

*Université Nationale des Sciences, Technologies, Ingénierie
et Mathématiques (UNSTIM) d'Abomey/Bénin*

Ecole Normale Supérieure de Natitingou

Année Académique 2016-2017

Cours de Thermodynamique SPCT2

Dr C. H. MIWADINO, ENS-Natitingou

ENS-Natitingou

Avant-propos

Objectifs

L'objectif de cet enseignement est de donner une culture scientifique de base dans le domaine de la thermodynamique.

En effet, la thermodynamique étant le fondement théorique sur la base de laquelle on décrit les diagrammes de changements d'état, les propriétés des gaz parfaits, le premier et second principes de la thermodynamique, ainsi que leur application aux machines thermiques, des bases sur la théorie cinétique des gaz parfaits et sur la théorie du transfert de chaleur. Naturaliste en devenir doit naturellement maîtriser ces concepts :

- * Définir les notions fondamentales sur les états de la matière et de ses transformations.
- * Décrire l'état d'un système, modèle du gaz parfait, équation d'état.
- * Savoir distinguer énergie et transfert d'énergie.
- * Savoir définir la notion d'énergie interne.
- * Décrire les échanges d'énergie par travail et par transfert thermique.
- * Savoir faire le bilan énergétique pour un système fermé.
- * Savoir faire le bilan d'énergie dans le cas de la détente de Joule-Thomson.
- * Savoir définir l'expression du travail reçu par un fluide.
- * Savoir utiliser la Loi de Laplace pour une évolution adiabatique et quasi-statique.
- * Savoir déterminer la fonction d'état entropie d'un système.
- * Savoir l'utiliser pour prévoir le sens d'une transformation, et pour déterminer un état d'équilibre.

Table des matières

1	Systèmes thermodynamiques	5
1.1	Vocabulaire et définitions	5
1.1.1	Notion de système thermodynamique	5
1.1.2	Etat d'un système	5
1.1.3	Transformations d'un système	5
1.1.4	Variables d'état communément utilisées	6
1.1.5	Equation fondamentale de la statique des fluides	6
1.2	Gaz parfait	7
1.2.1	Définition et équation d'état	7
1.2.2	Mélange de gaz parfaits	8
1.2.3	Transformations d'un gaz parfait	8
1.3	Quelques propriétés des corps purs	9
1.3.1	Coefficients thermoélastiques	9
1.3.2	Diagramme d'état (P, T) d'un corps pur	9
1.3.3	Diagramme (P, V)	10
1.3.4	Cas particulier de l'eau	11
2	Premier principe	12
2.1	Premier principe de la thermodynamique	12
2.1.1	Notion d'énergie interne	12
2.1.2	Définition énergétique du gaz parfait	12
2.1.3	Le 1 ^{er} principe de la thermodynamique (pour les systèmes fermés)	12
2.1.4	Notion d'enthalpie	13
2.2	Calcul du travail échangé par un système	15
2.2.1	Définition du travail	15
2.2.2	Différents types de transformations	15
2.2.3	Travail des forces de pression pour une transformation quasi-statique	16
2.2.4	Exemples de calcul du travail	16
2.3	Calcul de la chaleur échangé par un système	17
2.3.1	Coefficients calorimétriques	17
2.3.2	Chaleur échangée par des solides ou des liquides	18
2.3.3	Chaleur échangée par un gaz parfait	19
2.3.4	Changements de phase	20
2.4	Détentes de Joule	21
2.4.1	Détente de Joule-Gay-Lussac	21
2.4.2	Détente de Joule-Thomson	22
3	Second principe	23
3.1	Second principe de la thermodynamique	23
3.1.1	Notion d'entropie, énoncé du second principe	23
3.1.2	Différentielle de l'entropie ; application au cas du gaz parfait	23

3.1.3	Bilan entropique	24
3.1.4	Diagrammes entropiques	26
3.2	Troisième principe de la thermodynamique	26
3.2.1	Troisième principe de la thermodynamique	27
3.2.2	Autres formulations du troisième principe	27
3.3	Machines thermiques	27

ENS-Natitingou

Systemes thermodynamiques

1.1 Vocabulaire et définitions

1.1.1 Notion de système thermodynamique

Un système se définit comme un volume limité par des frontières matérielles (parois) ou fictives, fixes ou mobiles, contenant la matière qu'on étudie.

Un système thermodynamique est l'ensemble des corps contenus à l'intérieur d'une surface fermée. Le milieu extérieur est l'ensemble des corps extérieurs à cette surface, autrement dit tout le reste de l'univers.

Un système est isolé quand il n'échange rien avec le milieu extérieur (ni énergie, ni matière).

Un système est fermé s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur (sa masse est donc constante). On dit qu'il est ouvert dans le cas contraire.

Un système thermodynamique peut en général échanger du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur. Une source de chaleur (ou encore thermostat) est un système qui n'échange que de la chaleur, et dont la température reste constante, quelles que soient les quantités de chaleur mises en jeu.

1.1.2 Etat d'un système

L'état thermodynamique d'un système est décrit par un ensemble de variables appelées variables d'état, paramètres d'état ou encore grandeurs d'état.

Exemple : *Le volume V , la température T , la pression P , la masse m sont des variables d'état.*

Les variables d'état ne sont, en général, pas toutes indépendantes. Il est parfois possible de mettre en évidence une relation, vérifiée par les variables d'états, appelée équation d'état. Une variable d'état est extensive quand elle dépend de la taille du système et de la quantité de matière (masse, volume...). Sinon la variable est intensive (température, pression, masse volumique...).

Un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'états restent constantes tant que les conditions extérieures restent inchangées.

Cela implique, en particulier, que le système est à l'équilibre thermique : la température est homogène en tout point du système, et il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur.

Définition : *Soit X une grandeur thermodynamique. On dit que X est une fonction d'état, si elle ne dépend que des variables d'état.*

La variation de X entre un état initial d'équilibre donné (i) du système et un état final d'équilibre donné (f) ($\Delta X = X_f - X_i$) ne dépend pas du "chemin suivi" pendant l'évolution du système, mais seulement de l'état initial et de l'état final considérés.

1.1.3 Transformations d'un système

Une *transformation thermodynamique* est l'évolution d'un système sous l'action de contraintes externes et/ou internes d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.

Une *transformation adiabatique* est une transformation sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur.

Une *transformation isobare* est une transformation telle que la pression du système reste constante.

Une *transformation isotherme* est une transformation telle que la température du système reste constante.

Une *transformation isochore* est une transformation telle que le volume du système reste constant.

On dit qu'un système subit un *cycle de transformations* quand son état final est identique à son état initial.

1.1.4 Variables d'état communément utilisées

Dans le système international d'unités (SI), la masse d'un système est exprimée en kg et son volume en m^3 . La température d'un système est notée T ou t suivant le système d'unité utilisé (t pour le degré Celsius $^{\circ}C$, et T pour le kelvin K). L'unité de température SI est le K . La température exprimée en K (appelée encore température absolue) est liée à t par la relation :

$$t = T - 273,15. \quad (1.1.1)$$

La pression P exercée par un fluide (gaz ou liquide) sur une paroi en un point A , est donnée par :

$$P = \frac{dF}{dS}, \quad (1.1.2)$$

où dS est une surface élémentaire autour du point A , et dF la norme de la force élémentaire exercée par le fluide sur cette surface élémentaire. Pour un fluide parfait (non visqueux), la direction de cette force est toujours normale à la surface élémentaire.

Lorsque cette pression est uniforme sur l'ensemble d'une surface S , on a :

$$P = \frac{F}{S}. \quad (1.1.3)$$

Un solide (corps indéformable) transmet intégralement les forces qui lui sont appliquées : l'équilibre des forces ne dépend pas de la taille des sections d'appui. En revanche, un fluide (corps compressible) transmet les pressions : dans un gaz, la pression est la même sur toutes les faces du récipient qui le contient.

La pression en un point A quelconque du fluide (non nécessairement sur une paroi) est définie de la même façon, en imaginant une paroi fictive autour du point A .

Remarque : L'unité de pression du SI est le pascal. $1Pa = 1 \text{ pascal} = 1 N \cdot m^{-2}$. Il faut également connaître $1 bar = 10^5 Pa$; $1 atm (\sim 1 bar) = 1,013 \cdot 10^5 Pa = \text{la pression atmosphérique}$; $1 mmHg = 1 torr (\text{de Torricelli}) = \text{la pression due à une colonne de } 1 \text{ mm de Hg}$ ($1 atm = 760 torr$).

1.1.5 Equation fondamentale de la statique des fluides

Soit un repère orthonormé direct (Ox, Oy, Oz) orientant l'espace, avec Oz verticale ascendante. Le saut de pression dP lorsque l'on passe de l'altitude z à l'altitude $(z + dz)$ est donné par :

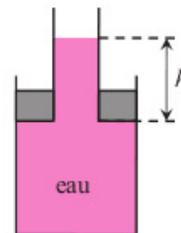
$$dP = P(z + dz) - P(z) = -\rho(z)gdz, \quad (1.1.4)$$

où $\rho(z)$ est la masse volumique du fluide à l'altitude z et g l'accélération de la pesanteur. Cette relation est appelée "équation fondamentale de la statique des fluides". Dans le cas où $\rho(z)$ est une fonction constante, on peut intégrer cette relation et on a $\forall (z, z_0)$:

$$P(z) = P(z_0) + \rho g(z_0 - z). \quad (1.1.5)$$

Exercice d'application : Piston ouvert

Un récipient ouvert contient de l'eau ($\rho = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Un piston horizontal (sans frottement) de rayon $R = 20 \text{ cm}$, traversé en son centre par un tube vertical ouvert de rayon $r = 10 \text{ cm}$, vient fermer ce récipient. La masse de cet ensemble (tube + piston) est de $m = 30 \text{ kg}$. Déterminez, à l'équilibre, la hauteur h à laquelle l'eau s'élève dans le tube. On donne la valeur de la pression atmosphérique $P_0 = 1,013 \text{ bar}$ et l'accélération de la pesanteur $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.



