nous l'avons fait depuis le début du chapitre on définit aussi cet état comme **un état en équilibre thermique**.

La température ainsi définie (cf. paragraphe précédent) est la température thermodynamique.

### VII. Variables extensives et intensives

Il est essentiel de faire la différence entre variables intensives et extensives. Nous avons déjà souligné que l'énergie interne  $U$  est une grandeur extensive si l'énergie potentielle d'interaction peut être négligée.

Généralisons cette notion : soit  $X_1$  une grandeur macroscopique caractéristique du système  $S_1$  et  $X_2$  du système  $S_2$ . On réunit les systèmes  $S_1$  et  $S_2$  en un système  $S$ , si la grandeur  $X$  du système  $S$  est donnée par  $X = X_1 + X_2$  alors  $X$  est une grandeur extensive.

Citons quelques grandeurs extensives : le volume (la surface ou la longueur), l'énergie interne (cas sans interaction), le nombre de particules, la charge électrique. Nous verrons plus tard que l'entropie est une grandeur extensive. On pourra définir des flux pour les variables extensives qui pourront donc varier au cours du temps, c'est le cas des flux de courant ou de matière.

Une grandeur intensive est une grandeur qui ne correspond pas à la relation d'extensivité. Plus spécifiquement : si la réunion de  $n$  systèmes identiques en équilibre caractérisés par la grandeur  $X$  donne un système en équilibre encore caractérisé par  $X$  alors  $X$  est un paramètre intensif. C'est typiquement le cas de la température ou de la pression.

# Chapitre 2. Premier principe de la thermodynamique

## I. Travail et chaleur fournis à un système, notion de transformation

On considère un système  $S$ , qui n'est pas isolé mais qui peut subir des échanges d'énergie avec l'extérieur.

Lorsque le système évolue d'un état initial 1 à un état final 2 **on dit qu'il subit une transformation. Comment varie son énergie totale ?**

Le système est soumis en général à des **forces extérieures**, qui au cours de la transformation effectuent **un travail  $W$** , il peut s'agir des forces de pression extérieure (cas le plus fréquent) mais aussi le travail de forces électriques etc... On peut aussi envisager que le travail soit fourni par le système au milieu extérieur. **Dans tous les cas il s'agit d'une énergie que le système échange avec l'extérieur.**

Ce travail est calculé en utilisant les lois de la mécanique ou de l'électricité (voir plus loin le calcul des forces de pression).

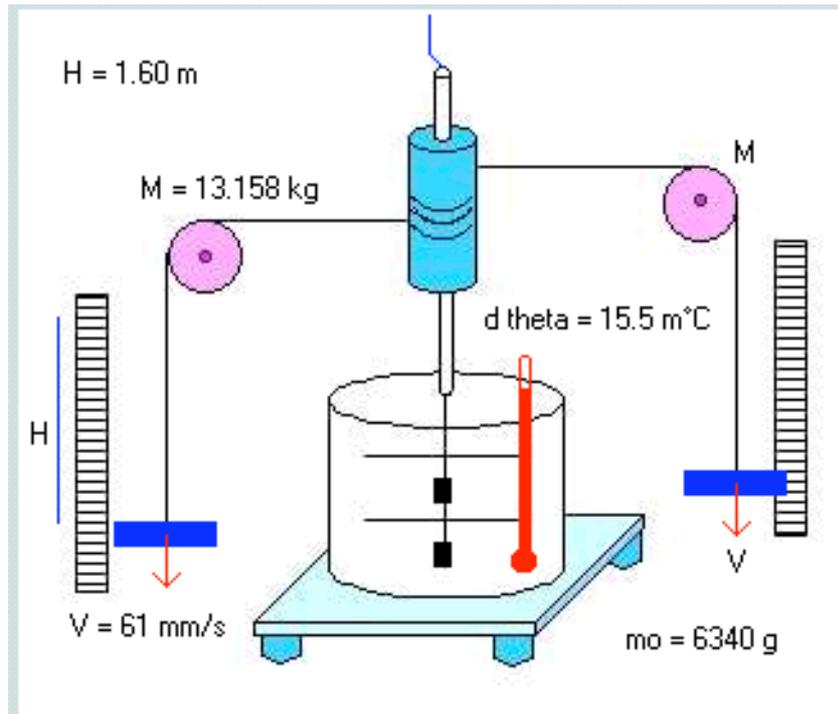
Dans la majorité des cas ce travail  $W$  « macroscopique » ne suffit pas à expliquer la variation d'énergie interne du système au cours de la transformation. Il est nécessaire de rajouter une énergie non prise en compte à l'échelle macroscopique qui sera appelée **chaleur fournie ou reçue par le système**. L'unité de chaleur sera donc le Joule puisqu'il s'agit d'une énergie. La chaleur est en fait l'énergie cinétique due aux mouvements désordonnés des particules comme on l'a vu avec la définition de  $T$ .

*Exemple d'un échange de chaleur (pas de travail échangé):*

Un récipient d'eau est placé sur une plaque chauffante, le travail des forces extérieures est nul (la paroi est fixe), seule de la chaleur est fournie au récipient d'eau. Les molécules ont une plus grande agitation (puisque  $T$  croît), l'énergie interne est donc modifiée. On a transféré de l'énergie au système sans travail de forces extérieures, mais par apport de chaleur.

*Expérience de Joule*

Dans un calorimètre (enceinte perméable à la chaleur) on met de l'eau et un agitateur rotatif avec des ailettes, le brassage est uniforme



Note : calcul de l'énergie potentielle lors de la chute d'une des masses M  
 $P = Mg \quad z = -dE_p/dz$   
 Soit  $E_p = -Mgz + cte$   
 En  $z=0$  on peut dire  $E_p = C$   
 En H  $E_p = -MgH + C$   
 $E_p$  est de l'énergie « en réserve »

C'est la chute des poids sur les poulies qui entraîne l'agitateur, on mesure ainsi l'énergie apportée au rotateur

Un thermomètre permet de mesurer la température de l'eau

Soit  $T_i$  la température initiale et  $T_f$  la température finale

**On constate que la température de l'eau s'élève**

Si H est la hauteur de déplacement des deux poulies alors la variation d'énergie apportée à l'eau entre l'état initial et l'état final peut se calculer

L'énergie se conserve donc  $E_i = E_C + E_p = 0 + C$ .

Au départ pas d'énergie cinétique et on prend l'énergie potentielle égale à C (constante) car  $E_p = -2Mg z + C$  et on pose  $z=0$  au départ (2 masses M)

Au final les poulies ont une vitesse V et elles se sont déplacées de H soit

$$E_f = \frac{1}{2} mV^2 - 2mgH + C$$

Puisqu'il y a conservation de l'énergie la différence  $E_f - E_i$  doit être retrouvée et sert en fait à chauffer le liquide

$$\Delta E = E_f - E_i = \frac{1}{2} mV^2 - 2MgH$$

Ainsi le déplacement des masses a apporté de l'énergie au système en faisant tourner l'agitateur

Si la masse de liquide est  $m_l$  et l'élévation de température  $\Delta T$ , Joule a constaté que le rapport  $\Delta E / m_l \Delta T = cte$  (4.18 en pratique)

**Remarque : on compte positivement un travail ou une chaleur reçu(e) par le système et négativement un travail ou une chaleur fourni(e) par le système**

## II. Premier principe de la thermodynamique

*Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme*

### A. Enoncé du premier principe

Le premier principe traduit la conservation de **l'énergie totale** d'un système au cours d'une transformation :

**Lorsqu'un système subit une transformation d'un état 1 à un état 2, la somme algébrique des travaux et de la chaleur échangés ou acquis par le système au cours de la transformation est égale à la variation d'énergie  $E_2 - E_1$ . Elle est indépendante de la nature de la transformation et ne dépend que de l'état initial et de l'état final.**

$$\boxed{E_2 - E_1 = W + Q}$$

Dans le cas le plus général l'énergie potentielle et cinétique du système a varié au cours de la transformation (énergie macroscopique) et :

$$E_2 - E_1 = U_{2 \text{ int}} + E_{2 \text{ pot, mac}} + E_{2 \text{ cin, mac}} - (U_{1 \text{ int}} + E_{1 \text{ pot, mac}} + E_{1 \text{ cin, mac}})$$

L'énergie cinétique macroscopique est en général une vitesse d'ensemble du fluide soit  $\frac{1}{2} M V^2$ , l'énergie potentielle peut par exemple être celle liée au poids du fluide dans le cas d'une pompe ( $E_p = -MgH$ ).

Souvent cependant les énergie potentielle et cinétique macroscopiques ne varient pas et on est ainsi amené à donner une place prépondérante à l'énergie interne.

### B. L'énergie interne, une fonction d'état

**Il existe une énergie interne  $U$  au système ne dépendant que de l'état du système.** Dans le cas d'une transformation d'un état 1 à un état 2 l'énergie interne variera de la quantité  $U_2 - U_1$ . **Une telle grandeur ne dépend que de l'état du système** (et pas de la façon dont le système a été amené dans cet état) **et est appelée fonction d'état.**

D'après ce qu'il a été dit au paragraphe précédent, lors de la transformation 1→2, il peut y avoir séparément ou simultanément un échange d'énergie sous forme de travail ou de chaleur.

En supposant aucune variation de l'énergie potentielle et cinétique globale du système on écrit alors (forme usuelle du premier principe de la thermodynamique)

$$\boxed{U_2 - U_1 = W + Q}$$

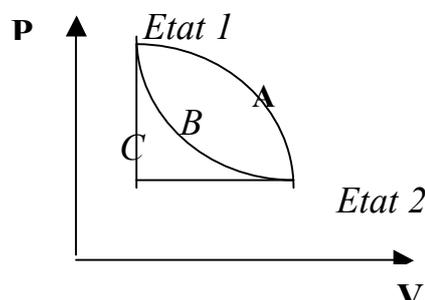
*Démontrer cette formule en considérant une transformation d'un état A jusqu'à un état B puis retour vers l'état A par deux chemins différents empruntant le même chemin de retour de B vers A.*

**Attention:**

- W et Q dépendent séparément de la transformation subie, seule leur somme est indépendante du chemin parcouru de l'état 1 à l'état 2.
- Le premier principe introduit ici s'applique aux systèmes fermés et au repos, sinon il faut repartir de la conservation générale de l'énergie (voir aussi paragraphe D)
- Une convention de signe très stricte régit les échanges thermodynamique, un travail ou une chaleur cédée par le système est noté négative, les grandeurs reçues sont comptées positives. On se place du point de vue du système étudié

C. Coordonnées de Clapeyron, cycles

Les principales grandeurs caractéristiques des fluides sont la pression, le volume et la température (cf. l'équation d'état des gaz parfaits). Ainsi on utilise souvent les coordonnées et le diagramme dits de Clapeyron pour représenter les transformations d'un système, avec **en abscisse le volume et en ordonnée la pression**. La dernière et troisième coordonnée se déduit des deux précédentes (ici T) grâce à l'équation d'état.



On passe de l'état 1 à l'état 2 par plusieurs trajets possibles A, B ou C. La variation d'énergie interne au cours de la transformation 1→2 est la même quel que soit le trajet suivi et vaut  $U_2-U_1$ . Par contre les travaux et chaleurs échangés W et Q dépendent du trajet

Cas particulier d'un cycle :

Dans le cas d'une transformation cyclique on part de l'état 1 et on y retourne (l'état 2 coïncide avec l'état 1) après avoir décrit une boucle fermée dans le diagramme de Clapeyron.

Dans ce cas  $U_2=U_1$  et  $W+Q=0$

D. L'introduction de forces macroscopiques

Dans certains cas, il peut apparaître une énergie « macroscopique » qui n'est pas comprise dans l'énergie interne. Un exemple classique est lorsque le système a un mouvement d'ensemble, il faut alors tenir compte de l'énergie cinétique macroscopique  $\frac{1}{2} m V_G^2$  où  $V_G$  est la vitesse du centre de masse du système. Ce sera par exemple le cas d'un gaz circulant dans une tuyère horizontale afin d'être dilaté ou comprimé, si la gaz entre avec la vitesse d'ensemble  $V_1$  et ressort avec la vitesse  $V_2$ .

Dans ce cas le premier principe s'exprime de la façon suivante :

$$W+Q = (\frac{1}{2} m V_2^2 + U_2) - (\frac{1}{2} m V_1^2 + U_1)$$

On reprendra ce concept en détail au chapitre 6.

E. Expression différentielle du premier principe

Cette formulation du premier principe **sera particulièrement utile pour les calculs**. Il est donc fondamental de bien la dominer.

On peut énoncer le premier principe de la façon suivante :

**Au cours d'une transformation élémentaire, un système échange avec le milieu extérieur un travail  $\delta W$  et une quantité de chaleur  $\delta Q$ .**

**L'énergie interne subit alors la variation  $dU = \delta W + \delta Q$ .**

**$dU$  est une différentielle totale exacte alors que  $\delta W$  et  $\delta Q$  ne le sont pas en général.**

## F. Rappels utiles sur les différentielles et dérivées partielles

### 1. *Différentielle d'une fonction*

Les propriétés caractéristiques de la différentielle d'une fonction que nous utiliserons fréquemment sont les suivantes :

- *l'identité de Schwartz* : soit une fonction  $f$  de deux variables  $\alpha$  et  $\beta$  alors
$$\frac{\partial}{\partial \alpha}(\frac{\partial f}{\partial \beta}) = \frac{\partial}{\partial \beta}(\frac{\partial f}{\partial \alpha})$$

Cette propriété peut être étendue aux fonctions de plus de deux variables

- *théorème de Poincaré* : soit la forme différentielle  $\delta f = A d\alpha + B d\beta + C d\gamma + \dots$  où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des fonctions de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Pour que  $\delta f$  soit une différentielle d'une fonction (qu'on notera donc  $df$ ) il faut que (condition nécessaire et suffisante):

$$\frac{\partial A}{\partial \beta} = \frac{\partial B}{\partial \alpha}, \quad \frac{\partial A}{\partial \gamma} = \frac{\partial C}{\partial \alpha}, \quad \frac{\partial B}{\partial \gamma} = \frac{\partial C}{\partial \beta}, \quad \text{etc...}$$

Dans ce cas  $A = \partial f / \partial \alpha$ ,  $B = \partial f / \partial \beta$ ,  $C = \partial f / \partial \gamma$  etc...

