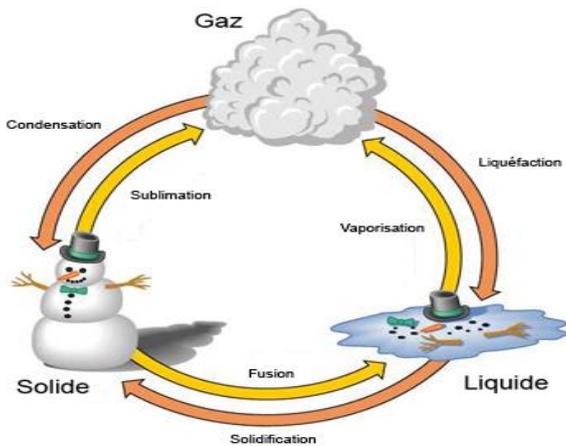




Thermodynamique Classique



Sadi CARNOT

Dr. HARMEL Meriem

Thermodynamique Classique

Centre universitaire d'Ain Témouchent

Dr. HARMEL Meriem

E-mail : harmeriem@yahoo.fr



Paroles . . .

Comprendre les concepts de thermodynamique est vital pour le futur de l'humanité. La crise énergétique à venir et les conséquences potentielles sur le climat nous obligent à plus de créativité, d'innovations technologiques et scientifiques au plus haut niveau. Cela veut dire que la thermodynamique est un domaine que les meilleurs cerveaux de demain doivent apprendre à maîtriser dès aujourd'hui.

S.J. BLUNDELL

La thermodynamique est un sujet curieux.

La première fois qu'on l'aborde, on ne le comprend pas du tout.

La deuxième fois, on pense qu'on le comprend, sauf l'un ou l'autre point.

La troisième fois, on sait qu'on ne le comprend pas, mais à ce stade, on y est tellement habitué qu'on ne s'en préoccupe plus.

A. SOMMERFELD

Quand une loi a reçu une confirmation suffisante de l'expérience, nous pouvons adopter deux attitudes, ou bien laisser cette loi dans la mêlée ; elle sera soumise alors à une incessante révision qui sans aucun doute finira par démontrer qu'elle n'est qu'approximative. Ou bien, on peut l'ériger en principe, en adoptant des conventions telles que la proposition soit certainement vraie.

H. POINCARÉ

Avant-propos . . .

Ce cours de thermodynamique, est destiné aux étudiants en premier cycle universitaire, 3ème année Licence Physique et Chimie.

Il comporte en premier lieu des définitions utilisées en calorimétrie (Notion de Température) et des rappels utiles sur l'analyse des équilibres et de leur stabilité, la description des transformations et notamment des transformations quasi-statiques et des échanges de travail et chaleur apparaissant alors comme un corollaire. Cette partie fait l'objet du cours adressé aux étudiants de 1^{ère} année LMD d'enseignement supérieur (filiales : Sciences de la Matière SM, Sciences et Technologie ST et Sciences de la Nature et de la Vie SNV). Ces définitions sont - pour la plupart - essentiels à la compréhension des chapitres suivants.

Les chapitres qui suivent développent les deux premiers principes de la thermodynamique et leurs applications aux gaz parfait, c'est un jeu de postulats fondamentaux assimilent à des principes, sert de fondation à l'imposant édifice que constitue la thermodynamique macroscopique.

Le dernier chapitre définit les différents cycles des machines thermiques. La théorie des machines thermiques s'attache à la description et à l'étude physique de certains systèmes thermodynamiques qui permettent de transformer l'énergie thermique en énergie mécanique, et vice versa. Fondée au milieu du XIX^e siècle, elle s'appuie sur la thermodynamique, et en particulier sur ses deux premiers principes.

Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas citées dans la bibliographie.

Nomenclature

Nom	Symbole	Unité
Longueur	L	m
Masse	M	Kg
Temps	t	S
Température	T	K
Quantité de matière (nombre de mole)	n	mol
Fréquence	ν	S^{-1}
Energie	E	J
Force	F	N
Surface	S	m^2
Vitesse	v	m/s
Célérité de la lumière	c	m/s
Accélération terrestre	g	m/s^2
Volume	V	m^3
Volume molaire	\bar{v}	m^3/mol
Volume massique	ν	m^3/Kg
Puissance	P	w
Pression	p	Pa
Travail	W	J
Chaleur	Q	Cal, J
Chaleur latente	Q_L	Cal, J
Chaleur de combustion	Q_C	Cal, J
Chaleur latente de fusion	L_f	J/Kg
Masse volumique	ρ	Kg/m^3
Potentiel chimique	μ	J/mol

Energie cinétique	E_C	J
Energie potentiel	E_P	J
Energie interne	U	J
Energie interne massique	u	J/Kg
Enthalpie	H	J
Entropie	S	J/K
Entropie molaire	S_m	J/K.mol
Capacité calorifique	C	J/K
Capacité calorifique massique	c	J/Kg.K
Débit massique	\dot{m}	Kg/s

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Thermométrie	3
1. Thermométrie	4
1.1 Notion de température	4
1.2 Phénomènes accompagnant la variation de température	4
1.3 Choix de la grandeur physique évaluant la température	5
1.4 Notion d'équilibre thermique	5
1.5 Echelles thermométriques linéaires	6
1.5.1 Echelle Celsius, approche historique	6
1.5.2 Echelle de Fahrenheit	6
1.5.3 Echelle absolue	7
1.6 Pression et échelle de pression	8
1.7 Autres thermomètres	9
1.7.1 Thermomètre à variation de couleur	9
1.7.2 Thermomètre à résistance électrique	9
1.8 Thermistances	10
1.9 Thermocouples : Effet Seebeck	10
1.10 Applications industrielles	11
1.11 Pyromètres optiques	11
Chapitre II : Introduction à la thermodynamique classique	12
1. QUELQUES DEFINITIONS UTILES	13
1.1 Système thermodynamique	13
1.2 Etat d'un système	14
1.2.1 Variables d'état	14