SOLUTION. En un point quelconque A situé dans l'eau à la base du piston, on écrit l'expression de la pression due à la colonne d'eau de hauteur h au-dessus de lui puis celle de la pression s'exerçant sur la surface $S - s$ (section du piston diminuée de celle du tube) due au poids de l'ensemble tube et piston. Ces deux expressions sont égales et la pression atmosphérique, qui intervient dans les deux relations, se simplifie, soit :

$$P_A = P_0 + \rho g h \quad \text{et} \quad P_A = P_0 + \frac{m g}{S - s} \quad \text{soit} \quad h = \frac{m}{\rho (S - s)} = 31,8 \text{ cm}$$

1.2 Gaz parfait**1.2.1 Définition et équation d'état**

Un gaz est dit parfait, lorsque les molécules (ou atomes) qui le constituent peuvent être considérées comme ponctuelles, et lorsqu'il n'y a pas de force d'interaction entre les molécules. En fait, dans les gaz réels, il existe au moins une force d'interaction entre les molécules (la force de van der Waals), attractive si les molécules sont identiques, et qui varie en $1/r^6$, où r représente la distance entre deux molécules.

Loi de Boyle-Mariotte :

Lorsqu'un gaz parfait est à l'équilibre, la pression est homogène et vérifie

$$PV = nRT, \tag{1.2.1}$$

où P est la pression du gaz, V son volume, T la température, n le nombre de moles et R la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Cette loi constitue l'équation d'état d'un gaz parfait. Si le système est fermé ($n = \text{cste}$) alors seulement deux des variables d'état P, V, T sont indépendantes. On dit que le système est divariant. Le comportement des gaz réels est en général assez bien décrit par l'équation d'état, dite "de van der Waals"

$$\left(P + \frac{A}{V^2} \right) (V - B) = nRT, \tag{1.2.2}$$

où A et B sont des constantes, relatives respectivement aux interactions entre les molécules du gaz, et au volume propre occupé par une molécule.

1.2.2 Mélange de gaz parfaits

On considère un mélange de plusieurs gaz parfaits. Soit n_i le nombre de moles du i -ème gaz G_i . Une fois l'équilibre atteint, le mélange a un volume total V , une pression P , une température T et un nombre total de moles de gaz $n = \sum_i n_i$. La pression partielle P_i du gaz G_i , est la pression qu'il aurait s'il occupait seul le volume V .

Elle vérifie

$$P_i V = n_i R T. \quad (1.2.3)$$

Loi de Dalton : La pression totale d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles des constituants du mélange :

$$P = \sum_i P_i. \quad (1.2.4)$$

Soit encore

$$P = \sum_i n_i R \frac{T}{V} = \left(\sum_i n_i \right) R \frac{T}{V} = n R \frac{T}{V} \implies PV = nRT. \quad (1.2.5)$$

Un mélange de gaz parfaits vérifie donc également la loi des gaz parfaits.

On définit la fraction molaire du i -ème constituant d'un mélange de gaz par

$$x_i = \frac{n_i}{n}. \quad (1.2.6)$$

Il est facile de montrer que

$$P_i = x_i P. \quad (1.2.7)$$

1.2.3 Transformations d'un gaz parfait

Les transformations peuvent être représentés dans différents diagrammes. Le plus utilisé est le diagramme (P, V) , ou diagramme de Clapeyron.

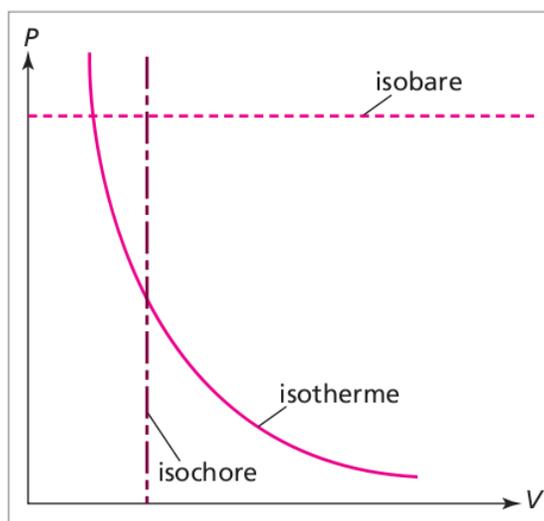


FIGURE 1.1 – Diagramme de Clapeyron

1.3 Quelques propriétés des corps purs

1.3.1 Coefficients thermoélastiques

Ce sont les coefficients accessibles à l'expérience et qui permettent d'établir l'équation d'état. En effet, le comportement d'un gaz constitué de n moles dépend des trois variables P, T et V . Pour étudier expérimentalement son comportement, il est plus aisé de fixer l'une des trois variables, et de s'intéresser à l'influence de l'une des deux autres sur la troisième. Quand on maintient une variable constante, celle-ci est notée en indice dans une dérivée partielle. On utilise en particulier :

Le coefficient de dilatation à pression constante

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1.3.1)$$

caractérise les propriétés de dilatation d'un corps pur. En général, à température ambiante α est de l'ordre de $10^{-6} K^{-1}$ à $10^{-5} K^{-1}$ pour les solides, et de $10^{-4} K^{-1}$ à $10^{-3} K^{-1}$ pour les liquides, qui se dilatent plus facilement.

Le coefficient d'augmentation de pression à volume constant est :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (1.3.2)$$

Le coefficient de compressibilité isotherme est :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (1.3.3)$$

Remarque : *Tous les systèmes fermés constitués d'un corps pur en phase homogène sont divariants (deux variables d'état indépendantes) ; il est donc possible (au moins théoriquement) d'exprimer une variable d'état comme une fonction des deux autres (par exemple $V(T, P)$ ou $P(T, V)$) et de calculer les coefficients thermoélastiques.*

Pour un gaz parfait, l'équation d'état $PV = nRT$ permet de montrer que $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$ et $\chi_T = \frac{1}{P}$

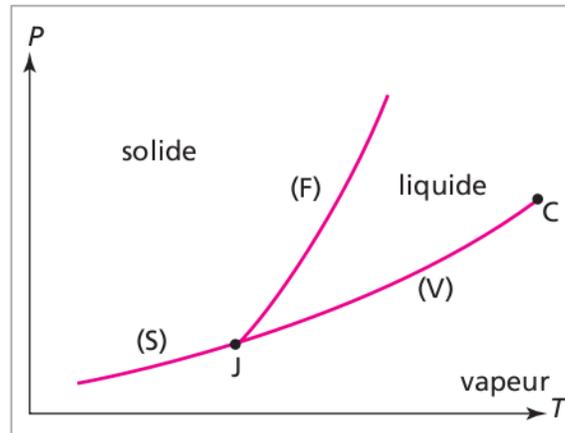
1.3.2 Diagramme d'état (P, T) d'un corps pur

Il s'agit de diagrammes permettant de préciser l'état (solide, liquide ou gazeux) dans lequel se trouve le corps pur en fonction des valeurs de (P, V, T) .

Allure d'un diagramme (P, T)

Pour tout corps pur autre que l'eau, on a l'allure générale ci-contre. Les trois courbes (S) , (F) et (V) portent le nom du changement d'état qui leur est associé. Par exemple, la transformation (solide \rightarrow liquide) est la fusion (solidification pour l'inverse) donc (F) est la courbe de fusion. La transformation (solide \rightarrow gaz) est la sublimation (condensation pour l'inverse). La transformation (liquide \rightarrow gaz) est la vaporisation (liquéfaction pour l'inverse).

Au point triple J , les trois phases (solide, liquide, vapeur) coexistent.

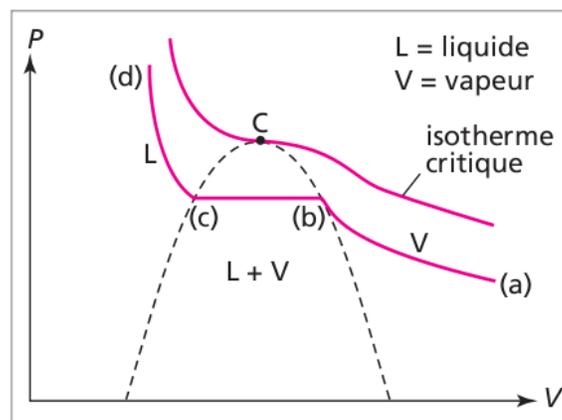


Remarque fondamentale : les changements d'état sont des transformations isobares et isothermes.

La courbe de vaporisation est limitée par un point C , dit point critique. Au-delà de ce point, il n'est pas possible de distinguer une phase liquide et une phase vapeur.