*Remarque :*

Pour plus de commodité, quand toutes les variables d'une fonction ne sont pas explicitées ou que certaines variables sont fonction d'autres, on porte en indice la ou les variables maintenues constantes dans l'opération de dérivation partielle.

### 2. *Propriétés des dérivées partielles*

- Lorsque  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont tels que  $f(\alpha, \beta, \gamma) = 0$  alors seules deux variables sur les trois sont indépendantes et on montre que :

$$\begin{aligned} (\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha})_{\beta} (\frac{\partial \alpha}{\partial \beta})_{\gamma} (\frac{\partial \beta}{\partial \gamma})_{\alpha} &= -1 \text{ et permutations circulaires} \\ (\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha})_{\beta} (\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma})_{\beta} &= 1 \text{ et permutations circulaires} \end{aligned}$$

Ces relations se déduisent facilement si on différencie  $f$  avec  $df = 0$  et en écrivant  $d\gamma$  en fonction de  $d\alpha$  et  $d\beta$ , et permutations circulaires, on le reprendra dans la section V

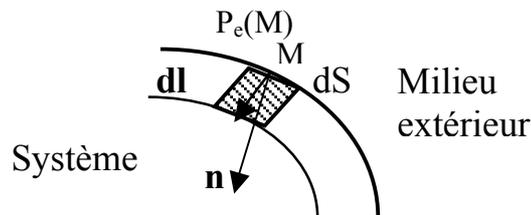
### III. Travail des forces de pression (*très important*)

#### A. Expression du travail des forces de pression

Cette forme de travail intervient presque toujours dans les calculs puisque la pression du fluide est toujours présente.

C'est un travail d'origine mécanique, le calcul que l'on va faire s'applique à la pression d'une paroi sur le fluide par exemple mais aussi à la pression créée par le fluide lui-même, la formule que l'on va déduire a donc une portée assez générale.

On considère un élément de surface  $dS$  centré en  $M$  de la paroi limitant le système de volume total  $V$ . On appelle  $p_e(M)$  la pression exercée par le milieu extérieur.



L'élément  $dS$  est soumis à la force  $d\mathbf{f} = p_e \mathbf{n} dS$ ,  $\mathbf{n}$  étant la normale à  $dS$  dirigée vers l'intérieur, c'est la définition de la pression.

Pour un déplacement  $d\mathbf{l}$  indiqué sur la figure de l'élément de surface  $dS$  le travail de la force  $d\mathbf{f}$  s'exprime :

$$\delta W = d\mathbf{f} \cdot d\mathbf{l} = p_e \mathbf{n} \cdot dS d\mathbf{l}$$

*Le déplacement produit une variation de volume donnée par*

$dV = - \mathbf{n} \cdot dS d\mathbf{l}$ , ici  $dV < 0$  car le volume diminue d'où

$$\boxed{\delta W = -p_e dV}$$

*Si la pression extérieure est constante au cours d'une transformation on peut calculer facilement le travail extérieur :*

$W = -p_e (V_2 - V_1)$  si le volume passe de  $V_1$  à  $V_2$

Si  $p_e$  n'est pas uniforme on doit calculer l'intégrale

$$W = - \int_1^2 p_e dV$$

Lorsqu'il y a diminution de volume  $W > 0$  donc du travail est fourni au système, lorsqu'il y a augmentation de volume  $W < 0$  et du travail est fourni par le système

## B. Transformation isochore

Lorsqu'une transformation est **isochore** elle s'effectue à **volume constant**. C'est le cas si on procède dans une enceinte aux parois indéformables. Dans ce cas le travail des forces de pression est nul et si aucune autre force extérieure n'intervient alors

$U_2 - U_1 = Q_V$ , l'indice V indiquant à volume constant.

→ *Exercice (travail dans une détente isotherme)*

## IV Transformation isobare, enthalpie

Une transformation à **pression constante** est dite **isobare**.

Il faut supposer que le système est initialement en équilibre de pression et qu'il le reste pendant la transformation. En outre la pression extérieure est égale à la pression interne  $p$  du système. Cette transformation est très importante puisqu'elle concerne tous les systèmes soumis à la pression atmosphérique.

Le système à la pression  $p = p_e$  passe du volume  $V_1$  au volume  $V_2$

Le travail des forces de pression s'exprime  $W = -p (V_2 - V_1)$ .

Le système reçoit en outre la chaleur  $Q_p$ , l'indice p pour noter l'aspect isobare.

On note  $W$  le travail des forces extérieures autres que la pression, c'est à dire le travail autre que celui de dilatation, on peut imaginer par exemple une résistance électrique parcourue par un courant  $i$  fourni par une f.e.m  $e$  alors  $W = e i t$

L'application du premier principe donne :

$U_2 - U_1 = -p (V_2 - V_1) + W + Q_p$   $W$  représentant les forces autre que celles de pression.

ou

$$(U_2 + p V_2) - (U_1 + p V_1) = W + Q_p$$

On introduit la fonction  **$H = U + p V$**  appelée **enthalpie du système**

$H$  est une énergie qui s'exprime en Joules

**$H$  tout comme  $U$  est une fonction d'état :**

La variation d'enthalpie  $\Delta H$  entre deux états

- elle est indépendante du chemin suivi lors d'une transformation
- elle est nulle lors d'un cycle

Pour une transformation isobare on a :

$$\Delta H = W + Q_p$$

et s'il n'y a pas d'autres forces que celle de pression  $\Delta H = Q_p$

*Dans ce cas particulier la chaleur reçue ne dépend pas du chemin suivi*

Remarque : On démontre que H est une fonction d'état en utilisant une transformation de Legendre  $dU = -p dV + TdS$ , U étant fonction d'état alors  $U + PV$  et  $U - TS$  sont aussi fonctions d'état

## V. Equation d'état d'un système en équilibre. Coefficients thermoélastiques

### A. Equation d'état

#### 1. Définition

L'expérience montre que si on considère une masse de fluide homogène en équilibre, on ne peut pas lui attribuer 3 valeurs arbitrairement choisies pour la pression  $p$ , le volume  $V$  et la température  $T$ . En effet, on ne peut choisir que deux de ces 3 valeurs, la troisième étant alors imposée. En d'autres termes il existe une relation, appelée équation d'état entre les 3 grandeurs  $p$ ,  $V$  et  $T$  :

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

L'équation d'état du gaz parfait est un cas particulier d'équation d'état. Cependant l'équation des gaz parfaits s'est avérée insuffisante pour décrire la liquéfaction ou la vaporisation des gaz. Il faut alors tenir compte des forces d'interaction des molécules ainsi que de leur extension spatiale. Van der Waals proposa d'introduire l'équation suivante :

$$[p + a(n/V^2)] (V - nb) = nRT$$

A faible densité on retrouve l'expression du gaz parfait.

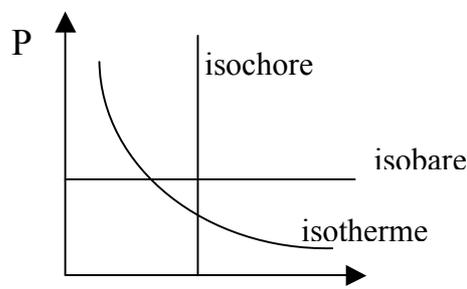
Le terme en  $n a/V^2$  représente l'interaction moléculaire et  $nb$  introduit le fait que les particules ont une taille finie.

L'équation de van der Waals est une formule semi-empirique. Plus généralement on définit l'équation d'état d'une mole de gaz de la façon suivante :

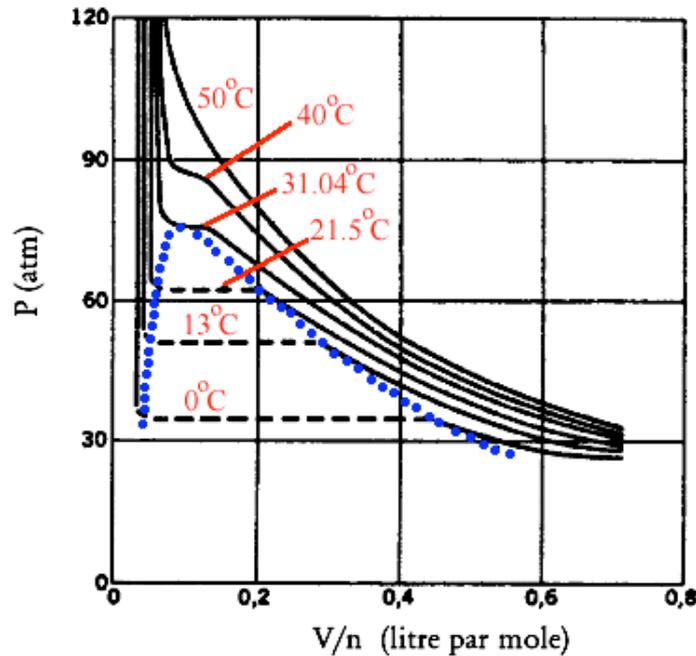
$$pV/RT = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + \dots$$

On utilise fréquemment le diagramme de Clapeyron de coordonnées  $(p, V)$ . Dans ce diagramme on trace des « isothermes », courbes obtenues à une température constante. Un réseau d'isothermes est obtenu en faisant varier la température.

Cas du gaz parfait



Exemple d'un gaz réel qui n'est un gaz parfait qu'à faible V et p



Réseaux d'isothermes du gaz  $CO_2$

## 2. Variables indépendantes

Un fluide homogène est donc un système bivariant et on peut choisir l'un des couples (V, T), (p, T), (p, V) pour son étude.

Par exemple, à partir de l'équation d'état  $f(p, V, T) = 0$  soit  $p(V, T)$ , on peut choisir V et T comme variables indépendantes et écrire :

$$dp = (\partial p / \partial V)_T dV + (\partial p / \partial T)_V dT$$

de la même façon :

$$dV = (\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT$$

et

$$dT = (\partial T / \partial p)_V dp + (\partial T / \partial V)_p dV$$

En égalant les expressions de dp déduites des deux premières de ces équations on montre :

$$\underline{(\partial p / \partial V)_T (\partial V / \partial p)_T = 1} \text{ et } \underline{(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p = -1}$$

Les autres relations obtenues par permutations circulaires sur les variables se déduisent aussi des trois relations  $dp$ ,  $dV$  et  $dT$  précédentes.

## B. Coefficients thermoélastiques

A partir de l'équation d'état  $f(p, V, T) = 0$  on définit des coefficients qui décrivent les propriétés thermoélastiques du fluide :

### a. *Coefficient de dilatation isobare*

$$\alpha = 1/V (\partial V/\partial T)_p$$

On peut déduire  $\alpha$  du réseau d'isothermes, on peut aussi le déterminer expérimentalement en créant une petite élévation de température  $\Delta T$  à pression constante et mesurer la variation de volume  $\Delta V$  correspondante.

$$\alpha \cong 1/V \Delta V/\Delta T$$

*Cas du gaz parfait* : on calcule  $\alpha = 1/T$

### b. *Coefficient d'accroissement de pression isochore*

$$\beta = 1/p (\partial p/\partial T)_V$$

Comme pour  $\alpha$  on peut le déduire du réseau d'isothermes ou d'une mesure expérimentale.

*Cas du gaz parfait* : on calcule  $\beta = 1/T$

### c. *Coefficient de compressibilité isotherme*

$$\chi_T = -1/V (\partial V/\partial p)_T$$

C'est une grandeur positive, car un accroissement de pression crée une diminution de volume.

*Cas du gaz parfait* :  $\chi_T = 1/p$

### d. *Relation entre les coefficients*

En utilisant la relation :  $(\partial V/\partial p)_T (\partial p/\partial T)_V (\partial T/\partial V)_p = -1$  on déduit :

$$(-\chi_T V) \cdot (\beta p) \cdot (1/\alpha V) = -1 \text{ ou}$$

$$\underline{\chi_T \beta / \alpha = 1/p}$$

## VI Coefficients calorimétriques

Ces coefficients vont servir à calculer les chaleurs échangées lors de transformations, et (voir cours suivant) de calculer l'entropie et sa variation.

On considère un fluide obéissant à une équation d'état  $f(p, V, T) = 0$ .

On suppose que le système homogène (1 seul fluide) n'échange avec l'extérieur que de la chaleur et le travail des forces de pression.

Le premier principe s'écrit :  $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p_e dV$ ,  $p_e$  étant la pression extérieure

Le but est de définir un ou des coefficients permettant de calculer  $\delta Q$ .

### A. Capacités calorifiques isochore et isobare

#### 1. *Capacité calorifique isochore*

On choisit  $V$  et  $T$  comme variables indépendantes

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT$$

Si  $dV=0$  alors  $(dU)_V = \delta Q_V$

et  $(\partial U / \partial T)_V dT = \delta Q_V = C_V dT$

$C_V$  est la capacité calorifique isochore (ou à volume constant).

On définit parfois aussi la chaleur massique par unité de masse  $c_v = C_V/m$  on définit parfois également la capacité molaire.