1.2.2 Fonctions d'état.....	15
1.3 Equilibre thermodynamique	15
1.4 Transformation thermodynamique	16
1.4.1 Transformation irréversible	17
1.4.2 Transformation quasi-statique	18
1.4.3 Transformation réversible.....	18
1.4.4 Transformations particulières	18
2. Température et chaleur.....	19
2.1. Chaleur = grandeur physique.....	20
2.2. Chaleur = énergie.....	22
2.3. Signe de la chaleur Q et énergie interne U	23
3. Chaleur latente Q_L et chaleur de combustion Q_C	24
4. Travail et diagrammes $P(V)$	26
4.1. Notion de travail.	26
4.2. Travail de la force de pression.....	28
4.3. Systèmes étudiés et diagrammes $P(V)$	30
4.4. Cycle de transformations	30
Chapitre III : Premier principe de la thermodynamique	32
1. Les différentes énergies d'un système	33
1.1 Energie macroscopique (ou externe)	33
1.2 Energie microscopique (ou interne)	33
1.3 Energie totale.....	34
2. Le premier principe de la thermodynamique	34
2.1. Application du premier principe à quelques transformations particulières.....	37
2.1.1 Transformation cyclique	37
2.1.2. Transformation adiabatique	38
2.1.3 Transformation isochore ($V=Cste$).....	39

2.1.4 Transformation isobare ($P=C_{ste}$).....	39
2.1.5 Système isolé ($Q = 0$ et $W = 0$)	39
2.2 Fonction enthalpie	40
Chapitre IV : Les gaz parfaits & les gaz réels.....	41
1. Les gaz parfaits.....	42
1.1 Définition d'une équation d'état.....	42
1.2 Gaz parfaits.....	42
1.3 Lois essentielles des gaz parfaits	43
1.3.1 Loi de BOYLE-MARIOTTE.....	43
1.3.2 Loi de GUY LUSSAC	43
1.3.3 Loi de CHARLES AMONTONS	44
1.3.4 Loi d'AVOGADRO.....	45
1.4 Equation d'état des gaz parfaits.....	46
1.5 Expérience caractérisant les gaz parfaits	46
1.6 Expression de la variation de l'énergie interne pour une transformation quelconque	47
1.7 Expression de la variation d'enthalpie pour une transformation quelconque	48
1.8 Relation de Robert Mayer.....	49
1.9 Bilan des grandeurs énergétiques pour les différentes transformations	50
1.9.1 Transformation isochore	50
1.9.2 Transformation isobare	50
1.9.3 Transformation isotherme	50
1.9.4 Transformation adiabatique	50
1.9.5 Transformations polytropiques	52
2. Mélange de gaz parfaits.....	54
2.1 Définition : Diffusion	54
2.2 Définition : pression partielle	54

2.3 Equation d'état d'un mélange de gaz parfaits.....	55
3. Les gaz réels	56
3.1 Introduction	56
3.2 Equation d'état de Van Der Waals	56
3.4 D'autres équations d'état de gaz réels	59
3.5 Isothermes de Van Der waals	59
3.6 Loi des états correspondants.....	62
5.7 Détente de Joule Thomson	63
Chapitre V : Le second principe de la thermodynamique	64
1. Insuffisance de 1er principe de la thermodynamique.....	65
2. Transformations réversibles	67
3. Enoncés historiques du second principe de la thermodynamique (1825-1852).....	72
3.1. Enoncé de Clausius (1850).....	72
3.2. Enoncé de Kelvin-Planck (1852).....	72
3.3. Enoncé de Carnot (1824).....	73
4. La fonction entropie	73
4.1. Entropie interne	73
4.2. Relation entre entropie de transfert et quantité de chaleur échangée	74
4.3. Calculs de variations d'entropie, ΔS	74
4.3.1. Cas d'un système fermé	74
4.3.2. Cas d'un système isolé	76
4.4. Variation de l'entropie d'un gaz parfait	76
4.4.1. Cas particuliers de transformations réversibles	77
4.4.2. Diagramme entropique ($T-S$)	78
4.5. Signification physique de l'entropie	80
5. Entropie molaire d'un corps pur (Troisième principe de la thermodynamique)	80
5.1 Entropie molaire d'un corps pur	80

5.2 Principe de Nernst	80
5.3 Calcul de l'entropie molaire d'un corps pur	81
Chapitre VI : Cycles des machines thermiques.....	83
1. Définitions des moteurs thermiques	84
2. Le rendement thermique d'un cycle moteur	84
3. Le cycle de Carnot.....	85
4. Le cycle d'Otto ou de Beau de rochas (1862).....	87
5. Le cycle Diésel.....	90
6. Le cycle mixte de Sabathé.....	93
7. Le cycle de Joule-Brayton.....	95
7.1. Le cycle de Joule-Brayton avec irréversibilités.....	97
7.2 Amélioration du cycle de Joule-Brayton	99
7.2.1 Cycle à régénération	99
7.2.2 Cycle avec fractionnement de la détente	100
7.2.3 Cycle avec fractionnement de la compression.....	101
8.8 Cycle de Stirling et d'Ericsson	103
Bibliographie.....	105

Introduction

La thermodynamique classique évite à s'intéresser aux aspects microscopiques des systèmes considérés et les lois quantiques qui régissent les atomes qui le composent. Au contraire, elle se focalise sur des grandeurs macroscopiques qui vont permettre de décrire entièrement son équilibre. Le but de la thermodynamique est alors de décrire quel état d'équilibre atteint ce système selon les contraintes qu'on lui impose. C'est en introduisant l'entropie et les postulats de base ou bien les deux principes qu'on va pouvoir répondre à cette question, des principes et postulats généraux qui s'appliquent à un grand ensemble de particules, indépendamment des lois physiques qui les régissent.