1.3.3 Diagramme (P, V)

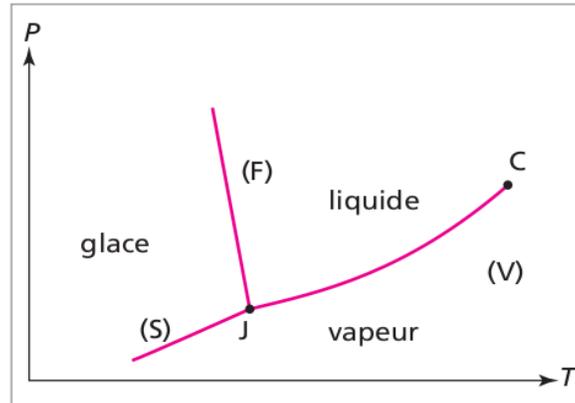
On se limite aux phases liquide et vapeur. Lorsqu'on effectue la compression isotherme d'une certaine quantité de gaz, on augmente la pression en se déplaçant sur une courbe du type (a, b, c, d) .



- Sur la branche $[a, b]$ la vapeur est dite vapeur sèche ou non saturée.
- En b , la vapeur est dite vapeur saturée ou humide, la première goutte de liquide apparaît.
- Sur la branche $[b, c]$, palier de saturation ou palier de liquéfaction, a lieu le changement de phase.
- En c , le liquide est saturé, il n'y a plus de gaz.
- La pression à laquelle a lieu le changement de phase est la pression de vapeur saturante. La courbe (S) , qui détermine les points (b) et (c) , est appelée courbe de saturation. Lorsque l'on réalise une compression isotherme à une température plus élevée, les points (b) et (c) se déplacent vers le haut sur (S) , réduisant ainsi la largeur du palier de saturation. Lorsque l'on atteint la température critique T_C , le palier est réduit au point critique C déjà mentionné et cette isotherme critique présente un point d'inflexion avec une tangente horizontale en C .

1.3.4 Cas particulier de l'eau

L'eau est le seul corps pur pour lequel la courbe (F) du diagramme (P, T) présente une pente négative. On verra plus loin, avec la relation de Clapeyron, quelles sont les implications d'une telle situation. Le point triple est obtenu pour $T_J = 273,16\text{ K}$ et $P_J = 611\text{ Pa}$. Le point critique est caractérisé par $T_c = 374^\circ\text{C}$ et $P_c = 217\text{ atm}$.



Premier principe

2.1 Premier principe de la thermodynamique

2.1.1 Notion d'énergie interne

Tout système thermodynamique possède en plus de son énergie mécanique (associée au mouvement d'ensemble du système) une énergie, notée U , appelée énergie interne, qui résulte du mouvement interne des molécules constituant le système et des interactions entre elles. L'énergie interne est une fonction d'état (qui ne dépend que des paramètres d'état). L'unité de U est le joule J .

Dans la majorité des cas, les systèmes thermodynamiques considérés sont divariants et donc U est une fonction de deux variables d'état.

Remarque : On choisit le plus souvent d'utiliser le volume V et la température T : $U(T, V)$.

2.1.2 Définition énergétique du gaz parfait

Première Loi de Joule : Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température. On la note $U(T)$.

Remarque : Cette loi se comprend bien en constatant que pour un gaz parfait, U est simplement la somme de toutes les énergies cinétiques des molécules du gaz. En effet, le mouvement de ces molécules est dû uniquement à de l'agitation thermique, puisqu'il n'y a pas d'interaction entre elles.

On définit la chaleur molaire à volume constant c_V (ou encore capacité calorifique molaire à volume constant) d'un gaz par :

$$c_V = \frac{dU}{dT}, \quad (2.1.1)$$

où U est l'énergie interne d'une mole du gaz parfait. Pour n moles, on a donc :

$$dU = nc_V dT. \quad (2.1.2)$$

c_V s'exprime en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. c_V est une fonction d'état, qui a priori peut dépendre de la température. Le plus souvent c_V peut être considéré comme une constante, et l'on peut aisément calculer la variation d'énergie interne d'un gaz parfait, lorsqu'il constitue un système fermé (n constant); pour une transformation macroscopique entre un état initial (i) et un état final (f) :

$$\Delta U = U_f - U_i = \int_i^f dU = \int_i^f nc_V dT = nc_V \Delta T. \quad (2.1.3)$$

2.1.3 Le 1^{er} principe de la thermodynamique (pour les systèmes fermés)

Enoncé usuel en thermodynamique : On considère un système fermé à l'équilibre dans un état initial caractérisé par les grandeurs d'état P_i, V_i, T_i, \dots , qui subit une (plusieurs) transformation(s) thermodynamique(s)

à l'issue de laquelle (desquelles) il se trouve dans un état d'équilibre final caractérisé par P_f, V_f, T_f, \dots . Sa variation d'énergie interne dans cette transformation $\Delta U = U_f - U_i$ est donnée par :

$$\Delta U = W + Q, \quad (2.1.4)$$

où W est le travail total échangé par le système avec le milieu extérieur pendant la (ou les) transformation(s) et Q la chaleur totale échangée par le système avec le milieu extérieur pendant la (ou les) transformation(s). U est une fonction d'état, ΔU ne dépend que de l'état initial et de l'état final considérés. En revanche, W et Q dépendent du "chemin suivi", et ne sont pas des fonctions d'état. On note donc δW et δQ le travail et la chaleur échangés lors d'une transformation élémentaire, et non dW et dQ .

Enoncé le plus général : L'énergie totale d'un système fermé est égale à la somme de son énergie mécanique et de son énergie interne : $E_{totale} = U + E_{meca}$. En toute rigueur le premier principe s'écrit donc $\Delta E_{totale} = W + Q$. Or $E_{meca} = E_{cin} + E_p$, où E_{cin} désigne l'énergie cinétique et E_p l'énergie potentielle. La plupart des systèmes considérés sont au repos, et ne sont soumis à aucun potentiel particulier, on retrouve donc la forme usuelle du premier principe, énoncée ci-dessus.

Conséquence fondamentale du premier principe : Lorsque le système subit un cycle de transformations, on a :

$$W + Q = 0. \quad (2.1.5)$$

Les calculs de W et Q sont détaillés dans les deux prochaines sections. Notons déjà qu'il est en général nécessaire, pour calculer W et Q , de décomposer la transformation considérée en une succession de transformations élémentaires pendant lesquelles le système échange une quantité de chaleur élémentaire notée δQ avec le milieu extérieur, ainsi qu'une quantité de travail élémentaire notée δW . On a bien sûr, lors d'une transformation élémentaire, $dU = \delta W + \delta Q$ et les quantités de chaleur et de travail totales échangées durant la transformation sont :

$$W = \int_i^f \delta W, \quad Q = \int_i^f \delta Q. \quad (2.1.6)$$

De même, la variation totale d'énergie interne est :

$$\Delta U = \int_i^f dU. \quad (2.1.7)$$

2.1.4 Notion d'enthalpie

Définition : A tout système thermodynamique (non nécessairement un gaz parfait), il est possible d'associer une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie, notée H :

$$H = U + PV. \quad (2.1.8)$$

L'unité de H est également le joule J .

2.1.4.1 Enthalpie du gaz parfait

Deuxième Loi de Joule : l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température. On la note $H(T)$.

On définit la chaleur molaire à pression constante (ou capacité calorifique molaire à pression constante) par :

$$c_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P, \quad (2.1.9)$$

où H est l'enthalpie d'une mole de gaz. Pour n moles de gaz parfait, la variation élémentaire de l'enthalpie lors d'une transformation élémentaire est donc :

$$dH = n c_P dT. \quad (2.1.10)$$

Et, pour une transformation macroscopique entre un état initial i et un état final f :

$$\Delta H = \int_i^f dH = \int_i^f n c_p dT. \quad (2.1.11)$$

Le coefficient c_P est a priori une fonction d'état, mais dans de nombreux cas, il peut être considéré comme constant :

$$\Delta H = n c_P \Delta T. \quad (2.1.12)$$

2.1.4.2 Relation de Mayer pour un gaz parfait

On retiendra la relation de Mayer :

$$c_P - c_V = R. \quad (2.1.13)$$

2.1.4.3 Valeurs des chaleurs molaires et coefficient caractéristique γ

On définit souvent un coefficient caractéristique du gaz parfait :

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}. \quad (2.1.14)$$

La donnée de γ suffit pour calculer c_P et c_V . En effet, $c_P = \gamma c_V \implies \gamma c_V - c_V = R$:

$$c_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad c_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}. \quad (2.1.15)$$

D'après la théorie cinétique des gaz parfaits, on utilise en général les valeurs suivantes :

-pour un gaz parfait monoatomique :

$$c_V = \frac{3}{2}R, \text{ et donc } c_P = \frac{5}{2}R \text{ et } \gamma = \frac{5}{3}. \quad (2.1.16)$$

- pour un gaz parfait diatomique :

$$c_V = \frac{5}{2}R, \text{ et donc } c_P = \frac{7}{2}R \text{ et } \gamma = \frac{7}{5}. \quad (2.1.17)$$

2.1.4.4 Une signification physique de l'énergie interne et de l'enthalpie

On retiendra les deux propriétés suivantes :

Dans une transformation à volume constant, la quantité de chaleur échangée par un système fermé est égale à sa variation d'énergie interne

$$\Delta U = Q_V. \quad (2.1.18)$$

En effet, pour une transformation quelconque on a $\Delta U = W + Q$. Si de plus la transformation est isochore on a $W = 0$, donc $\Delta U = Q_V$.