$c_v$  s'exprime en  $J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

#### 2. *Capacité calorifique isobare*

On choisit  $p$  et  $T$  comme variables indépendantes et on considère l'enthalpie  $H$

$$dH = (\partial H / \partial p)_T dp + (\partial H / \partial T)_p dT$$

Si  $dp=0$  alors  $(dH)_p = \delta Q_p$

et  $(\partial H / \partial T)_p dT = \delta Q_p = C_p dT$

$C_p$  est la capacité calorifique isobare (ou à pression constante)  
On définit parfois aussi la chaleur massique par unité de masse  $c_p = C_p/m$   
 $c_p$  s'exprime en  $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ . On définit parfois une capacité molaire.

### B. Capacités calorifiques isochore et isobare du gaz parfait mono-atomique ou di-atomique

Dans le cas du gaz parfait, l'équation d'état s'écrit  $pV = n R T$ ,  $n$  étant le nombre de moles.

#### **Si le gaz est mono-atomique**

- L'énergie interne s'exprime alors  $U = \frac{3}{2} n R T$ , donc ne dépend que de la température, on dit que le gaz vérifie la loi de Joule.
- L'enthalpie du gaz parfait  $H = U + pV = U + n R T$  ne dépend aussi que de  $T$ , cette propriété d'un gaz est parfois appelée deuxième loi de Joule, celle sur l'énergie interne constituant la première loi de Joule.  
On en déduit que  $H = \frac{5}{2} n R T$  dans le cas d'un gaz parfait mono-atomique

Dans ce cas particulier on a :

$$C_v = dU/dT = \frac{3}{2} n R \quad \text{et} \quad C_p = dH/dT = \frac{5}{2} n R$$

Dans le cas du gaz parfait di-atomique on rajoute des degrés de liberté dans le mouvement des particules et  $U = \frac{5}{2} n R T$  et  $H = \frac{7}{2} n R T$  et  $C_v = \frac{5}{2} n R$  et  $C_p = \frac{7}{2} n R$

On déduit ainsi **la relation de Mayer** :

$$H = U + n R T \Rightarrow dH/dT = dU/dT + nR \text{ soit}$$

$$\underline{C_p - C_v = nR}$$

Cette relation est démontrée ici pour un gaz parfait mono ou di atomique mais elle est en fait très générale et valable pour tous les gaz parfaits (voir ci-après)

Par contre les expressions de  $U$  et de  $H$  dépendent de la nature du gaz parfait  
Il ne faudra donc pas utiliser les formules de  $C_v$  et  $C_p$  si on n'est pas certain de la nature mono ou di-atomique du gaz par contre la relation de Mayer sera toujours valable pour tout gaz parfait

On introduit aussi fréquemment le facteur  $\gamma = C_p/C_v$

Et à partir de la relation de Mayer on obtient :  $C_V = n R/(\gamma-1)$  et  $C_p = \gamma n R/(\gamma-1)$

Ces relations sont vraies pour tous les gaz parfaits.

→ **Exercice III**

### C. Coefficients calorimétriques

#### 1. Définitions

Savoir calculer les échanges de chaleur dans toutes les conditions possible est crucial en thermodynamique, en particulier pour calculer la variation d'entropie (chap. 3). On définit donc les coefficients suivants :

$$\delta Q = C_V dT + \mathcal{l} dV$$

$$\delta Q = C_p dT + h dp$$

$$\delta Q = \lambda dV + \mu dp$$

Ces paramètres ne sont pas indépendants du fait de l'existence de l'équation d'état qui relie p, V et T.

Ainsi

$$\delta Q = C_V dT + \mathcal{l} ((\partial V/\partial T)_p dT + (\partial V/\partial p)_T dp) = (C_V + \mathcal{l} (\partial V/\partial T)_p) dT + \mathcal{l} (\partial V/\partial p)_T dp$$

$$\delta Q = C_p dT + h ((\partial p/\partial T)_V dT + (\partial p/\partial V)_T dV) = (C_p + h (\partial p/\partial T)_V) dT + h (\partial p/\partial V)_T dV$$

et on déduit :  $C_p - C_V = \mathcal{l} (\partial V/\partial T)_p = -h (\partial p/\partial T)_V$

On peut bien sur obtenir d'autres relations, en particulier avec  $\lambda$  et  $\mu$ . Attention la définition de  $\lambda$  et  $\mu$  est parfois échangée

#### 2. Cas du gaz parfait

On peut écrire dans le cas des seules forces de pression :

$$dU = \delta Q - p dV = C_V dT + \mathcal{l} dV - p dV \text{ et puisque dans le cas du gaz parfait } U \text{ ne dépend que de } T \text{ alors } \mathcal{l} = p$$

De la même façon

$$dH = \delta Q + V dp = C_p dT + h dp + V dp \text{ et puisque } H(T) \text{ alors } h = -V$$

*Retrouver également la relation de Mayer*

*Remarque*

On peut aussi établir ces relations de façon plus générale en n'utilisant que l'équation d'état, la définition des coefficients calorimétriques et les fonctions d'état U, H et S (voir chapitres suivants).

→ *Exercice IV*

# Chapitre 3. Deuxième principe de la thermodynamique

## Notion de réversibilité et d'irréversibilité

### I Transformation réversible , transformation irréversible

Notre expérience quotidienne est faite de transformations dites irréversibles. Elles se traduisent essentiellement par l'impossibilité de « retourner en arrière ». C'est le cas par exemple de beaucoup de réactions chimiques, ou d'expériences courantes comme la dissolution d'un sucre dans une tasse ou l'égalisation de température lorsqu'un corps chaud et un corps froid rentrent en contact. Pour ces expériences on ne peut pas envisager de faire défiler le temps à l'inverse pour revenir à l'état initial. Ces transformations sont dites irréversibles. La réversibilité est plus difficile à appréhender, et nous verrons qu'elle est en fait très rare. On peut comprendre le concept en prenant l'exemple du cinéma. Si le mouvement enregistré est réversible alors le passage de la bande enregistrée en sens inverse apparaît réaliste.

Le concept d'irréversibilité est un concept clé en thermodynamique. Notons que le premier principe, la conservation de l'énergie, ne dit rien de l'impossibilité ou pas de passer de l'état 2 à l'état 1. On sera donc amené à définir une autre fonction d'état que U permettant de mesurer cette (ir)réversibilité.

**Le concept de réversibilité en thermodynamique sera défini à partir de l'absence d'irréversibilité.**

#### A. Symétrie temporelle

Soit un processus régi par une équation, il est dit t-symétrique si l'équation qui la régit est invariante par un changement de t en -t. Un processus t-symétrique est réversible (exemple précédent du cinéma).

Par exemple, une particule qui subit une force qui ne dépend pas du temps a un mouvement t-symétrique

En effet :

$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = m \frac{d^2 \mathbf{x}}{d(-t)^2} = \mathbf{F}$  avec par exemple  $\mathbf{F} = -k \mathbf{x}$  (force de rappel élastique).

Par contre si on ajoute un frottement  $\mathbf{f} = -\alpha \mathbf{v}$  cette dernière n'est pas t-symétrique :

$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = - \frac{d\mathbf{x}}{d(-t)}$ . Ainsi en cas de frottement le mouvement devient irréversible.

#### B. Equilibre thermodynamique d'un système

Un système est en état d'équilibre thermodynamique si les paramètres macroscopiques qui le décrivent ne dépendent pas du temps et s'il ne se produit plus de phénomènes irréversibles en son sein.

- **l'équilibre thermique est assuré par l'uniformité de la température**
- **l'équilibre mécanique est assuré par l'uniformité de la pression**

*Remarque très importante*

D'un point de vue pratique, un système évoluant de façon réversible est à chaque instant en équilibre mécanique avec le milieu extérieur donc  $p(\text{système}) = p_e$  et le travail  $\delta W$  va s'exprimer :

$$\delta W = -p_e dV = pdV$$

Cette propriété sera très utile dans les applications.

### C. La réversibilité thermodynamique

Une **transformation (ou évolution) est dite réversible** du point de vue de la thermodynamique si on peut négliger les processus irréversibles qui se produisent inévitablement à l'échelle macroscopique.

Plus précisément on définira la transformation comme réversible si le système évolue en passant par une suite continue d'états d'équilibre, c'est à dire qu'à chaque instant on peut revenir à l'état antérieur, elle est donc t-réversible. C'est un cas idéal jamais réalisable parfaitement.

On parle aussi de **transformation quasi-statique** si à chaque instant l'état est proche d'un état d'équilibre, ainsi à chaque instant les variables d'état (pression, température, volume) sont définies à tout instant. On pourra donc à tout instant calculer des grandeurs thermodynamiques.

## II Le second principe de la thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique a été introduit initialement à partir de l'analyse des moteurs thermiques par S. Carnot (historiquement le deuxième principe introduit en 1824 a précédé le premier). Mais il a fallu de nombreuses années pour que le concept émerge comme on le présente de nos jours. Nous choisissons ici une présentation récente proposée par Prigogine dans les années 1950. Nous reviendrons ensuite aux énoncés historiques

Pouquoi un second principe ? le premier principe assure la conservation de l'énergie mais n'apporte aucune contrainte sur les sens du transfert. Le second principe donnera le sens des échanges thermiques.

## A. Enoncé du second principe

Soit un système fermé. Le second principe réside en l'introduction d'**une nouvelle fonction d'état , l'entropie du système, notée S** vérifiant les propriétés suivantes :

- L'entropie est une grandeur extensive, donc additive et non conservative
- Au cours d'une transformation d'un système fermé, la variation d'entropie ne dépend que des états initial et final (c'est une fonction d'état)
- On écrit au cours d'une transformation :  $\Delta S = S_2 - S_1 = \Delta S(\text{ext}) + \Delta S(\text{int})$ , où  $\Delta S(\text{ext})$  est l'entropie échangée avec l'extérieur, à travers les frontières du système et  $\Delta S(\text{int})$  l'entropie créée dans le système

On écrit  $\Delta S = \Delta S(\text{ext}) + \Delta S(\text{int}) = \int \delta Q/T + \Delta S(\text{int})$  où T désigne la température thermodynamique sur la surface qui délimite le système fermé au moment de l'échange de chaleur  $\delta Q$ , T varie au cours de la transformation sauf si celle-ci est isotherme.

Attention T se rapporte donc à l'extérieur.

- S n'est pas conservative en général, au cours d'une transformation il y a création d'entropie au sein du système  $\Delta S(\text{int}) \geq 0$
- Dans le cas d'une transformation irréversible  $\Delta S(\text{int}) > 0$  et dans le cas d'une transformation réversible  $\Delta S(\text{int}) = 0$
- Dans le cas d'un système isolé  $\Delta S(\text{ext}) = 0$  et puisque  $\Delta S(\text{int}) \geq 0$ , l'entropie d'un système isolé ne peut que croître.

Le fait que cette fonction ne se conserve pas (contrairement à l'énergie) traduit l'évolution dans le temps et l'irréversibilité des processus : temps et entropie croissent de concert. Cette fonction servira à suivre l'évolution du système. Dans le cas d'une transformation réversible, donc irréaliste,  $\Delta S = \Delta S(\text{ext})$  et le temps n'existe pas pour elles.

### **Pratiquement :**

Le calcul de la variation d'entropie se fait selon n'importe quel chemin puisque c'est une fonction d'état. **Donc on peut toujours suivre une transformation réversible.** Dans ce cas :

$$\boxed{dS = \delta Q(\text{rév})/T}$$

En effet, dans le cas réversible,  $\Delta S(\text{int})=0$  et  $\delta Q$  est calculée selon un trajet réversible (qui ne correspond pas nécessairement à la réalité) et  $T=$  température du système lui-même puisqu'il est en équilibre à tout instant. L'indice « rév » est là pour rappeler que les chaleurs réellement échangées ne sont pas celles utiles dans le calcul de  $\Delta S$  (sauf bien sûr si la transformation est réversible).

*Remarque* : c'est l'analyse initiale des moteurs thermiques (voir plus loin dans le cours) ont amené les physiciens à introduire l'expression suivante de la fonction S

$$dS = \delta Q/T$$

### B. Conséquences mathématiques

Nous disposons à présent de trois fonctions d'état U, H et S qui pourront se mettre sous formes différentielles et permettre leur calcul dans n'importe quelle transformation. **Il suffira d'imaginer des transformations réversibles** pour passer de l'état initial à l'état final.

Dans le cas où il n'y a que les forces de pression :

$$dU = \delta Q - p dV$$

$$dS = \delta Q/T \text{ d'où } dU = T dS - p dV$$

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q + V dp$$

et  $\delta Q$  s'exprimera à l'aide des coefficients calorimétriques, comme on l'a vu au chapitre 2. De même les relations entre dérivées partielles rappelées dans le chapitre 2 seront utilisables avec U, H ou S.

On mettra en application ces principes dans le chapitre suivant dans des transformations d'un système fermé.

### C. Nouvelle définition de la température

$dU = T dS - p dV$  donc  $T = (\partial U / \partial S)_V$  dans le cas où seules les forces de pression interviennent. La température est toujours positive donc  $\partial U / \partial S > 0$

On peut montrer aisément que cette température définie à partir du second principe

est analogue à celle définie à partir de la loi du gaz parfait  $pV = n R T$

## D. Notion de sources de chaleur

L'étude des transformations irréversibles est très difficile. On peut s'en tenir à une approche dans le cadre de la thermodynamique classique pourvu que les états initial et final soient en équilibre et que la modification du milieu extérieur puisse être considérée comme réversible (c'est à dire que le milieu extérieur n'est pas beaucoup modifié).

C'est ainsi qu'on introduit le concept de « source » qui constituera une partie du le milieu extérieur lui-même et sera à tout instant caractérisée par un paramètre intensif qui reste constant.

Particulièrement utile dans les applications pratiques est **la source de chaleur monotherme**:

On appelle source de chaleur un système dont la température est uniforme et constante et qui ne fournit que de l'énergie. La température de la source restant constante par définition elle subit toujours une transformation réversible (à T constante) tandis que la transformation du système qui reçoit l'énergie de la source peut être (et est en général) irréversible.