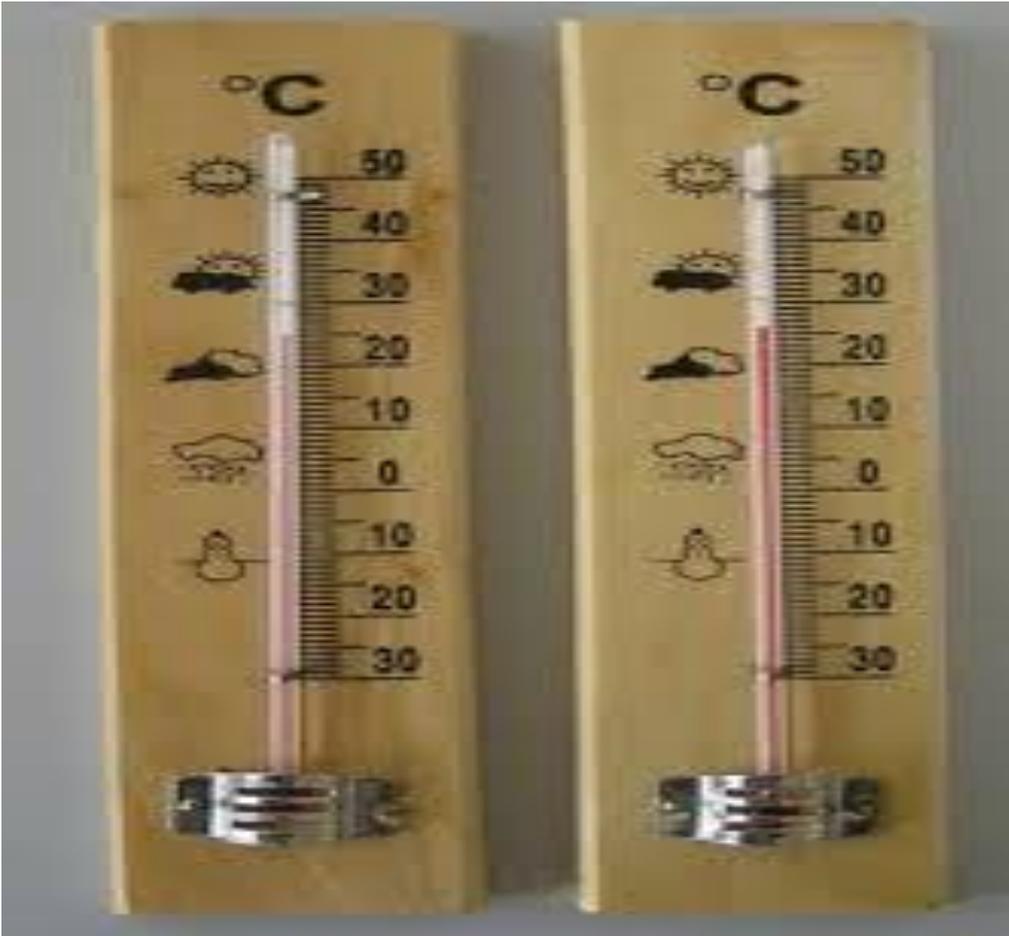
La thermodynamique a donc pour objet premier de comprendre et caractériser comment on peut transformer ou non une énergie thermique en travail utile, et de ce fait, elle doit aussi permettre de caractériser ce qu'est l'irréversibilité et comment elle influe les phénomènes physiques.

La matière liquide et gazeuse autour de nous contient donc une immense quantité d'énergie thermique. On peut calculer que l'énergie cinétique contenue dans une piscine d'eau vaut à peu près 100 000 kW.h. Pourquoi n'utilise-t-on pas cette énergie ? C'est tout l'objet de la thermodynamique de répondre à cette question cruciale. La thermodynamique montre en effet pourquoi cette énergie thermique est difficile à récupérer: c'est parce qu'elle vient du mouvement désordonné des molécules du liquide ou d'un gaz, et la thermodynamique montre qu'on ne peut pas extraire de l'énergie utile de ce désordre car on ne sait pas transformer le désordre en ordre. C'est dû à l'irréversibilité de la plupart des phénomènes qui nous entourent : un glaçon qui fond dans l'eau, la diffusion d'encre dans un verre d'eau, etc. L'irréversibilité peut être définie de façon très pratique par le principe de la vidéo : si on filme un phénomène, et qu'en passant le film à l'envers, le phénomène observé est aussi possible, alors celui-ci est dit réversible. L'irréversibilité est très paradoxale, car l'essentiel des lois physiques qui gouvernent la nature, par exemple les lois de la mécanique, sont réversibles.

Introduction

Comment l'irréversibilité est-elle alors possible si les processus sont régis à l'échelle microscopique par des lois réversibles ? On le comprend qualitativement dans l'exemple du glaçon : celui-ci est cristallin, donc possède un ordre interne remarquable, qu'il perd quand il fond, le liquide étant désordonné. Le retour à la situation ordonnée n'est plus possible : l'irréversibilité vient donc de la tendance qu'a un système formé d'un grand nombre de particules d'évoluer de l'ordre vers le désordre et non l'inverse.

Chapitre I : Thermométrie



1. Thermométrie

1.1 Notion de température

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

1.2 Phénomènes accompagnant la variation de température

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

➤ Exemple 1 : fil métallique que l'on chauffe : sa température s'élève.

Nous constatons que ses propriétés varient :

- le fil se dilate et sa longueur augmente ;
- la résistance électrique varie ;
- le rayonnement émis par le fil augmente.