Dans une transformation à pression constante, la quantité de chaleur échangée par un système fermé est égale à sa variation d'enthalpie

$$\Delta H = Q_P. \quad (2.1.19)$$

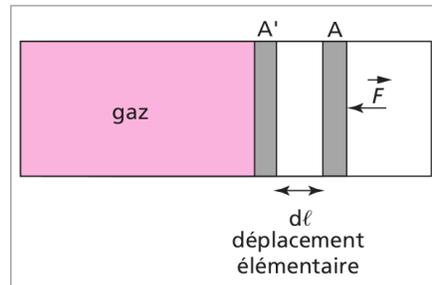
De même, $\Delta U = W + Q$. Donc, $\Delta H = W + Q + \Delta(PV)$. La transformation est isobare donc $\Delta(PV) = P\Delta V \implies \Delta H = W + Q + P\Delta(V)$, par ailleurs la transformation est isobare, donc $W = -P\Delta V \implies \Delta H = Q_P$.

2.2 Calcul du travail échangé par un système

Convention de signe : En thermodynamique, on applique la convention suivante à toutes les grandeurs énergétiques échangées par un système :

- tout ce qui est reçu par le système est positif ;
- tout ce qui est fourni par le système est négatif.

2.2.1 Définition du travail



Soit \vec{F} la force extérieure appliquée sur le système. Pour un déplacement élémentaire (au cours d'une transformation élémentaire subie par le système) $d\vec{\ell}$ du point d'impact de cette force, le travail élémentaire est donné par $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$.

En général pour les systèmes thermodynamiques que l'on considérera, les forces extérieures se limitent aux forces de pression. On se place dans le cas particulier du gaz comprimé avec une force \vec{F} par l'intermédiaire d'un piston. On considère une transformation élémentaire du gaz correspondant au déplacement $A \rightarrow A'$, soit un déplacement élémentaire $d\vec{\ell}$ du piston, dans le sens comprimant le volume du gaz.

$$\delta W = \|\vec{F}\| \times \|d\vec{\ell}\| = P_{ext} S \|d\vec{\ell}\| = P_{ext} dV_{ext} = -P_{ext} dV_{gaz} \quad (2.2.1)$$

on trouve

$$\delta W = -P_{ext} dV, \quad (2.2.2)$$

où P_{ext} désigne la pression extérieure agissant sur le piston, S la surface du piston, dV_{ext} la variation de volume du milieu extérieur au gaz et dV la variation de volume du gaz.

Cette formulation $\delta W = -P_{ext} dV$ est en fait générale et s'applique pour tous les systèmes et tous les types de variation de volume.

2.2.2 Différents types de transformations

Il est possible, pour les transformations quasi-statiques, de remplacer P_{ext} par P (pression du système) dans la relation $\delta W = -P_{ext} dV$, et ainsi d'exprimer δW à l'aide des variables d'état du système. Les définitions suivantes sont à retenir.

Transformation quasi-statique

Une transformation est quasi-statique si le système passe de son état initial à son état final par une succession d'états infiniment proches d'un état d'équilibre. Dans ce cas, les variables d'état P, V, T sont bien définies pendant la transformation et varient continûment.

Transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation quasi-statique dont on peut inverser le sens à tout moment, grâce à une modification infinitésimale (= élémentaire) des conditions extérieures. Conséquence : toute transformation réversible est quasi-statique (réciproque fausse).

Transformation irréversible

C'est une transformation qui ne répond pas au critère précédent (donc non réversible). Notamment, lorsque les états intermédiaires (entre l'état initial et l'état final) de la transformation ne sont pas des états d'équilibre (transformation brutale par exemple), alors la transformation est irréversible. Parmi les phénomènes physiques à l'origine d'irréversibilité, on peut citer les frottements (solides ou fluides), et les déplacements de matière dus à des hétérogénéités spatiales de concentration. Plus généralement, presque toutes les transformations naturelles ou spontanées sont des transformations irréversibles. Un bon critère pour reconnaître une grande partie des transformations irréversibles : on ne peut imaginer la transformation s'effectuant en sens inverse (goutte d'encre dans l'eau)

2.2.3 Travail des forces de pression pour une transformation quasi-statique

Dans le cas d'une transformation quasi-statique, à tout moment le système est en équilibre avec le milieu extérieur, donc $P = P_{ext}$, et le travail élémentaire échangé est

$$\delta W = -PdV. \quad (2.2.3)$$

De même pour l'ensemble de la transformation amenant le système d'un état initial (i) à un état final (f), le travail total est

$$W = \int_i^f -PdV. \quad (2.2.4)$$

2.2.4 Exemples de calcul du travail

Transformation non quasi-statique

$$W = \int_i^f -P_{ext}dV. \quad (2.2.5)$$

Dans le cas fréquent où la pression extérieure est constante, on a simplement

$$W = -P_{ext}\Delta V = -P_{ext}(V_f - V_i). \quad (2.2.6)$$

Transformation quasi-statique

- Transformation **isochore** ($dV = 0$) : $W = \int_i^f -PdV = 0$.
- Transformation **isobare** : $W = \int_i^f -PdV = -P\Delta V$.
- Transformation **isotherme** d'un gaz parfait, à nombre de moles constant :

$$\begin{aligned} W &= \int_i^f -PdV = \int_i^f -\frac{nRT}{V}dV = -nRT \int_i^f \frac{dV}{V} \\ &= -nRT [\ln V]_i^f \\ &= -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right). \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

Exercice d'application : Travail des forces de pression lors d'une transformation isotherme

De l'air, considéré comme un gaz parfait, initialement à une pression de 1 bar et occupant un volume de 5 L, est comprimé à température constante jusqu'à occuper un volume de 3 L. Calculez le travail des forces de pression lors de cette transformation. Ce travail est-il gagné ou perdu par l'air ?

SOLUTION. Pour une transformation isotherme à $T = T_0$, la pression P est fonction du volume V . Dans le cas d'un gaz parfait, on a donc :

$$\delta W = -PdV \quad \text{avec} \quad P = n \frac{R T_0}{V} \quad \text{d'où} \quad W = -n R T_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

L'intégration et l'utilisation de l'équation d'état des gaz parfaits conduit à :

$$W = n R T_0 \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{et} \quad W = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{soit} \quad W = 255 \text{ J}$$

Le résultat étant positif, ce travail est reçu par l'air.

Travail des forces de pression lors d'une transformation isobare, isochore et isotherme d'un gaz parfait

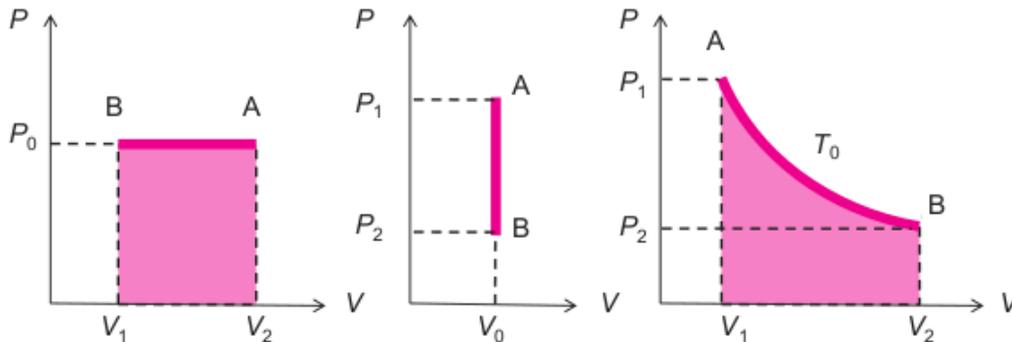


FIGURE 2.1 – Diagramme $P(V)$

2.3 Calcul de la chaleur échangée par un système

Dans la suite, on considérera un système fermé, de masse m , divariant.

2.3.1 Coefficients calorimétriques

Il est possible pour une transformation élémentaire du système, d'exprimer la quantité de chaleur élémentaire δQ échangée par le système en fonction des variables d'état (P, V, T) . Suivant le jeu de variables choisi, on a l'une

des trois expressions suivantes (équivalentes) :

$$\delta Q = mc_V dT + m\ell dV, \quad (2.3.1)$$

$$\delta Q = mc_P dT + mhdP, \quad (2.3.2)$$

$$\delta Q = m\mu dV + m\lambda dP, \quad (2.3.3)$$

où c_V est la chaleur massique à volume constant,

c_P est la chaleur massique à pression constante,

ℓ est la chaleur latente de dilatation,

h est la chaleur latente d'augmentation de pression,

μ est la chaleur massique de dilatation à pression constante,

λ est la chaleur massique d'augmentation de pression à volume constant.

Ces six grandeurs, appelées coefficients calorimétriques, sont a priori des fonctions d'état (dépendant des variables d'état). On peut définir également de façon analogue des coefficients molaires (désignés souvent par les mêmes notations, c_V, c_P, \dots).

En pratique, ces coefficients calorimétriques sont très peu utilisés. Pour calculer la chaleur échangée par un système, on procèdera comme suit, en distinguant deux cas : le cas des solides/liquides et le cas des gaz parfaits.