## E. Variations d'entropie lors de transformations mettant en jeu des sources de chaleur

Supposons un système en contact avec une source de chaleur de température  $T_s$ . Ainsi on peut écrire  $\Delta S_s = Q_s/T_s$  où  $Q_s$  est la quantité de chaleur échangée par la source.

$-\Delta S_s = \Delta S(\text{ext})$  est l'entropie d'origine externe reçue par le système et cédée par la source et

$-Q_s = Q$  est la chaleur reçue par le système

On en déduit  $Q = T_s \Delta S(\text{ext})$

On peut alors écrire  $\Delta S = \Delta S(\text{int}) + Q/T_s$ , on retrouve l'expression initiale du second principe dans le cas d'une seule température  $T_s = T$

Une source de chaleur peut être réalisée à l'aide d'un thermostat. De même le système qui évolue peut aussi est en contact avec un milieu qui reste inchangé : air atmosphérique, eau d'un lac ou d'une rivière...

*Cas de plusieurs sources de chaleur :*

Si le système est en contact **successivement** avec plusieurs sources de chaleur on fait la somme des quantités des chaleurs qu'il reçoit de chacune d'elles.

Si les sources sont discrètes :

$$Q = \sum Q_k = \sum T_k \Delta S(\text{ext})_k \text{ et } \Delta S_{\text{ext}} = \sum \Delta S(\text{ext})_k = \sum Q_k/T_k$$

Souvent les sources usuelles ne sont pas schématisables par une succession de sources discrètes mais plutôt par une distribution continue de sources. C'est le

cas d'un radiateur ou d'une eau circulant dans un chauffage central. Dans ce cas, si le régime est permanent (indépendant de t) alors on peut modéliser la source comme une distribution de sources dont la température varie continument :  
 et  $Q = \int \delta Q = \int T dS(\text{ext})$ , T étant la distribution des températures des différentes sources soit  $dS(\text{ext}) = \delta Q/T$  pour un échange infinitésimal et  
 $\Delta S = \Delta S(\text{int}) + \int \delta Q/T$ . On retrouve là encore la définition initiale du second principe

### III Applications du second principe

#### A. Calcul des variations d'entropie pour des transformations réversibles et irréversibles

##### 1. Transformations cycliques

###### a. Cycle réversible

Alors  $\Delta S = 0$  sur un cycle puisque l'état initial et l'état final sont identiques.

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{\delta Q(\text{rév})}{T} = 0 \text{ puisque le cycle est réversible}$$

$$\text{soit } \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} = 0}$$

###### b. Cycle irréversible

On écrit toujours  $\Delta S = 0$  car c'est toujours un cycle (état initial = état final)

Mais à présent  $\Delta S = \Delta S(\text{int}) + \Delta S(\text{ext})$  et  $\Delta S(\text{ext}) = \oint \frac{\delta Q}{T}$  donc

$$\Delta S(\text{int}) = -\oint \frac{\delta Q}{T} > 0 \text{ et } \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} < 0}$$

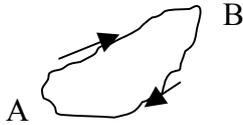
##### 2. Transformations simples

###### a. Transformation réversible

$$dS = \delta Q(\text{rév})/T = \delta Q/T \text{ soit } \Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

## b. Transformation irréversible

On invente un cycle à partir de la transformation simple



De A à B c'est la transformation irréversible qu'on étudie, et on imagine un chemin de retour de B à A réversible. L'ensemble constitue un cycle

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

Détaillons maintenant le calcul :  $\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q(\text{rév})}{T} < 0$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} < -\int_B^A \frac{\delta Q(\text{rév})}{T} = S(B) - S(A) \text{ et } \boxed{\Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q}{T}}$$

Remarque : on voit aussi la formulation  $dS = \delta Q_{\text{irr}}/T + s = \delta Q_{\text{rév}}/T$ , s étant la création d'entropie

## B. Transformation isentropique

### **1. Expression de l'entropie dans le cas du gaz parfait.**

$$\delta Q = C_V dT + \mathcal{l}dV \text{ et } \delta Q = C_p dT + hdp$$

Dans ce cas  $\mathcal{l} = p = n R T/V$  et  $h = -V = -n R T/V$

$$\text{Donc } dS = C_V dT/T + nR dV/V$$

$$\text{Ou } dS = C_p dT/T - nR dp/p$$

### **2. Transformation isentropique d'une gaz parfait**

Une transformation isentropique est caractérisée par une entropie constante, on dit aussi dans ce cas que la transformation est adiabatique (sans échange de chaleur) et réversible. A partir de l'expression de dS on va pouvoir retrouver la relation caractéristique d'une transformation adiabatique réversible.

En effet lors d'une transformation isentropique d'un état 1 vers un état 2 on a :

$$S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2/T_1) + n R \ln(V_2/V_1) = 0$$

$$\text{or } nR/C_V = (C_p - C_V)/C_V = \gamma - 1 \text{ avec } \gamma = C_p/C_V$$

$$\text{Et } \ln(T_2/T_1) + (\gamma - 1) \ln(V_2/V_1) = 0 \Leftrightarrow \ln((T_2 V_2^{\gamma-1}) / (T_1 V_1^{\gamma-1})) = 0$$

$$\text{D'où } T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \Leftrightarrow$$

- En coordonnées T, V  $T V^{\gamma-1} = \text{constante}$

En utilisant  $p V = n R T$  on déduit :

- En coordonnées p, T avec  $V = nRT/p$  on déduit que  $T^\gamma p^{-(\gamma-1)} = \text{constante}$   
Ou  $T p^{-(\gamma-1)/\gamma} = \text{constante}$
- En coordonnées p, V avec  $T = pV/nR$  on déduit  $p V^\gamma = \text{constante}$   
Ou  $p V^\gamma = \text{constante}$

### 3. Coefficient de compressibilité isentropique

On définit  $\chi_S = -1/V (\partial V / \partial p)_S$

On va introduire la fonction S, S est fonction de T et de V ou de T et de p mais donc aussi de p et de V soit  $s(p, V)$ , on va noter  $\alpha = S$ ,  $\beta = p$  et  $\gamma = V$

On applique ensuite les relations entre dérivées partielles avec  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  tels que  $f(\alpha, \beta, \gamma) = 0$  alors

$$(\partial \gamma / \partial \alpha)_\beta (\partial \alpha / \partial \beta)_\gamma (\partial \beta / \partial \gamma)_\alpha = -1$$

$$(\partial \gamma / \partial \beta)_\alpha (\partial \beta / \partial \gamma)_\alpha = 1$$

On déduit  $(\partial V / \partial p)_S = - (\partial V / \partial S)_p (\partial S / \partial p)_V$

Et  $\chi_S = 1/V (\partial V / \partial S)_p (\partial S / \partial p)_V$

On introduit à présent T pour relier  $\chi_S$  à  $C_V$  et  $C_p$  :

$(\partial V / \partial S)_p = (\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial S)_p = (\partial V / \partial T)_p T / C_p$  (car V est fonction de p, T, S dont deux seulement sont indépendantes ou  $V(p, T(p, S))$ )

et  $(\partial S / \partial p)_V = (\partial S / \partial T)_V (\partial T / \partial p)_V = (\partial T / \partial p)_V C_V / T$

donc  $\chi_S = 1/V (T / C_p) (C_V / T) (\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V$

$\chi_S = 1/V C_V / C_p (-\partial V / \partial p)_T = \chi_T / \gamma$  avec  $\gamma = C_p / C_V$

$$\chi_S = \chi_T / \gamma$$

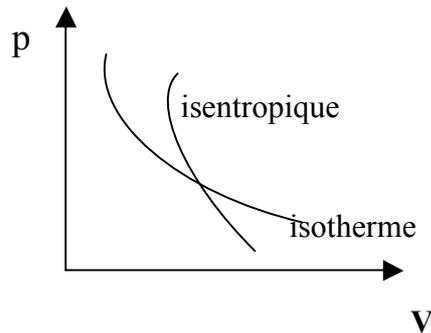
#### 4. Courbes isentropique et isotherme dans le diagramme $p, V$

Dans le diagramme  $(p, V)$  la pente d'une transformation isentropique est donnée par  $(\partial p/\partial V)_S$  et celle d'une transformation isotherme par  $(\partial p/\partial V)_T$ .

Or d'après la relation précédente  $-1/V (\partial V/\partial p)_T = \gamma (-1/V) (\partial V/\partial p)_S$

Et donc  $(\partial V/\partial p)_T = \gamma (\partial V/\partial p)_S$  ou  $(\partial p/\partial V)_S = \gamma (\partial p/\partial V)_T$

Dans le cas courant où  $\gamma > 1$  (en particulier pour les gaz parfaits), la courbe de l'isentropique est plus pentue que l'isotherme.



*Redémontrer la propriété en utilisant directement l'équation d'une isentropique et d'une isotherme*

#### C. Enoncés historiques du second principe

Le concept d'entropie n'a pas été introduit ainsi qu'on le fait à présent. Le second principe est initialement issu de l'analyse des machines thermiques. En ce sens il est même antérieur au premier principe. Cependant la compréhension profonde du concept d'entropie a pris de nombreuses années et n'a vraiment abouti qu'avec la thermodynamique statistique.

##### 1. **Impossibilité du moteur monotherme**

Thomson (futur Lord Kelvin) sur une idée de Carnot a mis en évidence l'impossibilité du moteur monotherme, c'est à dire en contact avec une seule source de chaleur.

En effet de l'énergie mécanique peut toujours être transformée en chaleur (c'est le cas des freins d'une voiture), il est impossible de construire un engin qui puiserait de la chaleur d'une seule source en la transformant en travail.

L'exemple classique est celui impossible du navire qui tirerait son énergie motrice de l'eau de mer en laissant dans son sillon des glaçons !

On verra dans un chapitre suivant qu'il est indispensable d'avoir une autre source dite froide vers laquelle on évacue une partie de la chaleur : ainsi une voiture évacue les gaz brûlés dans l'atmosphère, les centrales nucléaires utilisent des circuits de refroidissement à eau etc...

Montrons comment l'impossibilité du moteur monotherme découle directement du second principe :

Un moteur marche de façon cyclique (il revient à son état initial) ainsi  $\Delta U = 0$  ou  $W+Q=0$ , donc si  $Q \geq 0$  alors  $W \leq 0$ , et en principe le moteur peut fournir de l'énergie

Mais le second principe s'écrit  $\Delta S = 0$ , or une seule source est présente donc  $\Delta S(\text{ext})=Q/T_s$ ,  $Q$  étant la chaleur reçue par le moteur.

or la variation d'entropie complète du système ne peut être que supérieure à celle de la source uniquement puisque  $\Delta S = \Delta S(\text{ext}) + \Delta S(\text{int})$  et  $\Delta S(\text{int}) \geq 0$

donc puisque  $\Delta S = 0$  alors  $\Delta S(\text{ext}) = Q/T_s \leq 0$  et donc  $Q \leq 0$ .

Or si  $Q \leq 0$  alors  $W \geq 0$ , et ce n'est plus un moteur.

## 2. *Énoncé de Clausius*

Clausius a énoncé le principe suivant : la chaleur passe spontanément d'un corps chaud vers un corps froid mais pas l'inverse.

Montrons que ce principe est aussi une conséquence directe de la notion d'entropie

On considère un système  $S$  isolé, constitué de deux sous-systèmes  $S_1$  et  $S_2$  à des températures  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_1 > T_2$ .

On considère son évolution entre  $t$  et  $t+dt$

L'entropie est une grandeur extensive donc  $dS = dS_1 + dS_2$

D'autre part puisque le système dans son ensemble est isolé on ne considère pas d'entropie échangée avec l'extérieur et  $dS = dS(\text{int}) > 0$ .

Si on calcule à présent  $dS_1$  et  $dS_2$ , on imagine un parcours réversible pour

chacun des sous-systèmes et  $dS_1 = \delta Q_{1,\text{rev}}/T_1$  et  $dS_2 = \delta Q_{2,\text{rev}}/T_2$  avec

$\delta Q_{1,\text{rev}} + \delta Q_{2,\text{rev}} = 0$  (le système est isolé)

enfin  $dS = \delta Q_{1,\text{rev}}/T_1 + \delta Q_{2,\text{rev}}/T_2 = \delta Q_{1,\text{rev}} (1/T_1 - 1/T_2) > 0$

Or  $T_1 > T_2$  donc  $\delta Q_{1,\text{rev}} < 0$  et  $\delta Q_{2,\text{rev}} > 0$  : la source chaude cède de la chaleur et la source froide la reçoit.

### Approche de l'équilibre thermique

Reprenons l'exemple précédent :

Le système étant isolé  $dU = 0 = dU_1 + dU_2$

de même  $dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$

On peut aussi écrire  $dU = T dS$  pour chacun des sous-systèmes qui n'échangent que de l'énergie interne (leur volume n'est pas modifié)

d'où  $dS_1 = dU_1/T_1$  et  $dS_2 = dU_2/T_2$   
et  $dS = (1/T_1 - 1/T_2) dU_1 \geq 0$

- si  $T_1 > T_2$  alors  $dU_1 < 0$  et  $S_1$  cède de l'énergie interne à  $S_2$  (cf. principe de Clausius)
- si  $T_1 < T_2$  alors  $dU_1 > 0$  et  $S_1$  reçoit de l'énergie interne de  $S_2$  (cf. principe de Clausius)
- **si  $T_1 = T_2$  le processus s'arrête, l'équilibre thermique est atteint et S cesse de croître**

### III. Quelques remarques sur le concept de l'entropie (*compléments*)

#### A. Bref historique

La notion d'irréversibilité est née avec la thermodynamique. La première analyse de l'irréversibilité est généralement attribuée à Carnot, au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. Il reconnut entre autres l'équivalence entre énergie et chaleur. En 1854, Thomson reprend l'idée en énonçant l'impossibilité du moteur monotherme.