➤ Exemple 2 : Considérons maintenant une ampoule de verre surmontée d'une tige graduée et contenant du liquide. Plongeons cette ampoule dans l'eau bouillante. La température de l'ampoule s'élève et le niveau du liquide monte dans l'ampoule.

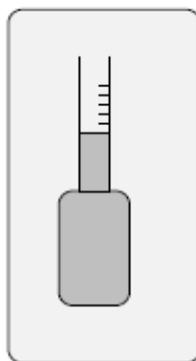


Figure 1.1 : Dilatation d'un liquide.

Nous pouvons repérer la hauteur du liquide, et étudier les variations de la température de l'ampoule.

Thermométrie

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

1.3 Choix de la grandeur physique évaluant la température

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

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

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

La grandeur G constitue une échelle arbitraire.

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

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

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

Avec :

λ Coefficient de dilatation linéaire

l_0 Longueur à la température T_0

l Longueur à la température T

1.4 Notion d'équilibre thermique

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

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

- la température des deux corps devient identique.

Thermométrie

- il n'y a plus de transfert de chaleur entre les deux corps.

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

1.5 Echelles thermométriques linéaires

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

1.5.1 Echelle Celsius, approche historique

Historiquement l'échelle Celsius précède toute autre échelle de température. L'unité ($^{\circ}\text{C}$) a été ultérieurement redéfinie à partir de l'échelle Kelvin. Physiquement nous cherchons à définir des points fixes qui ne dépendent pas du thermomètre utilisé. Ces points doivent correspondre à des températures faciles à reproduire.

On convient de repérer par :

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

L'unité de mesure est le C degré celsius 1.

Remarque :

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

1.5.2 Echelle de Fahrenheit

Cette échelle, créée en 1717, est très répandue aux Pays-Bas, en Allemagne, en Grande-Bretagne et aux Etats-Unis bien qu'elle soit progressivement délaissée. On convient de repérer par :

- "32 ° F" la température d'un mélange eau-glace sous une pression de 1atm .
- "212 ° F" la température de l'eau en ébullition sous une pression de 1atm .

Remarque :

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

1.5.3 Echelle absolue

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

➤ Définition de l'échelle absolue, ou thermodynamique

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

- $T = {}^{\circ}K(-273,15^{\circ}C)$: agitation minimale des atomes
- $T = 273.16 {}^{\circ}K(0,01^{\circ}C)$ Point triple de l'eau : coexistence de trois phases : liquide, solide et vapeur ($P = 612 Pa$).

On aboutit alors à la définition suivante :

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

Graduation de l'échelle :

L'unité de température de l'échelle absolue a été déterminée de telle façon qu'un écart de température, soit mesuré par le même nombre avec l'échelle absolue et avec l'échelle Celsius. On a donc $1^{\circ}C = 1^{\circ}K$ et $T = t + 273,16$.

$$T = t + 273,16 = {}^{\circ}C + 273,16$$

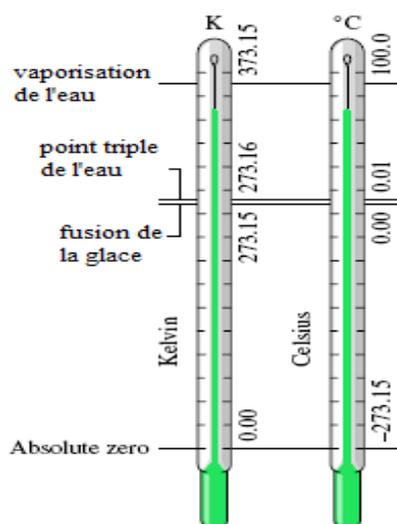


Figure 1.2 : Comparaison entre l'échelle Kelvin et Celsius

1.6 Pression et échelle de pression

C'est la mesure de la force exercée par unité de surface d'un système ($P=F/S$). Elle est due aux collisions (chocs) des molécules avec les surfaces du système. En thermodynamique, on utilise différents types de pressions :

- Pression atmosphérique (P_{atm}): pression du milieu ambiant mesurée à l'aide d'un baromètre (Fig1.3)

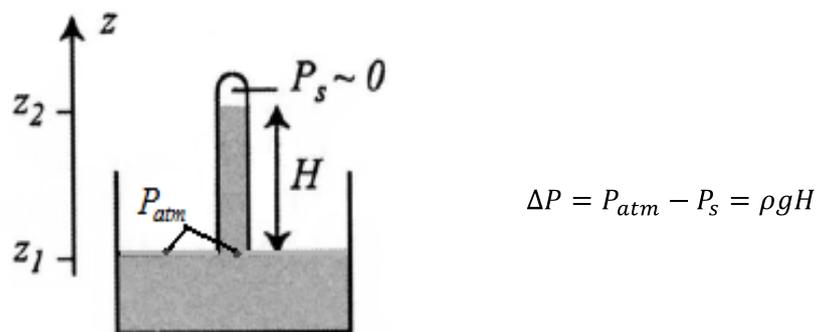


Figure 1.3 : Principe du baromètre à mercure

- Pression absolue (P_{abs}): toute pression mesurée à partir du 0 bar (le vide)
- Pression effective (P_{eff}) : c'est l'écart entre la pression absolue et atmosphérique, mesuré à l'aide d'un manomètre.