2.3.2 Chaleur échangée par des solides ou des liquides

Expression de la chaleur échangée

Les solides et liquides se dilatent relativement peu (par comparaison aux gaz), on peut en général considérer que leur volume reste constant. Il suffit donc d'un seul coefficient calorimétrique dans ce cas pour décrire δQ , appelé simplement chaleur massique (ou chaleur spécifique, ou capacité calorifique) et noté c :

$$\delta Q = mcdT, \quad (2.3.4)$$

on a $c \approx c_V \approx c_P$. c s'exprime en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ et peut dépendre de la température.

Pour une transformation macroscopique entre un état initial (i) et un état final (f), on a :

$$Q = \int_i^f \delta Q = \int_i^f mc(T)dT. \quad (2.3.5)$$

Dans le cas fréquent où c peut être considéré comme constant :

$$Q = mc\Delta T. \quad (2.3.6)$$

Calorimétrie

Une expérience de calorimétrie consiste à mettre en contact plusieurs corps de température initiale T_i , de masse m_i et de chaleur massique c_i . A l'équilibre thermique, une température finale T_f , commune à tous les corps, est atteinte. Lorsque les corps sont placés dans un calorimètre (enceinte adiabatique) on peut alors écrire

$$\sum_i Q_i = 0, \quad (2.3.7)$$

où Q_i est la chaleur échangée par chacun des corps, soit encore

$$\sum_i m_i c_i (T_f - T_i) = 0, \quad (2.3.8)$$

s'il n'y a pas de changement de phase. Cette relation (qui suppose que le calorimètre ne participe pas aux échanges de chaleur) permet éventuellement de déterminer l'une des capacités calorifiques mise en jeu.

2.3.3 Chaleur échangée par un gaz parfait

Expression de la chaleur échangée

Dans le cas du gaz parfait, la variation élémentaire d'énergie interne s'écrit :

$$dU = nc_V dT. \quad (2.3.9)$$

Le plus simple pour exprimer δQ est donc d'utiliser le premier principe : $dU = \delta W + \delta Q$. S'il s'agit d'une transformation quasi-statique, on a donc :

$$\delta Q = nc_V dT + PdV. \quad (2.3.10)$$

Il apparaît donc que pour le gaz parfait, $\ell = P$.

Pour une transformation macroscopique entre un état d'équilibre initial i et un état d'équilibre final f , la chaleur totale échangée est :

$$Q = \Delta U - W. \quad (2.3.11)$$

Transformations adiabatiques quasi-statiques du gaz parfait

Loi de Laplace : pour une transformation adiabatique quasi-statique d'un gaz parfait, on a :

$$PV^\gamma = cste. \quad (2.3.12)$$

Démonstration : à chaque instant de la transformation $\delta Q = 0$, donc $dU = \delta W$ soit $nc_V dT + PdV = 0$. En divisant par T : $nc_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = 0$ donc

$$nc_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV = 0, \quad \text{ou} \quad c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0. \quad (2.3.13)$$

Ainsi

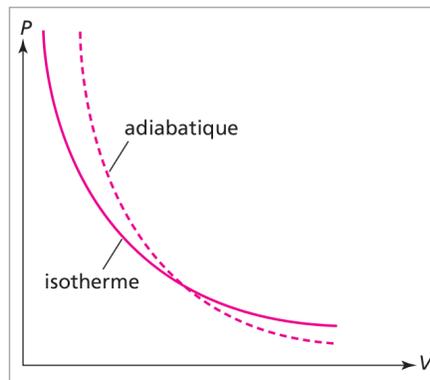
$$c_V d(\ln T) + R d(\ln V) = 0, \quad (2.3.14)$$

donc

$$\frac{R}{\gamma - 1} d(\ln T) + R d(\ln V) = 0, \quad \text{et} \quad d(\ln T) + (\gamma - 1) d(\ln V) = 0, \quad (2.3.15)$$

alors $d(\ln(TV^{\gamma-1})) = 0$ et donc $\ln(TV^{\gamma-1}) = cste$, $\implies TV^{\gamma-1} = cste$ ou encore en utilisant la loi de Boyle-Mariotte, $PV^\gamma = cste$.

L'allure de la représentation d'une transformation adiabatique dans un diagramme de Clapeyron est montrée ci-dessous. L'isotherme décroît en $\frac{1}{V}$ tandis que l'adiabatique décroît en $\frac{1}{V^\gamma}$.



Le calcul du travail échangé pour une adiabatique quasi-statique, par la méthode directe donne :

$$W = \int_i^f -PdV = \int_i^f -\frac{K}{V^\gamma} dV$$

$$= -K \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_i^f = \frac{K}{\gamma-1} [V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1}], \quad (2.3.16)$$

où K est la constante telle que $PV^\gamma = K$. Or on a $K = P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$, donc :

$$W = \frac{1}{\gamma-1} [P_f V_f - P_i V_i]. \quad (2.3.17)$$

En pratique, il est beaucoup plus simple d'utiliser le premier principe pour retrouver ce résultat

$$\Delta U = W + Q \implies W = \Delta U. \quad (2.3.18)$$

Donc $W = n c_V \Delta T = n \frac{R}{\gamma-1} \Delta T = \frac{1}{\gamma-1} (P_f V_f - P_i V_i)$.

2.3.4 Changements de phase

Expression de la chaleur échangée

La chaleur échangée par un système fait en général varier sa température (ainsi que les autres variables d'état) mais peut également provoquer un changement de phase. Dans ce cas, la chaleur échangée sert uniquement à effectuer le changement de phase : pendant toute la transformation, la température reste constante (et la pression également).

La quantité de chaleur échangée par un système de masse m pendant le changement de phase est :

$$Q = mL, \quad (2.3.19)$$

où L est la chaleur latente massique de transformation (c'est une grandeur caractéristique du système et de la transformation). Elle s'exprime en $J \cdot kg^{-1}$.

Remarque : quelquefois c'est la chaleur molaire de transformation qui est utilisée L_M : $Q = n L_M$, où n est le nombre de moles du système. L_M s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$.

Pour la fusion, L s'appelle la chaleur latente de fusion et est notée L_f . On a toujours $L_f \geq 0$. Pour la vaporisation, L s'appelle la chaleur latente de vaporisation et est notée L_V . On a toujours $L_V \geq 0$.

Exemple : Pour l'eau $L_f = 334,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $L_V = 2245 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Relation au point triple

Au point triple T , on obtient la relation entre les chaleurs latentes L_f, L_V et L_C respectivement associées aux changements d'état solide \rightarrow liquide, liquide \rightarrow gaz et gaz \rightarrow solide :

$$L_f + L_V + L_C = 0. \quad (2.3.20)$$

Relation de Clapeyron

La relation de Clapeyron relie la chaleur latente de changement d'état $L_{1 \rightarrow 2}$, faisant passer d'un état 1 à un état 2, à la pente de la courbe d'équilibre de changement d'état séparant les deux états sur un diagramme (P, T) :

$$L_{1 \rightarrow 2} = T(u_2 - u_1) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{équilibre}} \quad (2.3.21)$$

$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{équilibre}}$ est la pente de la courbe calculée le long de la courbe séparant les deux états 1 et 2, courbe qui correspond à l'équilibre entre les deux états. T est la température et u_1 et u_2 sont les volumes massiques du système respectivement dans l'état 1 et l'état 2.

Application au cas de l'eau : on considère la transformation de fusion glace \rightarrow eau liquide. La chaleur latente de cette transformation est positive. Par ailleurs, contrairement aux autres corps, la masse volumique du solide (glace) est inférieure à la masse volumique du liquide donc on a $u_1 > u_2$. Pour l'eau, la pente de la courbe de fusion $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{équilibre}}$ est donc négative. D'où l'allure particulière du diagramme (P, T) de l'eau (1.3.4)

Exercice d'application : Transferts thermiques avec changements d'état

Quelle quantité de chaleur faut-il fournir, à pression atmosphérique, à 100 g de glace, initialement à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la transformer en vapeur d'eau à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$?

On donne les capacités thermiques massiques de la glace $c_1 = 2,09\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, de l'eau liquide $c_2 = 4,18\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, de la vapeur $c_3 = 1,87\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et les enthalpies massiques de fusion de la glace $L_f = 335\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et de vaporisation de la vapeur d'eau $L_v = 2\,257\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

SOLUTION. Il faut successivement :

1. chauffer la glace de $T_1 = -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $T_2 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$: $Q_1 = m c_1 (T_2 - T_1)$ soit $Q_1 = 1\,045\text{ J}$,

2. la faire fondre à $T_2 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$: $Q_2 = mL_f$ soit $Q_2 = 33\,500\text{ J}$,

3. chauffer l'eau de $T_2 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $T_3 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$: $Q_3 = m c_2 (T_3 - T_2)$ soit $Q_3 = 41\,800\text{ J}$,

4. la vaporiser à $T_3 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$: $Q_4 = mL_v$ soit $Q_4 = 225\,700\text{ J}$,

5. chauffer la vapeur de $T_3 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $T_4 = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$: $Q_5 = m c_3 (T_4 - T_3)$ soit $Q_5 = 1\,870\text{ J}$.