L'irréversibilité et la grandeur entropie qui lui est associée diffèrent des autres lois classiques de la physique qui sont des lois de conservation (de la masse, de l'électricité, de l'énergie (1<sup>er</sup> principe)). L'entropie, elle, est mesurée différente en général entre l'état final et l'état initial et ne peut que croître.

#### B. Macroscopique et microscopique

On a vu que la notion d'entropie, liée à celle de la chaleur, est un concept avant tout macroscopique, c'est à dire définie à l'échelle du système.

*Qu'en est-il au niveau microscopique ?*

La structure microscopique est faite d'atomes et de molécules (pour les applications qui nous intéressent), néanmoins la quantité phénoménale de particules mises en jeu dans un système macroscopique rend impossible et inutile toute étude individuelle des particules. On fait alors appel à la méthode statistique pour définir des valeurs moyennes de densité, énergie, pression etc... Or, à l'échelle microscopique l'énergie mise en jeu est l'énergie cinétique et d'interaction des particules et il y a évidemment conservation de l'énergie. A l'échelle macroscopique, le mouvement désordonné des particules correspond à la chaleur, la pression aux chocs des particules sur les parois, l'énergie cinétique peut donner lieu à un mouvement d'ensemble.

**Cependant, à l'échelle microscopique les interactions sont réversibles (interactions de type coulombien). Alors d'où vient le caractère d'irréversibilité ?**

En fait il faudra chercher la notion d'irréversibilité et d'entropie dans le passage du microscopique au macroscopique comme on va tenter de l'expliquer.

### C. Mesure de l'information

Plusieurs systèmes macroscopiques peuvent avoir les mêmes caractéristiques mais leur configuration microscopique reste inconnue. Tout au mieux peut-on attribuer une probabilité à chaque configuration compatible avec les grandeurs macroscopiques du système. En effet on ne différenciera pas par exemple des systèmes macroscopiques dont les particules n'ont pas tout à fait la même trajectoire.

**C'est cette incertitude sur l'état microscopique que mesure l'entropie.**

Ainsi, lors d'une détente d'un gaz qui occupe à l'état final un plus grand volume que l'état initial, l'incertitude des positions des particules a augmenté, ainsi que son entropie.

La mesure à proprement parler de cette incertitude s'est avérée difficile et il a fallu attendre les avancées de la théorie de l'information pour faire le lien formel entre quantité d'information et entropie.

Ainsi si  $I$  est la quantité d'information on a :

$I = A \log(1/p)$ , où  $p$  est la probabilité de chaque état microscopique supposé tous équiprobables.  $A$  est une constante de proportionnalité arbitraire

Ainsi si  $p$  diminue (plus d'états possibles)  $I$  croît.

D'autre part, Boltzmann a postulé que l'entropie  $S = k \log W$ ,  $W$  étant le nombre d'états disponibles.

On a pu montrer qu'à l'équilibre thermodynamique (ou dans un état voisin)  $I$  et  $S$  étaient proportionnelles. En fixant  $A=k= 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K (constante de Boltzmann) alors  $I=S= k \log W$ ,  $W$  étant le nombre d'états possibles.

*Quel est le lien avec l'irréversibilité ?*

Un système lors d'une transformation passe de la configuration (a) à la configuration (b). (b) garde la mémoire de (a) puisque les transformations microscopiques sont réversibles, mais l'état (b) n'est pas accessible pratiquement et on ne le discerne pas des autres configurations donnant le même état macroscopique. Or comme  $W(b) > W(a)$  l'incertitude a cru et  $I(b)-I(a) = k \log(W(b)/W(a))$

Ainsi l'irréversibilité peut être résumée comme étant due au flou de notre appréhension et à la complexité des systèmes. On voit aussi clairement que l'entropie et la quantité d'information sont clairement reliées au désordre.

## Chapitre 4 : Les différents types de machines thermiques et leur rendement

**Une machine thermique est un système qui peut théoriquement (hormis les usures et les dégradations) décrire des cycles.**

Pour réaliser une machine, au moins deux sources de chaleur sont nécessaires d'après le deuxième principe.

Il faut distinguer les machines dont le fluide est remplacé (moteurs à combustion) dites aussi *machines à cycle ouvert* de celles dont le fluide est définitivement enfermé dans la machine (appareil frigorifique, pompe à chaleur) appelées parfois *machines à cycle fermé*.

Dans la suite de ce cours on travaillera essentiellement avec des machines dithermes à cycle fermé

**Lorsque le cycle est fermé  $\Delta U=0$  et  $\Delta S=0$**

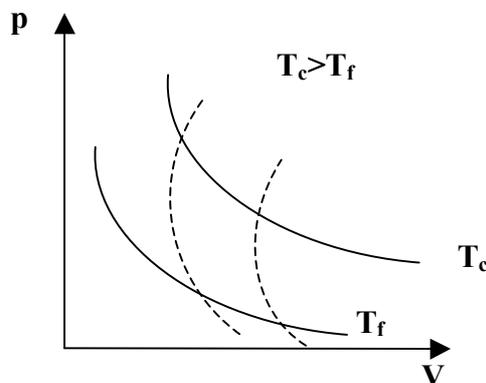
**Le point de départ est le cycle de Carnot réversible**

### A . Cycle de Carnot réversible

Historiquement l'étude du cycle de Carnot est à l'origine de l'énoncé du second principe. Nous l'introduisons dès maintenant, pour son intérêt théorique et pratique (voir exercices), il sera repris dans l'étude des machines.

Un cycle de Carnot est constitué de deux transformations isothermes pendant lesquelles le système est en contact avec des sources de chaleur et de deux transformations isentropiques, le cycle est donc réversible. Une machine dite « de Carnot » fonctionne selon ce cycle.

Sur le diagramme de Clapeyron ci-dessous les isentropiques sont en pointillés et les isothermes en traits pleins, pour un moteur, le cycle est toujours décrit dans le sens des aiguilles d'une montre. On admet la forme respective des isentropiques et isothermes, elles seront justifiées au chapitre suivant.



Ecrivons les deux principes de la thermodynamique :

$\Delta U(\text{cycle})=0$   $W(\text{cycle}) = -Q_c - Q_f$ ,  $Q_c$  et  $Q_f$  étant les échangées au cours des isothermes

et  $\Delta S(\text{cycle})=0$

Puisque les transformations sont réversibles, on applique  $dS = \delta Q(\text{rév})/T$

$\Delta S=0=\Delta S(\text{ext})+\Delta S(\text{int})$ , mais  $\Delta S(\text{int})=0$  et  $\Delta S(\text{ext})=Q_c/T_c+Q_f/T_f=\Delta S=0$

*Remarque* : les échanges de chaleur n'ont lieu que sur les isothermes.

## B. Machines dithermes irréversibles fonctionnant selon un cycle de Carnot

Une machine ditherme fonctionnant selon un cycle de Carnot n'est pas nécessairement réversible.

On a alors toujours :  $W = -Q_c - Q_f$

On écrit toujours  $\Delta S = 0$  car c'est toujours un cycle (état initial = état final)

Mais si  $\Delta S$  est toujours nul (cycle) il faut considérer une croissance de l'entropie interne en plus de l'entropie échangée avec les sources de chaleur :  $\Delta S = 0 = \Delta S(\text{ext})+\Delta S(\text{int}) = Q_c/T_c+Q_f/T_f+\Delta S(\text{int})$  avec  $\Delta S(\text{int})\geq 0$

On en conclue  $Q_c/T_c+Q_f/T_f \leq 0$

*Théorème de Carnot* :

On va montrer qu'aucune machine ditherme ne peut-être plus efficace qu'une machine de Carnot fonctionnant entre deux sources de chaleur. Le rendement du cycle de Carnot réversible (voir paragraphe suivant) est donc le rendement maximal accessible pour une machine ditherme.

## C. Les moteurs

**Le moteur fournit du travail au milieu extérieur tandis qu'il récupère de la chaleur.**

**On définit donc son rendement comme étant le rapport du travail fourni à l'extérieur sur la chaleur prise à la source chaude.**

$$\rho = -W/Q_c = (Q_c+Q_f)/Q_c = 1+Q_f/Q_c$$

- Dans le cas réversible  $Q_f/Q_c = -T_f/T_c$  et  $\rho(\text{rév}) = 1-T_f/T_c$
- Dans le cas irréversible :

$$Q_c \geq 0 \quad Q_f \leq 0 \quad \text{et} \quad \rho = 1+Q_f/Q_c$$

$$Q_c/T_c + Q_f/T_f \leq 0 \text{ et } T_f/T_c \leq -Q_f/Q_c$$

$$\text{d'où } \boxed{\rho = 1 + Q_f/Q_c \leq 1 - T_f/T_c = \rho(\text{rév})}$$

Le rendement d'un moteur irréversible est toujours inférieur à celui obtenu pour un moteur idéal réversible

#### D. Les appareils frigorifiques et pompes à chaleur

Cette fois **on cherche à apporter ou retirer de la chaleur**. On fait donc un bilan thermique (chaleur apportée ou retirée) par rapport au travail fourni à la machine.

**L'efficacité (ou coefficient de performance) sera défini comme le rapport entre la quantité de chaleur apportée ou retirée sur le travail reçu.**

Ici encore tout va être basé sur les deux équations suivantes :

$$\boxed{W + Q_f + Q_c = 0 \text{ et } Q_f/T_f + Q_c/T_c \leq 0, \text{ l'égalité étant réalisée d'un cycle réversible. On se rappellera également que } T_c > T_f.}$$

##### a. Machine frigorifique

On retire de la chaleur à la source froide :  $Q_f > 0$

Et le rendement est mesuré par rapport au travail reçu  $W = -Q_c - Q_f$

d'où  $\eta_{\text{frig}} = Q_f / (-Q_c - Q_f) = -1 / (1 + Q_c/Q_f)$

- Dans le cas réversible  $Q_c/Q_f = -T_c/T_f$   
et  $\eta_{\text{frig}}(\text{rév}) = -1 / (1 - T_c/T_f)$  ou  $\boxed{\eta_{\text{frig}}(\text{rév}) = T_f / (T_c - T_f)}$
- Dans le cas irréversible  $Q_c/Q_f \leq -T_c/T_f$  d'où  $1 + Q_c/Q_f \leq 1 - T_c/T_f$   
Soit  $Q_f / (Q_c + Q_f) \leq (T_f - T_c) / T_f$  ou  $-Q_c / (Q_f + Q_c) \leq T_f / (T_c - T_f)$

$$\text{et } \boxed{\eta_{\text{frig}} = Q_f / (-Q_c - Q_f) \leq \eta_{\text{frig}}(\text{rév}) = T_f / (T_c - T_f)}$$

L'efficacité peut varier de 0 à l'infini

Ainsi lorsque  $T_c$  et  $T_f$  sont très différents l'efficacité est faible

##### b. Pompe à chaleur

On apporte à présent de la chaleur à la source chaude :  $Q_c < 0$

En fait la machine frigorifique joue ce rôle puisqu'avec  $Q_f > 0$   $Q_c \leq -(T_c/T_f) Q_f \leq 0$

On définit le rendement comme :

$$\eta_{\text{ch}} = -Q_c / W = -Q_c / (-Q_c - Q_f) = Q_c / (Q_c + Q_f) = (1 + Q_f/Q_c)^{-1}$$

- Dans le cas réversible  $Q_f/Q_c = -T_f/T_c$   
 $\eta_{\text{ch}}(\text{rév}) = (1 - T_f/T_c)^{-1}$  ou  $\eta_{\text{ch}}(\text{rév}) = T_c/(T_c - T_f)$
- Dans le cas irréversible  $Q_c/T_c \leq -Q_f/T_f$   
 $Q_F/Q_C > -T_F/T_C$  et  $1 + Q_F/Q_C > 1 - T_F/T_C$  ou  
 et  $\eta_{\text{ch}} = (1 + Q_f/Q_c)^{-1} \leq \eta_{\text{ch}}(\text{rév}) = T_c/(T_c - T_f)$

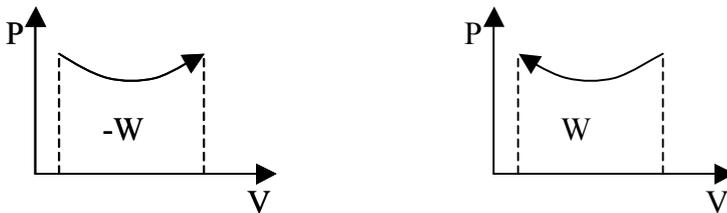
L'efficacité d'une pompe à chaleur est toujours plus grande que 1, elle est souvent de l'ordre de 3 (la valeur théorique est souvent beaucoup plus grande)

### E. Représentation graphique

#### a. Diagramme p,V

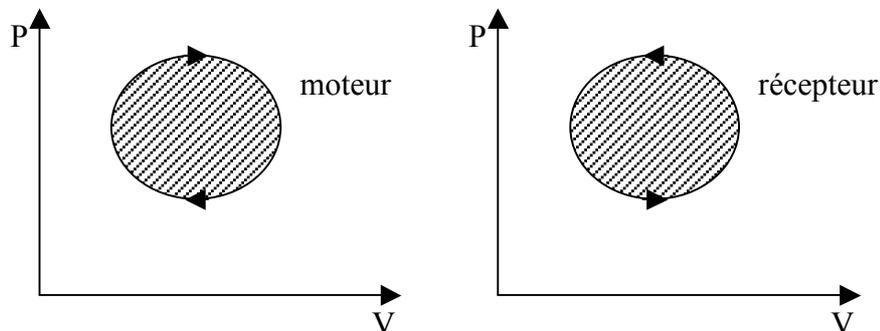
- *Travail échangé*

De façon naturelle le diagramme p,V est relié à la notion de travail. En effet  $W = -\int p dV$ .