$$P_{eff} = P_{abs} - P_{atm}$$

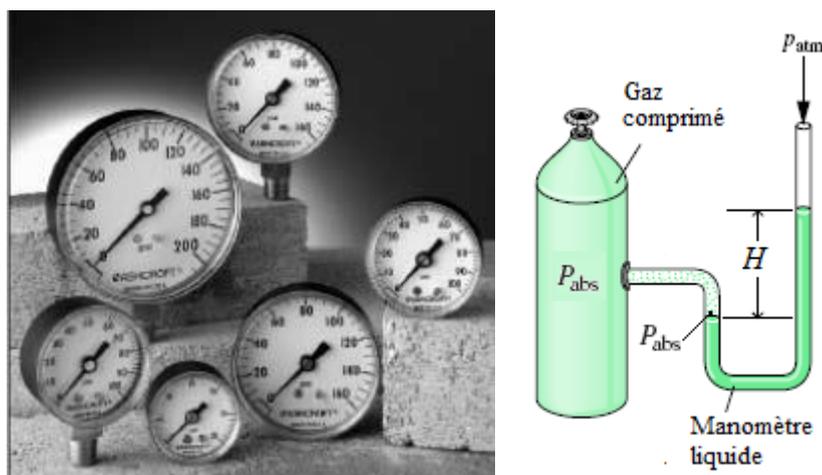


Figure 1.4 : Manomètres pour mesure des pressions

Thermométrie

- Pression du vide (P_{vide}): c'est l'écart entre la pression atmosphérique et la pression absolue, mesuré à l'aide d'un indicateur de vide.

$$P_{vide} = P_{atm} + P_{abs} \quad (1.3)$$

L'unité SI de la pression est le pascal, abréviation (Pa) :

$1 Pa = 1 N/m^2 = 1 kg/ms^2$, $1 Pa = 10^{-5} bar$, $1 atm = 101325 Pa$

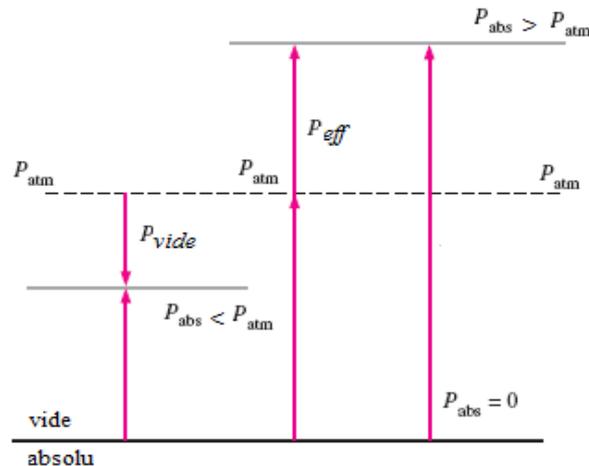


Figure 1.5 : Schéma montrant la relation entre les différentes pressions

1.7 Autres thermomètres

1.7.1 Thermomètre à variation de couleur

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

1.7.2 Thermomètre à résistance électrique

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

Ces thermomètres sont utilisés pour des températures telles que :

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

Thermométrie

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

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

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

1.8 Thermistances

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

On les appelle CTN (coefficient de température négatif).

Exemples de thermistances :

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

1.9 Thermocouples : Effet Seebeck

Historique :

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

Principe :

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

Remarque :

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

1.10 Applications industrielles

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

- le couple fer - constantan de -200°C à 700°C
- le couple chromel - alumel de -200°C à $+1200^{\circ}\text{C}$.

Chromel : (Ni 90%, Cr 10%)

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

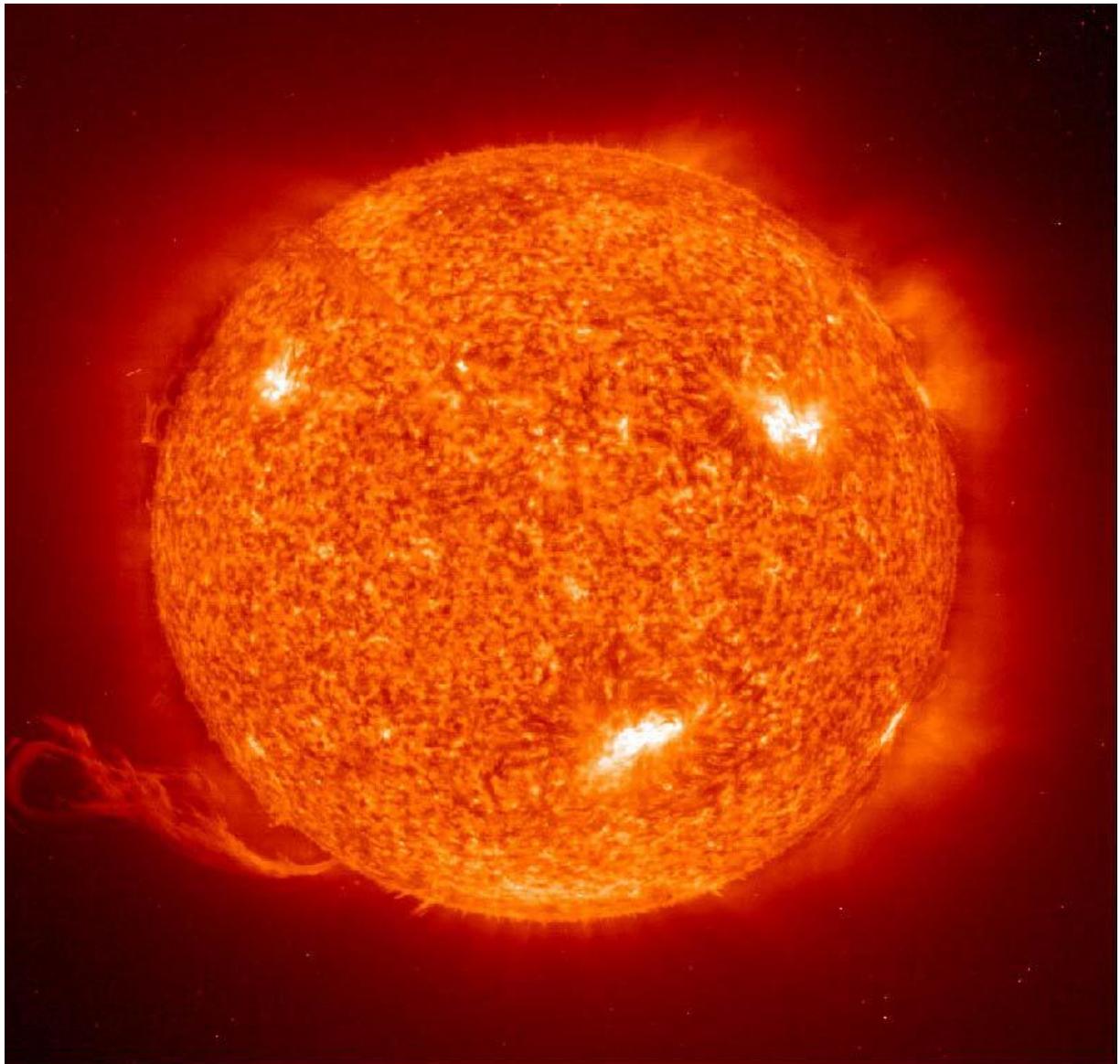
Constantan : (54 % Cu, 45 % Ni, 1 % Mn)