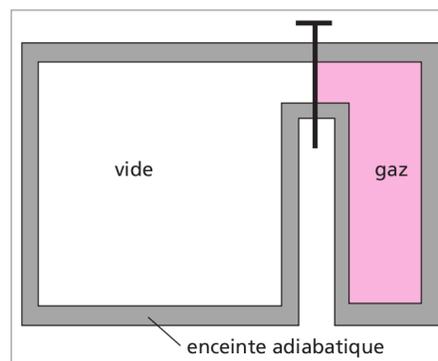
La quantité totale de chaleur à fournir est $Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 303\,700\text{ J}$.

On remarque que 75 % de cette énergie est fournie uniquement lors de la vaporisation.

2.4 Détentes de Joule

Les expériences décrites permettent de déterminer dans quelle mesure un gaz peut être considéré comme parfait ou non.

2.4.1 Détente de Joule-Gay-Lussac



Expérience : On dispose de deux compartiments (1 et 2) équipés de parois rigides et adiabatiques, initialement séparés par un robinet fermé. Le compartiment 1 contient le gaz et le compartiment 2 est vide. On mesure T_i la température initiale du gaz. On ouvre le robinet. Le gaz diffuse de façon à remplir la totalité du volume disponible (les deux compartiments). La détente est irréversible. On mesure la température finale du gaz T_f .

Propriétés : Dans une détente de Joule-Gay-Lussac, l'énergie interne du gaz (quelconque) se conserve. Le gaz est parfait si et seulement si $T_i = T_f$ (quel que soit le volume du compartiment 2).

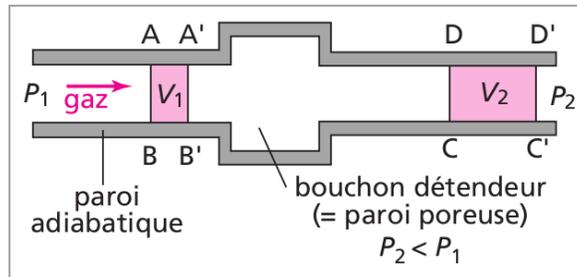
Démonstration : $\Delta U = W + Q$, où $Q = 0$ (parois adiabatiques) et $W = \int -P_{ext}dV$.

Or dans le vide $P_{ext} = 0$, donc $\Delta U = 0$ et U se conserve.

(\Rightarrow) Supposons le gaz parfait, on a $\Delta U = nc_V\delta T$. Or $\Delta U = 0$ donc $T_f = T_i$.

(\Leftarrow) Supposons $T_f = T_i$. $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, $dT = 0$ (on imagine une "petite" détente de gaz), donc $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$ comme $dV \neq 0$, on $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow U(T)$.

2.4.2 Détente de Joule-Thomson



Expérience : On alimente en gaz une conduite, aux parois adiabatiques, de façon à obtenir un régime permanent. Un "détendeur" est placé sur la conduite. On mesure les températures T_1 et T_2 du gaz respectivement avant et après la détente.

Propriétés : Dans une détente de Joule-Thomson, l'enthalpie d'un gaz (quelconque) se conserve. Le gaz est parfait si et seulement si $T_1 = T_2$.

Démonstration : On considère une tranche de gaz $ABCD$ à l'instant t . A $(t + dt)$ cette tranche s'est déplacée et est devenue $A'B'C'D'$. On veut montrer que $H_{ABCD} = H_{A'B'C'D'}$, soit encore $H_{ABA'B'} + H_{A'B'CD} = H_{A'B'CD} + H_{CDC'D'}$, ou encore $H_{ABA'B'} = H_{CDC'D'}$. Bilan énergétique pour la tranche $ABCD$:

-travail reçu par $ABCD$ poussé par P_1 : $W = \int -P_{ext}dV = P_1V_1$

-travail fourni par $ABCD$ qui travaille contre P_2 : $W = \int -P_{ext}dV = -P_2V_2$

Donc le travail total est $W = P_1V_1 - P_2V_2$. Par ailleurs $Q = 0$ (parois adiabatiques) donc $\Delta U = P_1V_1 - P_2V_2$ soit :

$$U_{CDC'D'} - U_{ABA'B'} = P_1V_1 - P_2V_2 \Rightarrow U_{ABA'B'} + P_1V_1 = U_{CDC'D'} + P_2V_2 \text{ et donc } H_{ABA'B'} = H_{CDC'D'}$$

H est conservé dans la détente.

(\Rightarrow) Supposons le gaz parfait. $\Delta H = nc_P\Delta T$, or $\Delta H = 0$ donc $T_1 = T_2$.

(\Leftarrow) Supposons la température constante. Si H dépend aussi de P , on a :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP, \tag{2.4.1}$$

pour $dT = 0$, il vient $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$, avec $dP \neq 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \Rightarrow H(T)$.

Second principe

3.1 Second principe de la thermodynamique

3.1.1 Notion d'entropie, énoncé du second principe

Définition : A tout système thermodynamique on associe une fonction d'état extensive appelée entropie, notée S , dont la variation pendant une transformation est due :

- aux échanges avec l'extérieur (notamment de chaleur) ;
- à la création d'entropie à l'intérieur du système du fait d'irréversibilité interne.

Second principe : Dans une transformation élémentaire d'un système fermé, la variation élémentaire d'entropie est donnée par

$$dS = \delta_e S + \delta_i S, \quad (3.1.1)$$

où $\delta_e S$ est la variation d'entropie due aux échanges avec l'extérieur et $\delta_i S$ la création interne d'entropie due à l'irréversibilité.

On a $\delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$, où δQ est la chaleur élémentaire échangée par le système à la température T .

$\delta_i S = 0$ si la transformation est réversible.

$\delta_i S > 0$ si la transformation est irréversible.

Principe d'évolution : d'après ce qui précède, quelle que soit la nature de la transformation, on a $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, puisque on a toujours $\delta_i S \geq 0$. Dans le cas particulier du système isolé ($\delta Q = 0$), $dS \geq 0$: son entropie ne peut qu'augmenter.

Remarques : Ceci explique que, dans les exercices, il est souvent demandé de calculer la variation totale d'entropie de l'univers (qui constitue un système isolé) pour vérifier $\Delta S_{univers} \geq 0$ (= 0 si la transformation est réversible, strictement positif sinon).

Pour un cycle de transformations, on a $\Delta S = 0$, puisque S est une fonction d'état. L'unité de S est le $J \cdot K^{-1}$.

3.1.2 Différentielle de l'entropie ; application au cas du gaz parfait

Relation entre S, U et H

Dans le cas des transformations réversibles, on a $\delta W = -PdV$ (puisque réversible \Rightarrow quasi-statique) et $\delta Q = TdS$. Avec $dU = \delta W + \delta Q$ et $dH = dU + PdV + VdP$:

$$dU = -PdV + TdS, \quad \text{et} \quad dH = TdS + VdP. \quad (3.1.2)$$

Entropie d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait subissant des transformations réversibles, on utilise les expressions qui viennent d'être établies :

$$dU = -PdV + TdS \quad \text{soit} \quad dS = \frac{nc_V dT + PdV}{T} \implies dS = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV. \quad (3.1.3)$$

$$S = nc_V \ln(T) + nR \ln(V) + Cste. \quad (3.1.4)$$

$$dH = TdS + VdP \quad \text{soit} \quad dS = \frac{dH - VdP}{T} = \frac{nc_P dT}{T} - \frac{nR}{P} dP. \quad (3.1.5)$$

$$S = nc_P \ln(T) - nR \ln(P) + Cste. \quad (3.1.6)$$

On en déduit dès maintenant les expressions de la variation d'entropie pour une transformation d'un gaz parfait :

$$\Delta S = nc_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right), \quad \text{et} \quad \Delta S = nc_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right). \quad (3.1.7)$$

Ces expressions ne sont pas à mémoriser, mais il faut savoir les retrouver rapidement.

Remarque importante : On retiendra que pour une transformation isentropique (à entropie constante) d'un gaz parfait, la loi de Laplace est vérifiée : on a $TV^{\gamma-1} = cste$, ou encore $PV^\gamma = cste$.

En effet :

$$\begin{aligned} dS = 0 &\implies dS = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV = 0 \\ &\implies \frac{R}{\gamma} \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV = 0 \\ &\implies \ln(TV^{\gamma-1}) = cste, \\ &\implies TV^{\gamma-1} = cste. \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

3.1.3 Bilan entropique

Cadre général : Lors d'une transformation thermodynamique entre un état initial (i) et un état final (f) la variation totale d'entropie du système est :

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f (\delta_e S + \delta_i S). \quad (3.1.9)$$

Transformation réversible

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.1.10)$$

- Pour une transformation adiabatique : $\Delta S = 0$.
- Pour une transformation isotherme : $\Delta S = \frac{Q}{T}$.
- Pour un solide ou un liquide subissant une transformation à pression constante, avec $\delta Q = mcdT$:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{mcdT}{T} = [mc \ln(T)]_i^f = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right). \quad (3.1.11)$$

- Pour un gaz parfait, avec $\delta Q = nc_V dT + PdV$

On a :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_i^f \frac{nc_V dT}{T} + \int_i^f \frac{P}{T} dV = \int_i^f \frac{nc_V dT}{T} + \int_i^f \frac{nR}{V} dV \\ &= [nc_V \ln(T) + nR \ln(V)]_i^f \\ &= nc_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right). \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

On obtient ainsi une expression de la variation d'entropie dans le jeu de variables (T, V) .