- *Cycle*

Pour un cycle (état initial = état final) la courbe est fermée dans le diagramme.



Si la courbe est parcourue dans le sens des aiguilles d'une montre alors

$\oint_{\text{cycle}} pdV > 0$  et  $W < 0$  le cycle est moteur, il fournit du travail

Si la courbe est parcourue dans le sens inverse des aiguilles d'une montre alors

$\oint_{\text{cycle}} pdV < 0$  et  $W > 0$ , la machine reçoit du travail, c'est le cas d'une pompe à

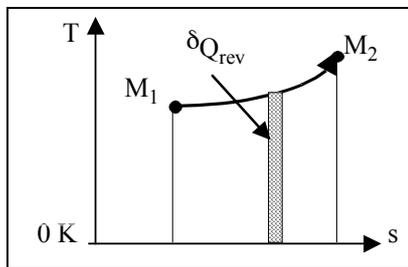
chaleur, d'une climatisation etc...

## b. Diagramme T,S

- **Chaleur reçue**

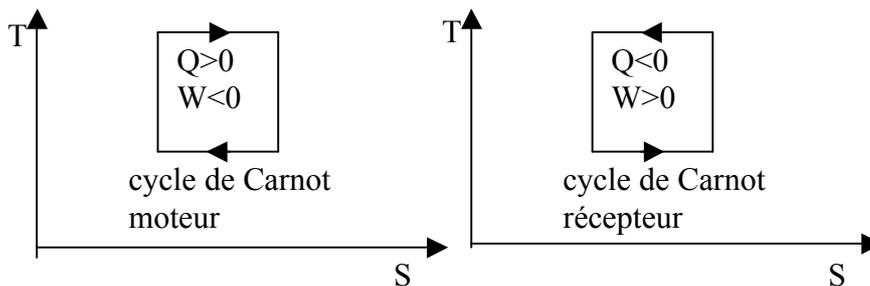
Le diagramme T,S donne nativement accès à la mesure de la chaleur reçue. En effet

$Q = \int T ds$ , l'aire sous la courbe du diagramme suivant est donc la chaleur reçue.



- **Cycles**

Représentons le cycle de Carnot (2 isothermes et 2 isentropiques) dans un diagramme T,S



# Mécanique & Energie-TD1- Généralités (Chapitres 1 & 2)

## I. Energie interne : équilibre thermique et répartition de l'énergie

Considérons N particules qui constituent le gaz parfait, elles sont sans interaction.

la loi de Maxwell-Boltzmann donne le nombre de particules dont l'énergie cinétique est comprise entre v et v+dv.

$$dN(v) = A e^{-mv^2 / 2kT} 4\pi v^2 dv$$

1. Calculer la vitesse quadratique moyenne  $u^2 = \langle v^2 \rangle$

On donne  $\int_0^{\infty} x^2 \exp(-a x^2) dx = \frac{1}{2} \pi^{1/2} a^{-3/2}$  et  $\int_0^{\infty} x^4 \exp(-a x^2) dx = \frac{3}{4} \pi^{1/2} a^{-5/2}$

2. En déduire que l'énergie interne du gaz est donnée par

$$U = \frac{3}{2} N k T$$

## II Travail échangé lors d'une détente isotherme d'un gaz parfait

1 m<sup>3</sup> d'air (supposé être un gaz parfait) subit une détente lors de laquelle la pression est diminuée d'un facteur 10 pour atteindre la pression atmosphérique. On suppose que cette transformation s'effectue à température constante et qu'à chaque instant la pression extérieure p<sub>e</sub> est égale à la pression interne du gaz lui-même.

1. On appelle p<sub>1</sub> V<sub>1</sub> les pression et volume de l'état initial et p<sub>2</sub> et V<sub>2</sub> les valeurs finales. Donner l'expression littérale du travail échangé au cours de la transformation. Quel est le signe de W pour une détente ? pour une compression ?
2. Calculer le travail échangé lors de la détente décrite ici.

## III Variation d'énergie interne au cours de l'échauffement d'un gaz

On considère 10g dihydrogène, gaz supposé parfait avec  $\gamma=1.4$ . On élève la température du gaz de 15 à 30 °C. On donne R=8.32 SI

1. Calculer la capacité calorifique isochore des 10g de gaz d'hydrogène (sous forme moléculaire)
2. Calculer la variation d'énergie interne du gaz lors de l'échauffement

3. Le travail fourni par le gaz correspond à 300 J pour cet échauffement, quelle est la quantité de chaleur échangée ? Préciser le signe de W et Q ainsi que leur signification (reçu ou donné par le système)

#### **IV Coefficients calorimétriques et transformation sans échange de chaleur d'un gaz parfait**

On considère une mole de gaz, supposé parfait. Lors d'une transformation élémentaire la quantité de chaleur échangée peut s'exprimer en fonction de chacun des couples de variables indépendantes :

$$\delta Q = C_v dT + l dV$$

$$\delta Q = C_p dT + h dp$$

$$\delta Q = \lambda dV + \mu dp$$

Les coefficients calorimétriques sont ici molaires (pour 1 mole de gaz)

1. Exprimer les coefficients calorimétriques  $l$ ,  $h$ ,  $\mu$  et  $\lambda$  en fonction de  $C_p$  et  $C_v$ . On introduira aussi  $(\partial T/\partial V)_p$  et  $(\partial T/\partial p)_V$  en ré-écrivant les expressions de  $\delta Q$  en maintenant la pression puis le volume constants.
2. Dans le cas particulier du gaz parfait, exprimer les quatre coefficients en fonction de  $p$ ,  $V$  et  $\gamma = C_p/C_v$
3. On suppose (cas courant) que  $\gamma$  est indépendant de la température. On considère une transformation telle qu'à chaque instant la quantité de chaleur échangée est nulle (transformation dite adiabatique, voir chapitre suivant). En déduire le lien entre  $p$  et  $V$  lors de cette transformation.

# Mécanique & Energie-TD2-Chapitre 3-entropie

## I Transformation adiabatique réversible

On provoque la détente adiabatique réversible d'une mole de gaz parfait diatomique de la pression  $p_1$  à la pression  $p_2$ .  $T_1$  est la température initiale,  $T_2$  est la température finale.

1. Calculer la température finale  $T_2$

A.N. :  $T_1=300\text{K}$ ,  $p_2/p_1=0.1$ ,  $\gamma=1.4$ ,  $R=8.31\text{JK}^{-1}$

2. Calculer le travail échangé lors de la transformation

a. En se servant du premier principe de la thermodynamique

b. En revenant à la définition du travail des forces de pression

## II Transformation polytropique

Une mole de gaz parfait subit une transformation réversible au cours de laquelle le travail  $W$  et la chaleur  $Q$  échangés sont liés par la relation :  $W = k Q$ . Une telle transformation est dite polytropique.

1. On introduit les coefficients calorimétriques  $\lambda$  et  $\mu$ , on utilisera les résultats de l'exercice IV de la planche 1.

2. Montrer que lors d'une transformation polytropique le produit  $pV^n$  reste constant.

On donnera l'expression de  $n$  en fonction de  $k$  et  $\gamma$ .

3. On va montrer ici que les transformations usuelles sont en fait des transformations polytropiques. Déterminer le coefficient  $k$  dans le cas

a. d'une transformation adiabatique

b. d'une transformation isotherme

c. d'une transformation isochore

d. d'une transformation isobare

4. On considère une transformation polytropique réversible transformant la mole de gaz de l'état  $p_1, V_1$  à l'état  $p_2, V_2$ .

a. Calculer le travail  $W$  reçu par le système lors de la transformation en fonction de  $k$ ,  $\gamma$  et  $p_1, V_1, p_2, V_2$ .

b. Quelle aurait été l'expression de ce travail si la transformation avait été irréversible ?

### III Transformation irréversible dans le vide

On considère un récipient vide, cylindrique, de volume  $V$  aux parois adiabatiques. On perce un trou de telle façon que l'air ambiant rentre dans le récipient. La température de l'air ambiant est  $T_0$  et sa pression  $p_0$ . On appelle  $T$  la température finale du gaz dans le récipient et  $n$  le nombre de moles ayant pénétré dans le récipient.

1. Quand la transformation est achevée, quelle est la pression du gaz à l'intérieur du récipient ? Caractériser l'état du gaz (température, pression, volume) avant et après la transformation (grandeurs littérales)

2. Calculer le travail reçu par le gaz lors de la transformation en fonction de ses volume et pression initiaux. Pour cela on considérera que le gaz ne reçoit de travail que du milieu extérieur ambiant puisque le récipient est vide au départ

3. Calculer la variation d'énergie interne de l'air, supposé parfait en fonction de la variation de température du gaz

4. En appliquant le premier principe déduire la température finale  $T$  du gaz

A.N. :  $T_0=300\text{K}$ ,  $\gamma=1.4$

5. Calculer la variation d'énergie interne du gaz

A.N.  $V= 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $p_0=1 \text{ atm}$

# Mécanique & Energie

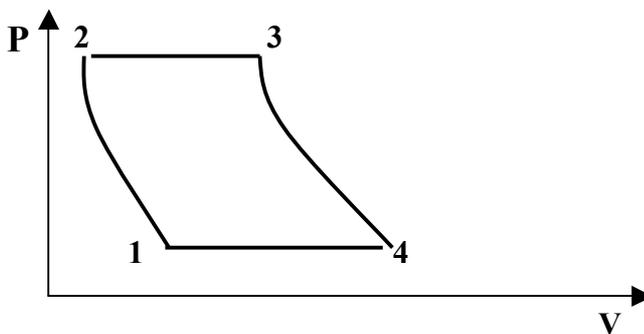
## TD3-chapitre 4 machines thermiques

### I. Etude du cycle de Joule

Le cycle dit « de Joule » est formé de deux transformations isentropiques et de deux transformations isobares (voir schéma). Ce cycle a de nombreuses applications pratiques (centrales thermiques, moteurs à réaction).

Dans le cycle proposé ici l'air (assimilé à un gaz parfait avec  $\gamma=1.33$ ) a une pression initiale (1) correspondant à une pression de 1 atm et une température de 293 K. La compression l'amène à une pression de 3.9 atm, il reçoit ensuite, lors de la transformation isobare une quantité de chaleur de 12.54 kJ par mole de gaz. La détente isentropique puis le refroidissement isobare le ramène au point de départ du cycle (1). On rappelle que R, constante des gaz parfaits vaut 8.31 SI et on travaillera avec une mole de gaz. 1 atm équivaut à 1 bar et  $10^5$  Pa.

1. On repèrera toutes les étapes dans le diagramme ci-dessous. Pour chaque sommet du cycle on déterminera p, V et T
2. Calculer la quantité de chaleur puis le travail mis en jeu dans le cycle
3. En déduire le rendement du cycle qu'on définira comme le rapport du travail fourni à la chaleur reçue par le gaz au cours d'un cycle



### II Diagramme entropique (T, S)

Un moteur à air chaud est supposé fonctionner avec un gaz parfait et de la façon suivante :

- L'air est admis à  $T_1=300\text{K}$  sous la pression  $p_1=1$  atm et occupe le volume  $V_1=60\text{l}$ . On le comprime à température constante jusqu'à obtenir  $p_2=6p_1$
- L'air est ensuite chauffé à pression constante jusqu'à  $T_3$  avec un volume final  $V_3=V_1/2$

- L'air subit alors une détente adiabatique pour revenir à son volume initial  $V_1$
- L'air est ramené à son état initial  $(p_1, V_1, T_1)$  par une transformation isochore

Toutes les transformations sont supposées réversibles

Le rapport  $\gamma = C_p/C_v$  est égal à 1.4,  $C_p = 70 \text{ J K}^{-1}$

A. Représenter le cycle de transformation dans le diagramme de Clapeyron  $x=V$   $y=p$ , on précisera les coordonnées de chacun des états en fonction de la pression et du volume initiaux.

B.

1. Représenter ce même cycle dans un diagramme  $x=S$   $y=T$  dit *diagramme entropique*. On calculera également les coordonnées de chacun des états en fonction des paramètres initiaux  $p_1, V_1, T_1$ . On calculera numériquement les coordonnées afin de faire un diagramme  $(T, S)$  réaliste.

2. Comparer l'allure de l'isochore et de l'isobare dans le diagramme  $(T, S)$

3. Que représente l'aire délimitée par les transformations successives

$1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

dans le cas où le cycle est parcouru dans le sens horaire, dans le sens inverse au sens horaire ?

### III. Moteur ditherme avec sources de températures variables

Un moteur thermique réversible fonctionne entre deux sources de même capacité thermique  $C = 400 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1}$  dont les températures  $T_1$  et  $T_2$  ne sont pas constantes. Les températures initiales sont  $T_{1,0} = 373\text{K}$  et  $T_{2,0} = 283\text{K}$

1. Pour un cycle écrire les bilans énergétiques et entropiques (premier et deuxième principe) en fonction des échanges de travail et de chaleur.
2. Lorsque le moteur arrête de fonctionner, quelle sont les températures des sources ?
3. Calculer le travail fourni par le moteur de l'instant initial jusqu'à son arrêt.
4. Calculer le rendement du moteur. Comparer le résultat à celui obtenu lorsque les deux sources ont une température constante.

#### IV Climatiseur

On désire garder la température d'une maison constante à  $T_2=294\text{K}$  pour une température extérieure  $T_1=300\text{K}$ . Un lac à proximité de la maison est à la température  $T_3= 283\text{K}$ . Deux machines thermiques couplées vont être utilisées : un moteur ditherme fonctionnant entre l'air extérieur et le lac fournit de l'énergie au climatiseur.