1.11 Pyromètres optiques

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

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

Chapitre II : Introduction à la thermodynamique classique



1. QUELQUES DEFINITIONS UTILES

1.1 Système thermodynamique

Un système est une quantité de matière (solide, liquide ou gaz) séparée du milieu extérieur par une surface appelée frontière à travers laquelle se fait un échange d'énergie (chaleur Q , travail W) et de matière.

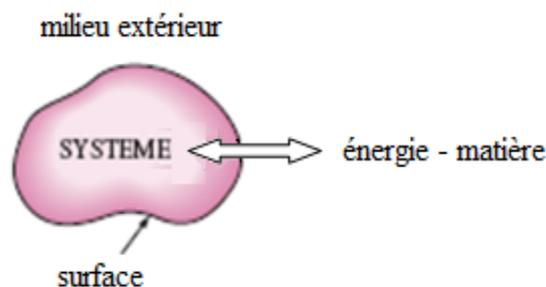


Figure 2.1 : Système thermodynamique

La nature de la surface (ou frontière) du système thermodynamique sert de base à la classification des différents systèmes :

- **Système ouvert** (fig.2.2a): échange d'énergie (sous forme de travail W ou de chaleur Q) et de matière avec le milieu extérieur.
- **Système fermé** (fig.2.2b): échange d'énergie seulement avec le milieu l'extérieur.
- **Système isolé** (fig.2.2c) : aucun échange d'énergie ni de matière avec le milieu extérieur.
- **Système adiabatique** (fig.2.2d): aucun n'échange de chaleur avec l'extérieur (surface imperméable à la chaleur)
- **Surface diathermane** : surface (ou paroi) permettant le passage de la chaleur.

Introduction à la thermodynamique classique

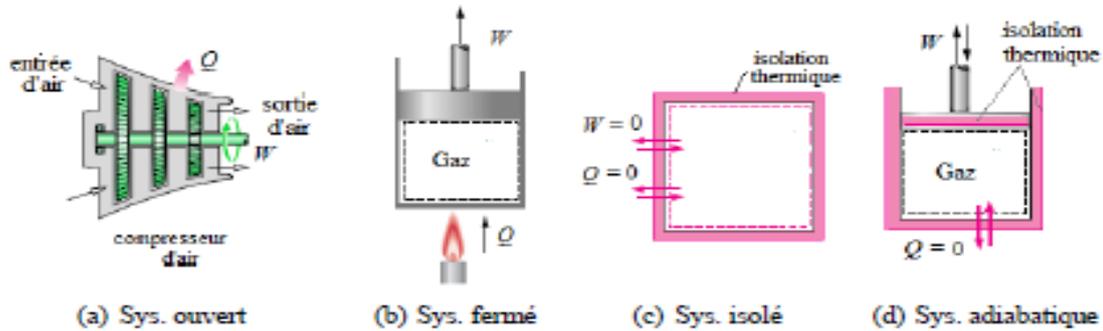


Figure 2.2 : Schéma montrant les différents types de systèmes thermodynamiques

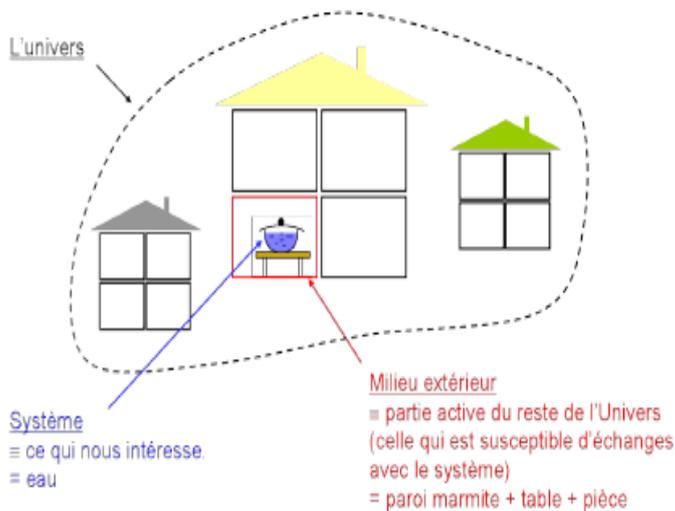


Figure 2.3 Système + Environnement = Univers

Comme l'illustre la figure 2.3, le thermodynamicien est inévitablement amené à préciser son sujet d'étude, c'est-à-dire à couper mentalement l'univers en deux parties :

- le système, l'intérieur : c'est l'objet d'intérêt
- l'environnement, l'extérieur : c'est le reste de l'univers

En opérant cette séparation arbitraire, ce coup de crayon (plusieurs choix sont possibles), il dessine en même temps une frontière entre le système et l'environnement à travers laquelle des échanges sont a priori possibles (entités voyageant entre le système et l'environnement, entre l'intérieur et l'extérieur).