Si on souhaite obtenir une expression faisant intervenir le jeu de variables (T, P) , on utilise alors l'expression de dS obtenue à partir de dH :

$$\Delta S = nc_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right). \quad (3.1.13)$$

Transformation irréversible

A priori on ne sait pas calculer ΔS puisque on ne connaît pas explicitement le terme $\delta_i S$.

On sait juste que

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.1.14)$$

Mais S est une fonction d'état, donc ΔS ne dépend pas du "chemin suivi" entre l'état initial et l'état final. On peut donc imaginer une transformation réversible allant du même état initial au même état final et on est ramené au cas précédent :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}. \quad (3.1.15)$$

Mais *attention*, le chemin réversible n'a pas forcément les mêmes caractéristiques que la transformation irréversible étudiée (notamment si le chemin réel est adiabatique cela n'est pas forcément le cas du chemin imaginaire ...). Le résultat trouvé pour ΔS ne sera donc pas le même que pour une transformation réellement réversible.

Dans les exemples suivants, on va calculer pour chacune des transformations les variations d'entropie du système ΔS_{syst} , du milieu extérieur ΔS_{me} , et de l'univers $\Delta S_u = \Delta S_{syst} + \Delta S_{me}$. Si la transformation est irréversible on doit vérifier $\Delta S_u > 0$, si la transformation est réversible on doit vérifier $\Delta S_u = 0$. Par contre le signe de ΔS_{syst} ne dit en général rien sur la réversibilité de la transformation, car le système n'est pas forcément isolé.

Exemples de calculs de ΔS

Changement de phase d'un corps pur : On considère la fusion (effectuée de façon réversible) d'une masse m d'un corps pur.

On a

$$\Delta S_{syst} = \int \delta_e S = \int \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.1.16)$$

Les changements de phase se font à température constante donc

$$\Delta S_{syst} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}, \quad (3.1.17)$$

où Q est la chaleur échangée par le système.

$$\Delta S_{me} = \frac{1}{T} \int \delta Q_{me} = -\frac{Q}{T} \text{ (on a } T_{me} = T_{syst} = T \text{ car on part d'un état d'équilibre)}. \quad (3.1.18)$$

On vérifie que $\Delta S_u = \Delta S_{syst} + \Delta S_{me} = 0$.

Echanges de chaleur : On considère deux corps, solides ou liquides, de même masse m , de capacité calorifique c identique et de températures initiales respectives T_1 et T_2 . On met les deux corps au contact dans une enceinte adiabatique. Une fois l'équilibre thermique atteint les deux corps ont une température finale commune T_F : $T_F = \frac{T_1 + T_2}{2}$. Ici, $\Delta S_{me} = 0$ et donc $\Delta S_u = \Delta S_{syst} = \Delta S_1 + \Delta S_2$.

La transformation est irréversible, mais l'état final est connu, on peut donc imaginer un chemin réversible pour calculer ΔS_{syst} .

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_F} \frac{mcdT}{T} = mc \ln \left(\frac{T_F}{T_1} \right). \quad (3.1.19)$$

De même $\Delta S_2 = mc \ln \left(\frac{T_F}{T_1} \right)$.

Donc :

$$\Delta S_u = mc \ln \left(\frac{T_F^2}{T_1 T_2} \right) = mc \ln \left(\frac{T_1^2 + T_2^2 + 2T_1 T_2}{4T_1 T_2} \right), \quad (3.1.20)$$

or $\frac{T_1^2 + T_2^2 + 2T_1 T_2}{4T_1 T_2} > 1 \iff (T_1 - T_2)^2 > 0$, ce qui est le cas donc $\Delta S_u > 0$.

3.1.4 Diagrammes entropiques

Sur ces diagrammes, utilisés dans le cas de transformations réversibles de gaz parfaits, la température T est portée en ordonnée et l'entropie S est portée en abscisse. Ils constituent l'analogue des diagrammes de Clapeyron (P, V). En effet, de même que les diagrammes de Clapeyron permettent de calculer graphiquement le travail échangé $W = \int -PdV$, les diagrammes entropiques permettent de calculer graphiquement la chaleur échangée $Q = \int TdS$.

- **Transformations isentropiques** : pour qu'une transformation soit isentropique, il faut $S = Cte$ donc $dS = 0$. Les transformations adiabatiques réversibles sont donc des isentropiques. La réciproque est fautive. La représentation graphique d'une isentropique sur un diagramme (T, S) est une droite.

- **Transformation isotherme** : la représentation graphique est une droite.

- **Transformation isochore** : pour $V = Cte$, on cherche la relation $T(S)$:

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV, \quad \text{or } dV = 0, \quad (3.1.21)$$

$$\Rightarrow dS = nc_V \frac{dT}{T} \Rightarrow S = nc_V \ln(T) + Cste \text{ dans le cas fréquent où } c_V \text{ est constant.}$$

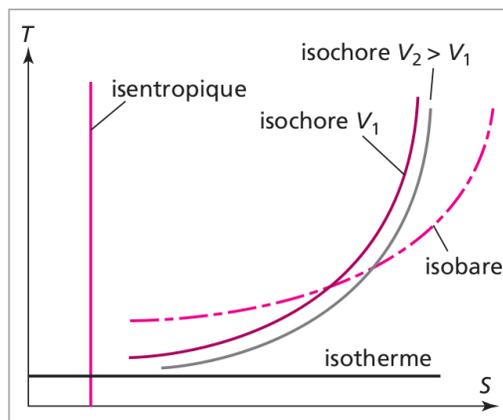
$$\Rightarrow nc_V \ln(T) = S + Cste \Rightarrow \ln(T) = \frac{S}{nc_V} + Cste \Rightarrow T = Cste \times \exp\left(\frac{S}{nc_V}\right). \quad (3.1.22)$$

- **Transformation isobare** : pour $P = Cste$, on a $\delta Q = nc_P dT - VdP$ donc :

$$dS = nc_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP. \quad (3.1.23)$$

$$dP = 0 \Rightarrow dS = nc_P \frac{dT}{T} \Rightarrow S = nc_P \ln(T) + Cste \Rightarrow \ln(T) = \frac{1}{nc_P} S + Cste. \quad (3.1.24)$$

$$\Rightarrow T = Cste \times \exp\left(\frac{1}{nc_P} S\right). \quad (3.1.25)$$



Remarque : La croissance des courbes représentant les isochores est plus forte que celle des isobares car $c_P \geq c_V$.

3.2 Troisième principe de la thermodynamique

Tout solide à température finie possède une énergie d'excitation intrinsèque correspondant à de la chaleur.

- Les oscillations du réseau cristallin constituent des excitations dépendant de la température.

Au zéro absolu, un corps n'a plus aucune énergie d'excitation.

- Les oscillations du réseau sont gelées.

Cependant, à $T = 0$, l'énergie cinétique n'est pas nulle car les atomes possèdent quantiquement une énergie du point zéro.

3.2.1 Troisième principe de la thermodynamique

Ce principe permet de définir la valeur absolue de l'entropie.

Au zéro absolu, tout corps à une entropie nulle :

$$S = 0 \text{ J/K pour } T = 0 \text{ K.} \quad (3.2.1)$$

Les verres à spin constituent une exception.

3.2.2 Autres formulations du troisième principe

La capacité calorifique de toute substance au zéro absolu est : $c_T = 0 \text{ J/(Kkg)}$.

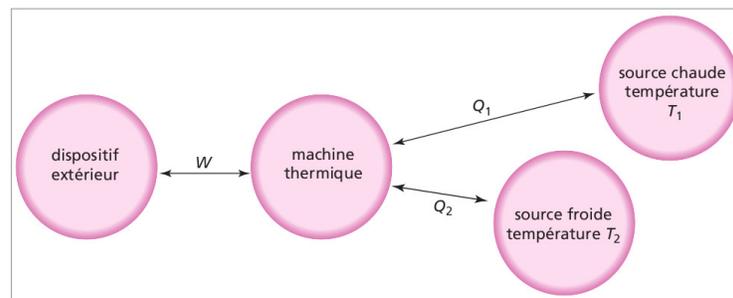
Le zéro absolu ne peut jamais être expérimentalement atteint.

Toute quantité de chaleur(énergie) reçue, la plus infime soit-elle produit une augmentation finie de température.

3.3 Machines thermiques

Définition : Une machine thermique est un système thermodynamique qui subit des cycles de transformations en échangeant du travail et de la chaleur avec au moins deux sources de chaleur différentes.

On envisagera ici uniquement le cas de machines dithermes (deux sources de chaleur).



W, Q_1 et Q_2 sont les grandeurs échangées par le système et pour la totalité d'un cycle.

On distingue deux types de machines thermiques :

- si $W \leq 0$, la machine fournit du travail. C'est un moteur ;
- si $W \geq 0$, la machine reçoit du travail. C'est un récepteur, ou encore une machine frigorifique.

A priori, le système peut subir n'importe quel type de transformations. Si elles sont réversibles, on parle de machines réversibles, dans le cas contraire de machines irréversibles.

Relations fondamentales. Inégalité de Clausius

Pour un cycle de la machine, on a $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$.