1. Faire un schéma de principe en indiquant les échanges de travail et de chaleur entre le lac, l'extérieur, le moteur, le climatiseur et la maison. On appellera  $Q_1$  la chaleur échangée entre l'air extérieur et le moteur et  $Q_2$  la chaleur échangée entre la maison et le climatiseur. On définira également les autres échanges de chaleur (lac-moteur  $Q_3$  et extérieur-climatiseur  $Q'_1$ )
2. On suppose que les deux machines suivent des cycles de Carnot réversibles, en déduire l'efficacité thermique de l'ensemble  $e= Q_2/Q_1$ . On justifiera la définition de cette efficacité et on la calculera numériquement.

## TD1-Correction

### I Energie interne

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v^2 dN(v)}{\int_0^{\infty} dN(v)} = \frac{\int_0^{\infty} v^4 \exp(-mv^2 / 2kT) dv}{\int_0^{\infty} v^2 \exp(-mv^2 / 2kT) dv}$$

En utilisant les relations de l'énoncé :

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-a x^2) dx = \frac{1}{2} \pi^{1/2} a^{-3/2} \quad \text{et} \quad \int_0^{\infty} x^4 \exp(-a x^2) dx = \frac{3}{4} \pi^{1/2} a^{-5/2}$$

on obtient :  $\langle v^2 \rangle = 3kT / m$

puis  $U = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$  soit  $U = \frac{3}{2} N k T$

### II : Travail échangé lors d'une détente isoT d'un GP

La transformation est isotherme, à température constante donc, et on suppose qu'également pressions interne et extérieure restent égales, on verra dans un chapitre ultérieur qu'une telle transformation est alors dite réversible.

1. On peut appliquer la formule du travail échangé vue dans le cours

$\delta W = -p_e dV$  soit ici  $\delta W = -p dV$ ,  $p$  étant la pression du système

d'où  $W = \int_{V_1}^{V_2} -p dV$  mais il faut exprimer  $p$  en fonction de  $V$ .

Or le gaz est parfait et on travaille à  $T$  constante donc  $pV = nRT = \text{cte}$

Ici  $p_1 V_1 = p_2 V_2$  et  $p = p_1 V_1 / V$  soit

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p dV = -p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -p_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

On peut aussi donner le résultat en fonction des pressions puisque  $p_1 V_1 = p_2 V_2$  et

$$W = p_1 V_1 \ln(p_2/p_1)$$

Pour une détente la pression diminue et  $p_2 < p_1$  et  $W < 0$ , le gaz cède du travail au milieu extérieur qui pourra l'utiliser

Pour une compression  $p_2 > p_1$  et  $W > 0$ , il faut fournir du travail à un gaz pour le compresser.

2. A.N.  $p_1 = 10 \text{ atm}$  d'où  $W = 10^6 \ln(1/10) = -2.3 \cdot 10^6 \text{ J}$

### III Variation de U au cours d'un échauffement d'un gaz

1. On calcule  $C_V = n R / (\gamma - 1)$ , ici  $n = 5$  (la masse molaire du gaz hydrogène est 2g) et  $C_V = 5 \cdot 8.32 / 0.4 = 104 \text{ SI}$

2. L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température ainsi  $dU = C_V dT$ .

Et  $\Delta U = 104 \cdot \Delta T = 104 \cdot 15 = 1560 \text{ J}$

3. Lors de l'échauffement de la chaleur est reçue par le gaz, d'autre part  $\Delta U = W+Q$  donc  $Q = \Delta U - W$ , Le gaz fournit du travail donc  $W = -300 \text{ J}$  et  $Q = 1860 \text{ J}$

#### IV Coefficient calorimétriques et transformation sans échange thermique

1. Ecrivons les relations donnant  $\delta Q$  avec à pression constante  $dp=0$  :

$C_V \partial T + l \partial V = C_p \partial T = \lambda \partial V$ , les dérivées sont partielles car  $p$  est gardée constante.

$$l = (C_p - C_V) (\partial T / \partial V)_p \text{ et } \lambda = C_p (\partial T / \partial V)_p$$

On reprend le même raisonnement en écrivant  $dV=0$

$C_V \partial T = C_p \partial T + h \partial p = \mu \partial p$ , à  $V$  maintenu constant

$$\text{Soit } h = -(C_p - C_V) (\partial T / \partial p)_V \text{ et } \mu = C_V (\partial T / \partial p)_V$$

4. Dans le cas du GP on dispose de son équation d'état :  $pV=RT$   
Et donc  $(\partial T / \partial V)_p = p/R$  et  $(\partial T / \partial p)_V = V/R$ . On exprime aussi  $C_V$  et  $C_p$  :  
 $C_V = R/(\gamma-1)$  et  $C_p = R\gamma/(\gamma-1)$

$$\begin{aligned} \text{On obtient donc : } l &= (C_p - C_V) (\partial T / \partial V)_p = R p/R \text{ soit } l = p \\ \lambda &= C_p (\partial T / \partial V)_p = R\gamma/(\gamma-1) p/R \text{ soit } \lambda = \gamma/(\gamma-1) \cdot p \\ h &= -(C_p - C_V) (\partial T / \partial p)_V = -R V/R \text{ soit } h = -V \\ \mu &= C_V (\partial T / \partial p)_V = R/(\gamma-1) V/R \text{ soit } \mu = V/(\gamma-1) \end{aligned}$$

3. Dans le cas dit adiabatique  $\delta Q=0$  et puisqu'on cherche un lien entre  $p$  et  $V$  on écrit  $\lambda dV + \mu dp = 0$ . Compte tenu des résultats du 1. :

$$(V/(\gamma-1)) dp + \gamma/(\gamma-1) \cdot p dV = 0 \text{ soit } V dp + \gamma p dV = 0$$

On peut aussi écrire  $dp/p + \gamma dV/V = 0$  et en intégrant  $\ln p + \gamma \ln V = \text{cte}$  soit  $pV^\gamma = \text{cte}$

## TD2-Correction

### I Transformation adiabatique réversible

Cet exercice est une application directe du cours

1. On utilise la relation du cours (à savoir retrouver à partir de  $pV^\gamma = \text{cte}$ )  
 $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}$   
Ainsi  $T_2 = T_1 (p_1/p_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$ , on trouve  $T_2 = 155.4 \text{ K}$

2. Le travail échangé lors de la transformation peut se calculer de deux façons différentes :

a. Lors d'une transformation adiabatique il n'y a pas d'échange de chaleur donc  $W = \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$  (pour un gaz parfait  $U$  ne dépend que de  $T$ ). Or  $C_V = nR/(\gamma - 1)$  et  $W = nR/(\gamma - 1) (T_2 - T_1)$

b. On peut également refaire le calcul direct du travail échangé en écrivant :  
 $\delta W = -p dV$ .

Il s'agit donc de se ramener à une seule variable pour pouvoir intégrer cette expression : nous savons que  $pV = nRT$  et  $pV^\gamma = \text{cte}$ .

$\delta W = -pdV = -p_1 V_1^\gamma dV/V^\gamma$  et en intégrant :

$$W = -p_1 V_1^\gamma [V^{1-\gamma}/(1-\gamma)]_1^2$$

Mais puisque  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$  on obtient

$$W = (p_1 V_1 - p_2 V_2)/(1-\gamma)$$

A.N.  $W = -3011 \text{ J}$ , le gaz fournit donc un travail de  $3011 \text{ J}$  par mole.

### II: Transformation polytropicque

$$W = k Q$$

1.  $\delta Q = \lambda dp + \mu dV$ .

a. on a également  $\delta Q = C_p dT + h dp$  et  $\delta Q = C_v dT + l dV$

-à  $p$  constante  $\delta Q = C_p dT = \lambda dV$  d'où  $\lambda = C_p (\partial T/\partial V)_p$

-à  $V$  constant  $\delta Q = C_v dT = \mu dp$  d'où et  $\mu = C_v (\partial T/\partial p)_V$

b.  $\lambda$  et  $\mu$  en fonction de  $V$ ,  $p$  et  $\gamma = C_p/C_v$  :

Dans le cas du gaz parfait on sait que  $C_p = \gamma R/(\gamma - 1)$  et  $C_v = R/(\gamma - 1)$  et

$pV = RT$  donc  $\lambda = \gamma R/(\gamma - 1) p/R = \gamma p/(\gamma - 1)$  et  $\mu = R/(\gamma - 1) V/R = V/(\gamma - 1)$

2. Au cours d'une transformation polytropicque :  $\delta W = k \delta Q$ , puisque la transformation est réversible :  $-pdV = k (\lambda dp + \mu dV)$

$$= k (V/(\gamma - 1) dp + \gamma p/(\gamma - 1) dV)$$

on en déduit  $p dV (k \gamma/(\gamma - 1) + 1) + k/(\gamma - 1) V dp = 0$

ou encore  $dV/V (k\gamma + \gamma - 1) + k dp/p = 0$

et  $dp/p + (\gamma + (\gamma - 1)/k) dV/V = 0$

cette relation s'intègre en  $pV^n = \text{cte}$  et  $n = \gamma + (\gamma - 1)/k$

3. Transformation usuelles

a. Transformation adiabatique

la loi  $pV^\gamma = \text{Cte}$  est obtenue pour  $k \rightarrow \infty$  dans ce cas  $Q=0$ , pas de chaleur échangée

b. Transformation isotherme

$\delta Q = 1 dV = p dV$  pour le gaz parfait est  $k=-1$

c. Transformation isochore

$\delta W=0$  et  $\delta Q = C_v dT$  donc  $k=0$

d. Transformation isobare

$\delta W = -p dV$  et  $\delta Q = \mu dV = \gamma p / (\gamma - 1) dV$  donc  $k = (1 - \gamma) / \gamma$

4. Transformation polytropique réversible  $p_1, V_1 \rightarrow p_2, V_2$ .

a. W reçu dans le cas réversible :

$dU = C_v dT$  dans le cas du gaz parfait et  $dU = \delta W + \delta Q$  donc

$\delta W = C_v dT - \delta W/k$  et  $\delta W = k/(k+1) C_v dT$

soit en intégrant  $W = k/(k+1) C_v (T_2 - T_1) = k/(k+1) C_v/R (p_2 V_2 - p_1 V_1)$

ou  $W = k/((\gamma - 1)(k + 1)) (p_2 V_2 - p_1 V_1)$

On peut aussi obtenir le résultat en appliquant le résultat de l'exercice 1 en substituant  $n$  à  $\gamma$ .

b. Dans le cas d'une transformation irréversible :  $\delta W$  est proportionnel à  $dU$  donc ne dépend pas du chemin suivi, le travail est donc le même.

### III : Transformation irréversible dans le vide

C'est un exemple de transformation de « la vie quotidienne », et comme la plupart d'entre elles elle s'avère être irréversible.

1. A la fin de la transformation, du fait de la présence du trou, l'équilibre mécanique impose l'égalité de pression soit  $p=p_0$

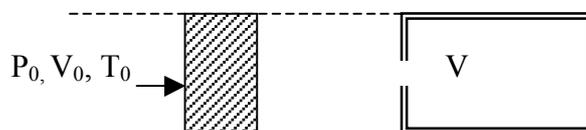
Avant la transformation le gaz qui va pénétrer était à la pression  $p_0$ , à la température  $T_0$  donc il occupait le volume  $V_0 = nRT_0/p_0$ , à noter qu'on ne connaît pas  $n$ .

Après pénétration dans le récipient, le volume est imposé car c'est celui du récipient lui-même  $V$ , la pression est  $p_0$  donc  $T = p_0 V / nR$

2. Cette question est un peu délicate : il faut « isoler » le gaz subissant la transformation. Ces  $n$  moles décrites au 1. vont passer de  $p_0 V_0 T_0$  à  $p_0 V$  et  $T$ .

La transformation sera adiabatique puisque les parois du récipient le sont : il n'y a pas d'échange thermique ( $\delta Q=0$ ). Pour pénétrer le gaz reçoit du travail, comme le récipient est vide initialement ce travail ne peut provenir que du gaz extérieur qui « pousse » les  $n$  moles dans le récipient.

La formule du travail des forces de pressions est  $\delta W = -p_0 dV$  puisqu'on travaille à pression constante et la variation de volume au cours de la transformation est  $V_0$  puisque le gaz extérieur pousse le gaz remplissant  $V_0$  à l'intérieur (la transformation finie le volume extérieur du gaz initial est 0 puisque le gaz est à l'intérieur). Le gaz a reçu  $W = p_0 V_0$



3. Le calcul de la variation d'énergie interne peut se faire de deux façons différentes, ici on demande l'expression en fonction de la variation de température en signalant de plus que le gaz est parfait, il faut donc écrire :

$$\Delta U = C_V \Delta T = nR/(\gamma-1) (T-T_0)$$

4. D'après le premier principe et puisque la transformation est adiabatique  $\Delta U = W = p_0 V_0 = nRT_0$ . On peut alors égaler les deux expressions de la variation d'énergie interne trouvées aux 4. et 5. et on obtient :

$$(T-T_0)/(\gamma-1) = T_0 \text{ et donc } \underline{T = \gamma T_0.}$$

$$\underline{\text{A.N. } T = 420\text{K}}$$

5. Pour calculer  $\Delta U$  on peut écrire  $\Delta U = nR T_0$ . Ecrivons l'équation d'état du gaz :  $p_0 V_0 = nR T_0$  et  $p_0 V = nR T$

$$\text{Ainsi } \Delta U = p_0 V_0 \text{ et } V_0/V = T_0/T = 1/\gamma \text{ donc } \Delta U = p_0 V/\gamma$$

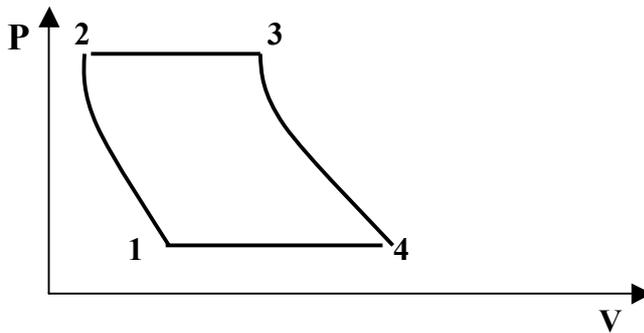
$$\text{A.N. } \Delta U = 143 \text{ J (1 atm} = 10^5 \text{ Pa)}$$

Remarque : on peut aisément calculer la variation d'entropie en suivant un chemin isobare et montrer que la transformation est irréversible.