1.2 Etat d'un système

L'état d'un système est défini par les valeurs d'un certain nombre de grandeurs physiques mesurables dites variables (ou paramètres) d'état. Exp : volume, pression, température, viscosité,...etc.

1.2.1 Variables d'état

Les variables qui définissent l'état d'un système peuvent être classées en deux catégories :

Introduction à la thermodynamique classique

- Variables intensives : ce sont des grandeurs indépendantes de la quantité de matière (ne sont pas additives) et définies ponctuellement, exp : la pression (P , [kPa]), la température (T , [K]), la masse volumique (ρ , [kg/m³]), potentiel chimique (μ , [kJ/kmol]),...etc.
- Variables extensives : ce sont des grandeurs proportionnelles à la quantité de matière (sont additives), exp : la masse (m , [kg]), le volume (V , [m³]), le nombre de mole (n , [kmol]),...etc.

Par exemple, supposons deux systèmes identiques placés ensemble. Il est clair que les variables extensives (m , V et n) vont doubler alors que les variables intensives (P , T et ρ) ne vont pas changer.

1.2.2 Fonctions d'état

Ce sont des relations mathématiques qui lient les variables d'état (intensives ou extensives) d'un système thermodynamique, exp : l'énergie interne (U , [kJ]), l'enthalpie (H , [kJ]), l'entropie (S , [kJ/K]),...etc. Les fonctions d'état sont extensives et leurs variations, au cours d'une transformation, dépendent uniquement de l'état initial et final du système et non du chemin suivi (la manière dont le système passe de l'état initial à l'état final).

Remarque :

Une fonction d'état (extensive) rapportée à l'unité de matière (masse, volume,... etc) devient intensive. Par exemple, l'énergie interne (U , [kJ]) est extensive mais l'énergie interne massique ($u=U/m$, [kJ/kg]) est intensive.

1.3 Equilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque toutes ses variables d'état intensives demeurent uniformes (identiques en tout point du système) et constantes dans le temps.

L'équilibre thermodynamique résulte de la conjonction de trois équilibres : thermique, mécanique et chimique.

- Equilibre thermique (égalité des températures) : la température, en tout point du système, est uniforme et constante.

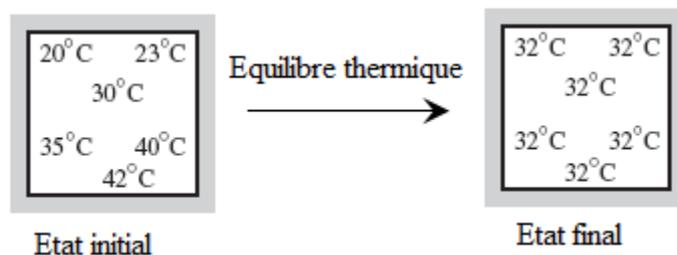


Figure 2.4 : Equilibre thermique d'un système

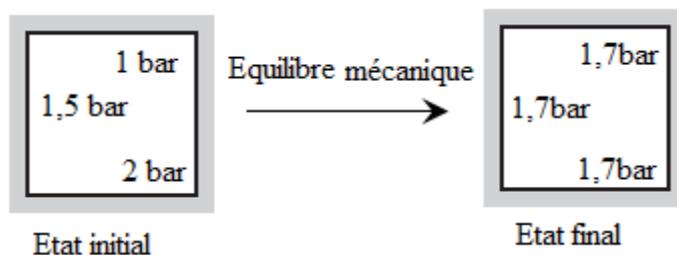


Figure 2.5 : Equilibre mécanique d'un système

- Equilibre chimique (égalité du potentiel chimique) : la composition chimique du système uniforme et constante.

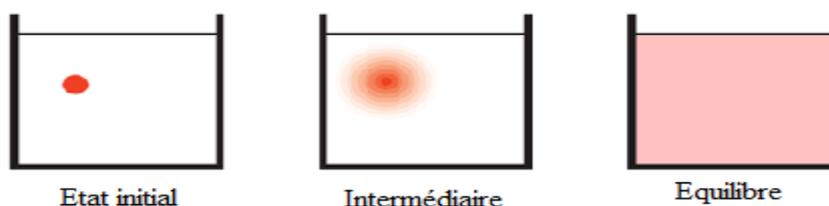


Figure 2.6 : Equilibre chimique après diffusion de l'encre dans l'eau

1.4 Transformation thermodynamique

C'est le passage d'un état d'équilibre initial (1) à un état d'équilibre final (2) au cours duquel au moins une variable d'état est modifiée.

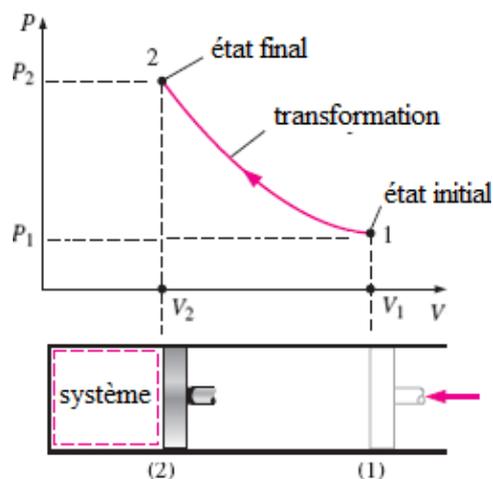


Figure 2.7 : Représentation graphique d'une transformation thermodynamique

1.4.1 Transformation irréversible

Si au cours d'une transformation, qui fait passer le système d'un état d'équilibre (1) à un état d'équilibre (2), les états successifs intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre, la transformation est dite *irréversible*. Notons que toutes les transformations réelles sont irréversibles.