- 1^{re} relation fondamentale : de $\Delta U = 0$ on déduit :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

- 2^e relation fondamentale :

$$\begin{aligned} \Delta S = 0 &\Rightarrow \int_{\text{cycle}} dS = 0 \Rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} + \delta_i S = 0 \Rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} + \int \delta_i S = 0 \\ &\Rightarrow \int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} + \int \delta_i S = 0 \end{aligned}$$

où δQ_1 est la quantité de chaleur élémentaire échangée avec la source 1. Comme $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = - \int \delta_i S$, on a :

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

Cette deuxième relation est l'**inégalité de Clausius**.

Si la machine est **réversible**, alors on a $\delta_i S = 0$ et donc l'inégalité de Clausius devient :

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

Différents types de machines thermiques

• **Les moteurs**

Pour être un moteur ($W \leq 0$) une machine thermique doit recevoir de la chaleur d'une source chaude ($Q_1 \geq 0$) et en céder une partie à une source froide ($Q_2 \leq 0$).

Démonstration : $W \leq 0 \Rightarrow -Q_1 - Q_2 \leq 0$. D'autre part on sait que $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$.

On multiplie la première relation par $\frac{1}{T_1}$, $-\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_1} \leq 0$, puis on ajoute les deux inégalités : $-\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_1} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \Rightarrow Q_2 \left(\frac{-1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \leq 0$. Par hypothèse $T_1 \geq T_2$, donc :

$$\frac{1}{T_1} \leq \frac{1}{T_2} \Rightarrow \left(\frac{-1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \geq 0 \Rightarrow \boxed{Q_2 \leq 0}$$

De même pour avoir une information sur le signe de Q_1 , il faut multiplier la première relation par $\frac{1}{T_2}$ puis additionner membre à membre et on trouve $Q_1 \geq 0$.

• **Machines frigorifiques**

Dans quel sens sont permis les échanges de chaleur si $W \geq 0$? Passons en revue toutes les possibilités de fonctionnement :

$$Q_1 \geq 0 \quad \begin{cases} Q_2 \geq 0 \text{ impossible (contradiction avec le premier principe).} \\ Q_2 \leq 0 \text{ pas d'intérêt} \end{cases}$$

$$Q_1 \leq 0 \quad \begin{cases} Q_2 \geq 0 \text{ machine frigorifique} \\ Q_2 \leq 0 \text{ pas d'intérêt} \end{cases}$$

Le cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est un cycle réversible décrit par une machine ditherme en contact avec deux thermostats.

Il comporte :

- deux évolutions isothermes, aux températures T_f et T_c ;
- deux évolutions adiabatiques qui correspondent en fait à deux isentropiques puisque le cycle est réversible.

Les représentations de ce cycle dans le diagramme de Clapeyron $P(V)$ et dans le diagramme entropique $T(S)$ permettent de représenter respectivement les énergies mécanique (W) et thermique (Q) transférées globalement au cours du cycle (Figure 3.1). Pour ces deux représentations, un cycle moteur ($W < 0$) est décrit dans le sens horaire ($ABCD$) alors qu'un cycle récepteur est décrit dans le sens trigonométrique (ou anti-horaire, $ADCBA$).

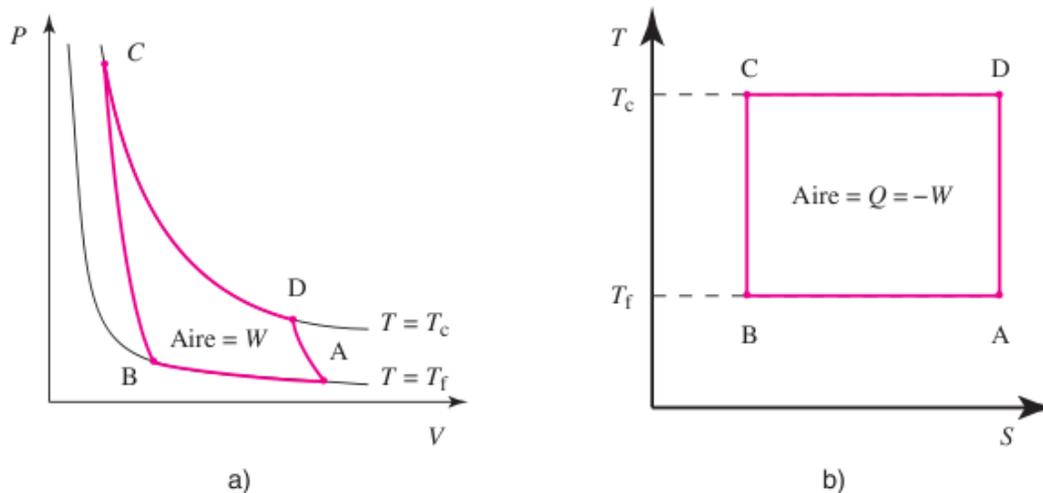


FIGURE 3.1 – Représentation graphique du cycle de Carnot : En coordonnées de Clapeyron (P, V) pour un gaz parfait ; b) en coordonnées entropiques (T, S).

Remarque

Les transferts thermiques isothermes sont très difficiles à réaliser avec un gaz, mais ils deviennent envisageables lorsqu'ils sont associés à un changement d'état physique du fluide.

RESUME

Système : l'objet de l'étude

Température : légale et absolue avec $\theta (^{\circ}\text{C}) = T (\text{K}) - 273$

Pression : force pressante : $dF = P dS$; hydrostatique : $P_B - P_A = \rho g (z_B - z_A)$

Gaz parfaits : équation d'état $PV = nRT$ avec $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Transformations particulières d'un gaz parfait en vase clos :

indice 1 : état initial – indice 2 : état final

Isotherme $T_0 = \text{constante}$	Isobare $P_0 = \text{constante}$	Isochore $V_0 = \text{constante}$
$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$	$V_2 = V_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$	$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

Transferts d'énergie lors de transformations d'un gaz parfait en vase clos :

c_p : capacité thermique massique à pression constante ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

c_v : capacité thermique massique à volume constant ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Transformation	Travail	Chaleur
Élémentaire réversible	$\delta W = - P dV$	$\delta Q = m c dT$
Isobare	$W = - P_0 (V_2 - V_1)$	$Q = m c_p (T_2 - T_1)$
Isochore	$W = 0$	$Q = m c_v (T_2 - T_1)$
Isotherme (gaz parfait)	$W = n R T_0 \ln \frac{V_1}{V_2}$	$Q \neq 0$

Transferts d'énergie lors de changements d'état :

indices des volumes V : g pour gaz, l pour liquide, s pour solide

indices des enthalpies de changement d'état L : f pour fusion, v pour vaporisation, s pour solidification.

Premier principe : $\Delta U = W + Q$ (système au repos)

La variation d'énergie interne ΔU ne dépend pas de la transformation (fonction d'état) alors que le travail W et la chaleur Q échangés en dépendent.

Système isolé : $\Delta U = 0$

Entropie : $\Delta S = S_e + S_p$

La variation d'entropie ΔS d'un système ne dépend pas de la transformation (fonction d'état). Pour une transformation irréversible, elle se calcule sur n'importe quelle transformation réversible (en général fictive) ayant les mêmes états initial et final :

$$\Delta S (\text{syst}) = \int_{\text{rév}} \frac{\delta Q (\text{syst})}{T} \quad \text{où } T \text{ est la température d'échange}$$

L'entropie d'échange S_e et l'entropie produite S_p dépendent de la transformation.

Système en contact avec une source thermique à température constante T_{source} :

$$S_e = -\frac{Q (\text{syst})}{T_{\text{source}}}$$

Système isolé : $S_e = 0$

Second principe : $S_p = \Delta S (\text{syst}) - S_e$

$S_p = 0$: la transformation est réversible

$S_p > 0$: la transformation est irréversible

$S_p < 0$: la transformation est impossible spontanément

Gaz parfaits : U et H ne dépendent que de la température

Isobare $P_0 = \text{constante}$	Isochore $V_0 = \text{constante}$	Isotherme $T_0 = \text{constante}$	Iisentropique $S_0 = \text{constante}$
$\frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}$	$\frac{T_1}{P_1} = \frac{T_2}{P_2}$	$P_1 V_1 = P_2 V_2$	$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$
$\Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$	$\Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$
$\Delta H = m c_p (T_2 - T_1)$	$\Delta H = m c_p (T_2 - T_1)$	$\Delta H = 0$	$\Delta H = m c_p (T_2 - T_1)$
$W = -P_0 (V_2 - V_1)$	$W = 0$	$W = n R T_0 \ln \frac{V_1}{V_2}$	$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$
$Q = \Delta H$	$Q = \Delta U$	$Q = T_0 \Delta S$	$Q = 0$
$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta S = 0$

BIBLIOGRAPHIE

1. ATKINS P.W., "Chaleur et désordre : le deuxième principe de la thermodynamique", Pour la Science, 1990, ISBN 0764-1931.
2. B REBEC J.-M. (dir.), collectif, Thermodynamique 1re année MPSI-PCSI-PTSI, Hachette, 1995
3. D EPONDT P., L'entropie et tout ça : le roman de la thermodynamique, Cassini, 2001
4. D URANDEAU J.-P., Thermodynamique, Hachette, 1995
5. FAROUX J.-P., R ENAULT J. et B OQUET L., Toute la Thermodynamique, Dunod, 2002
6. FAVERJON G., Thermodynamique, Bréal, 2003
7. Dunod, Cours, applications et exercices corrigés, Paris, 2010 ISBN 978-2-10-055558-1

ENS-Natitingou