## TD3-Correction

### I Etude du cycle de Joule

Le cycle « de Joule » est utilisé dans des « moteurs », on s'attend donc à produire du travail avec, il devra être parcouru dans le sens des aiguilles d'une montre et c'est effectivement ce qu'on observe sur le schéma.



1.  $p_1$  et  $T_1$  sont donnés,  $p_1 = 10^5$  Pa et  $T_1 = 293$  K on déduit  $V_1$  de la loi du gaz parfait.

Pour une mole  $V_1 = RT_1/p_1 = 24.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 24.3 \text{ l}$

$1 \rightarrow 2$ , c'est une compression, isentropique qui répond donc à la loi  $T^\gamma p^{(1-\gamma)} = \text{cte}$

On déduit directement  $T_2$  de cette relation  $T_2 = T_1 (p_1/p_2)^{(1/\gamma-1)} = 411.5 \text{ K}$

$P_2 = 3.9 \cdot 10^5$  Pa donc  $V_2 = RT_2/p_2 = 8.76 \text{ l}$

$2 \rightarrow 3$ , échauffement isobare, l'échange de chaleur s'exprime  $Q = C_p (T_3 - T_2)$ .

On calcule  $C_p$  pour un gaz parfait :  $C_p = \gamma R / (\gamma - 1) = 33.49 \text{ SI}$  (pour une mole) et on déduit  $T_3$

$= Q/C_p + T_2$  ( $Q > 0$  car reçue par le gaz) soit  $T_3 = 786 \text{ K}$

$P_3 = p_2 = 3.9 \cdot 10^5$  Pa et  $V_3 = RT_3/p_3 = 16.74 \text{ l}$

$3 \rightarrow 4$ , détente isentropique jusqu'à  $p_4 = p_1 = 10^5$  Pa

On reprend la formule de la première isentropique du cycle :

$T_4 = T_3 (p_3/p_4)^{(1/\gamma-1)} = 559.6 \text{ K}$  et  $V_4 = RT_4/p_4 = 46.45 \text{ l}$

2. Quantité de chaleur et travail mis en jeu dans le cycle :

Les transformations avec échange de chaleur sont des isobares, donc il est facile de calculer la chaleur échangée qui vaut  $C_p \Delta T$ . Ainsi

$Q_{\text{tot}} = C_p (T_3 - T_2) + C_p (T_1 - T_4) = 3623 \text{ J} > 0$ , le gaz reçoit de la chaleur au cours du cycle

On déduit le travail échangé en écrivant  $W + Q = 0$  et donc  $W = -3623 \text{ J}$ , le cycle est moteur puisqu'il fournit du travail.

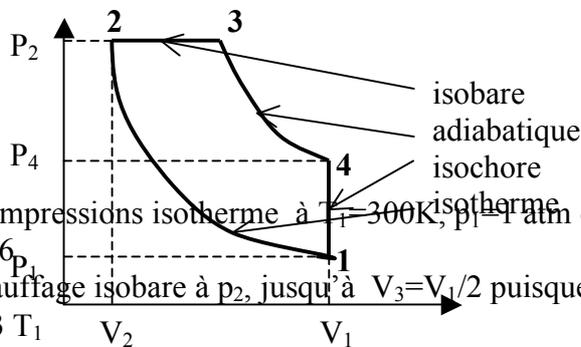
3. Le rendement se calcule par rapport à l'énergie reçue (ici de la chaleur) par le gaz :

$R = -W/Q(\text{reçue})$ . On vérifie que la chaleur reçue l'est pendant la transformation  $2 \rightarrow 3$ , et vaut  $12.54 \text{ kJ}$ , le travail fourni vaut  $W = -3623 \text{ J}$ , il faut donc bien mettre un signe « - »

» devant  $R$  pour avoir une grandeur positive et  $R = 3623/12.54 \cdot 10^3 = 0.29$  soit **un rendement de 29%**

### II Diagramme entropique (T, S)

B. Cycle de transformation dans le diagramme  $p, V$



- Compressions isotherme à  $T_1=300\text{K}$ ,  $p_1=1\text{atm}$  et  $V_1=60\text{l}$ .  $p_2=6p_1$  et puisque  $pV=cte$   $V_2=V_1/6$
- Chauffage isobare à  $p_2$ , jusqu'à  $V_3=V_1/2$  puisque  $pV=nRT$   $V \propto T$  donc  $V_3/V_2 = T_3/T_1$  et  $T_3=3 T_1$
- Détente adiabatique jusqu'à  $V_1$  depuis  $V_3$ .  $PV^\gamma=cte$  donc si on appelle « 4 » le point final :  $p_2 V_3^\gamma = p_4 V_1^\gamma$  et  $p_4 = 6 p_1 / 2^\gamma$
- Transformation isochore, jusqu'à l'état initial  $p_1, V_1$

### B. 1. Représentation du cycle dans un diagramme T,S

Cherchons les coordonnées de chaque point dans le diagramme T,S

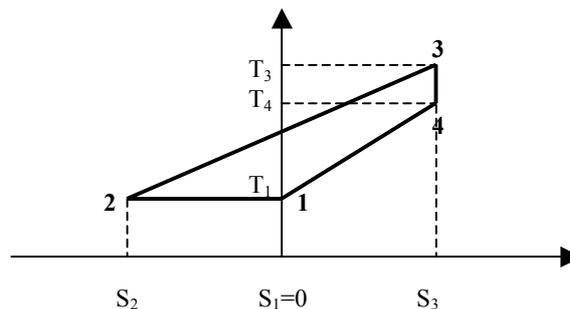
Point 1 :  $T_1=300\text{K}$ ,  $S_1=0$ , point origine

Point 2 atteint par une compression isotherme :  $\delta Q = p dV = RT dV/V$   
soit  $\Delta S = S_2 = R \ln (V_2/V_1) = p_1 V_1 / T_1 \ln (1/6) = -35.8 \text{ JK}^{-1}$

$$T_2 = T_1 = 300\text{K}$$

Point 3 atteint par un chauffage isobare :  $\delta Q = C_p dT$  et  $dS = C_p dT/T$   
soit  $S_3 - S_2 = C_p \ln (T_3/T_1) = C_p \ln 3$  ou  $S_3 = 41.1 \text{ JK}^{-1}$  et  $T_3 = 900\text{K}$

Point 4 atteint par une détente adiabatique :  $S_4 = S_3$  et  $p_4 V_1 = n R T_4$  on a aussi  $p_1 V_1 = n R T_1$  donc  $p_4/p_1 = T_4/T_1$  et  $T_4 = (6 p_1 / 2^\gamma) / p_1 \cdot T_1 = 681\text{K}$



### 2. Pente de l'isochore et de l'isobare dans le diagramme (T,S) :

Isobare :  $dS = C_p dT/T$  donc  $(\partial T/\partial S)_p = T/C_p$

Isochore :  $dS = C_v dT/T$  donc  $(\partial T/\partial S)_v = T/C_v$

et  $(\partial T/\partial S)_p / (\partial T/\partial S)_v = C_v/C_p = 1/1.4$

On donnera l'équation d'une isobare et d'une isochore dans un diagramme T,S ainsi que la position respective de deux isobares et de deux isochores.

3. L'aire délimitée par les transformations successives  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  :  
on sait que  $\delta Q = TdS$  donc l'aire représente la chaleur échangée. Si le parcours est fait dans le sens horaire  $Q > 0$  et dans le sens inverse  $Q < 0$

### III Moteur ditherme avec sources de températures variables

Un moteur thermique réversible fonctionne entre deux sources de même capacité thermique  $C = 400 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1}$  dont les températures  $T_1$  et  $T_2$  ne sont pas constantes. Les températures initiales sont  $T_{1,0} = 373\text{K}$  et  $T_{2,0} = 283\text{K}$

1. Bilans énergétiques et entropiques :

On suppose que sur un cycle les températures vont rester constantes, mais elles varieront d'un cycle à un autre.

$$dU = \delta W + \delta Q_c + \delta Q_f = 0 \text{ et } dS = 0 = \delta Q_c/T_c + \delta Q_f/T_f$$

2. Lorsque le moteur arrête de fonctionner les températures des sources sont égales. La source froide se réchauffe et la source chaude se refroidit lors du fonctionnement moteur. Au moment où il n'y a plus d'échanges thermiques, le moteur s'arrête.

On écrit que  $dS=0$  soit  $C dT_c/T_c + C dT_f/T_f = 0$

En intégrant :  $\ln T_c + \ln T_f = \ln T_{1,0} + \ln T_{2,0}$

Donc en fin de fonctionnement  $T_c = T_f = T_0 = (T_{1,0} T_{2,0})^{0.5} = 324.9 \text{ K}$

3. Travail fourni par le moteur de l'instant initial jusqu'à son arrêt :

$\delta W = -\delta Q_c - \delta Q_f = C dT_c + C dT_f$ , attention aux signes des échanges, du point de vue du moteur  $\delta Q_c > 0$  et  $\delta Q_f < 0$  et  $dT_c < 0$  et  $dT_f > 0$

et en intégrant entre les états initial et final :

$$W = C(T_0 - T_{1,0}) + C(T_0 - T_{2,0}) = C(2(T_{1,0} T_{2,0})^{0.5} - T_{1,0} - T_{2,0}) = -C(\sqrt{T_{1,0}} - \sqrt{T_{2,0}})^2 = -2.48 \cdot 10^6 \text{ J}$$

il s'agit bien d'un moteur avec  $W < 0$ .

4. Rendement du moteur :  $\rho = -W/Q_c = C(\sqrt{T_{1,0}} - \sqrt{T_{2,0}})^2 / (C(T_{0,1} - T_0)) = 0.13$

$$\rho(\text{Carnot}) = 1 - T_{2,0}/T_{1,0} = 0.24$$

### IV Climatiseur

$T_2 = 294\text{K}$  (maison)

$T_1 = 300\text{K}$  (extérieur)

$T_3 = 283\text{K}$  (lac)

Deux machines thermiques : un moteur ditherme fonctionnant entre l'air extérieur et le lac fournissant de l'énergie au climatiseur de la maison

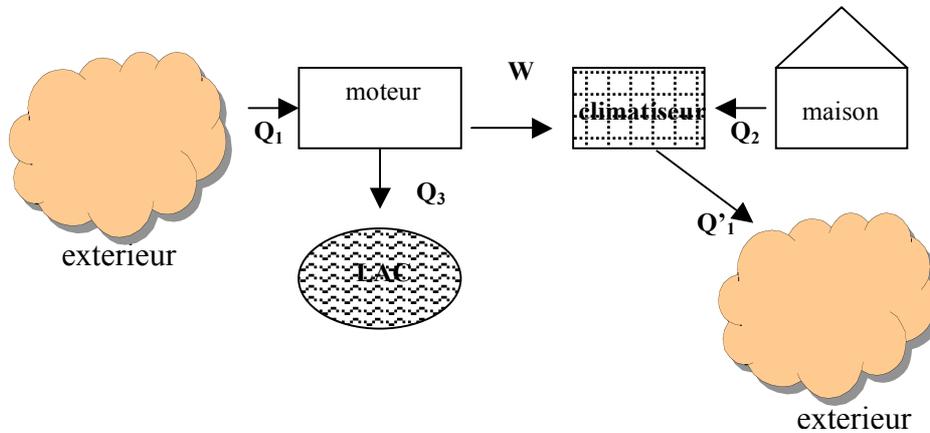
1. Schéma de principe.

$Q_1$  : chaleur échangée entre l'air extérieur et le moteur et  $Q_2$  : chaleur échangée entre la maison et le climatiseur

On appelle  $Q_3$  l'échange thermique entre le moteur et le lac.

Le moteur fonctionne entre le lac (source froide qui reçoit de la chaleur  $Q_3$ ) et l'air extérieur (source chaude qui fournit de la chaleur  $Q_1$ )

Le climatiseur utilise  $W$  fourni par le moteur, il climatise la maison qui est la source froide, à qui il retire  $Q_2$  et il fournit de la chaleur ( $Q'_1$ ) à une source plus chaude que la maison donc nécessairement l'extérieur.



2. Les deux machines suivent des cycles de Carnot réversibles :

l'efficacité globale est définie comme  $e = Q_2/Q_1$  = chaleur retirée de la maison / chaleur prise à l'extérieur.  $Q_2$  et  $Q_1$  sont  $>0$ .

On peut écrire  $e = Q_2/W_{reçue} \times -W_{donnée}/Q_1$

Le premier facteur est l'efficacité du climatiseur, le second le rendement du moteur.

Soit  $e = \epsilon \rho$

- Calcul de  $\rho$  :  $\rho = 1 - T_3/T_1$ , cycle de Carnot entre  $T_1$  et  $T_3$
- Calcul de  $\epsilon$  :  $\epsilon = -1/(1 - T_1/T_2)$

On déduit :

$$e = -\frac{Q_2}{Q_1} \frac{Q_1 + Q_3}{Q_2 + Q'_1} = -\frac{1 - T_3/T_1}{1 - T_1/T_2} = 2.78$$