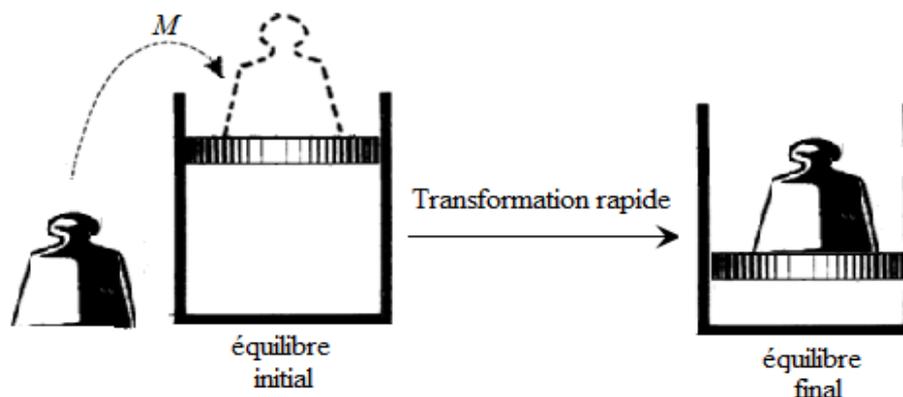


Figure 2.8 : Compression irréversible par dépôt brusque de la masse M

Les causes d'irréversibilité sont :

- les frottements de tous ordres (mécanique, visqueux..) ;
- le transfert de chaleur (corps placé dans un four...) ;
- les phénomènes de diffusion (encre dans l'eau, fuite d'un gaz comprimé vers l'extérieur..) ;
- les réactions chimiques.

1.4.2 Transformation quasi-statique

C'est une transformation qui fait passer un système d'un état d'équilibre à un autre par une succession d'états d'équilibres. De telles transformations ne peuvent avoir lieu que de manière infiniment lente (puisque l'état d'équilibre doit être réalisé à tout moment).

1.4.3 Transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation quasi-statique qui peut évoluer en sens inverse (transformation inversable) et passe exactement par les mêmes états d'équilibre intermédiaires aussi bien pour le système que pour le milieu extérieur. Dans la pratique, une transformation peut approcher la réversibilité si elle est effectuée aussi lentement que possible et si les frottements sont négligeables, et si les écarts de température (comme tous les gradients des variables intensives) restent faibles

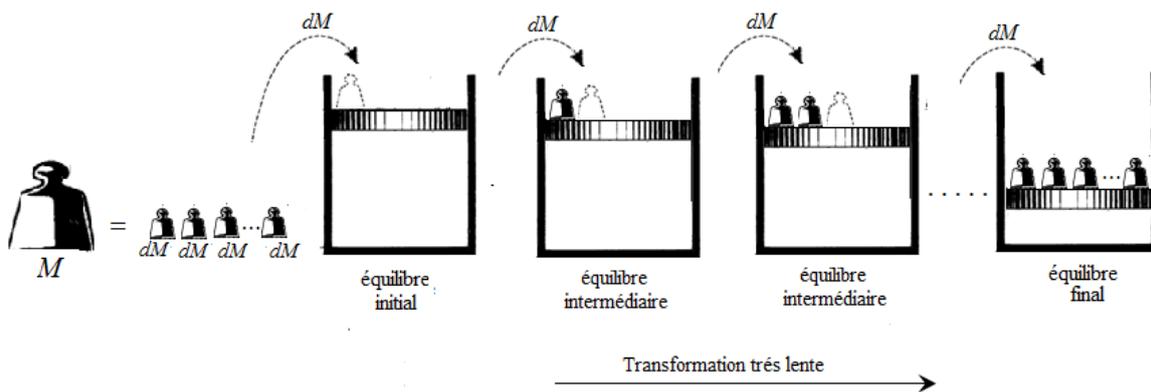


Figure 2.9 : Compression réversible par dépôt progressif de la masse M

1.4.4 Transformations particulières

- Transformation isotherme : transformation à température constante.
- Transformation isochore : transformation à volume constant.
- Transformation isobare : transformation à pression constante.
- Transformation adiabatique : transformation qui s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.
- Transformation fermée (cyclique) : transformation à la fin de laquelle le système revient à son état initial.

Ces transformations peuvent être réalisées de façon réversible comme de façon irréversible.

2. Température et chaleur

1^{er} cas : Prenons un nageur (température interne $T \approx 37^\circ\text{C}$) qui nage dans la mer (20°C) : il a une sensation de froid \Rightarrow il perd donc de la chaleur que l'on notera par exemple Q . **Pourtant** : sa température est restée à 37°C \Rightarrow il a donc cédé de la chaleur Q sans se refroidir : chaleur et température sont donc deux "concepts" différents : $Q \neq T$

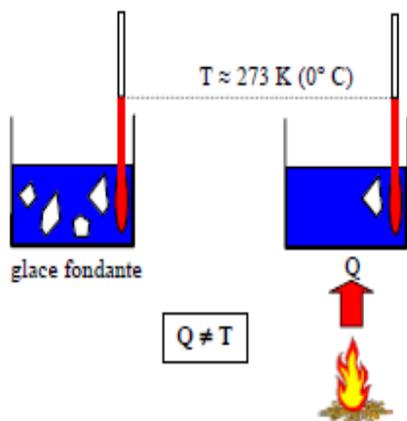
2^{ème} cas : promenons-nous dans les bois pendant que le loup n'y est pas...la température extérieure est de 20°C , on s'y sent bien...alors que dans l'eau de mer précédente (même température) on avait froid...étrange non ?

3^{ème} cas : il fait beau, nous nous promenons toujours dans les bois, il fait toujours 20°C ...on se sent toujours très bien...puis une brise se met à souffler à 30 km/h ...on a un peu plus froid (sensation de 17°C extérieur) alors que notre thermomètre indique toujours 20°C ...bizarre.

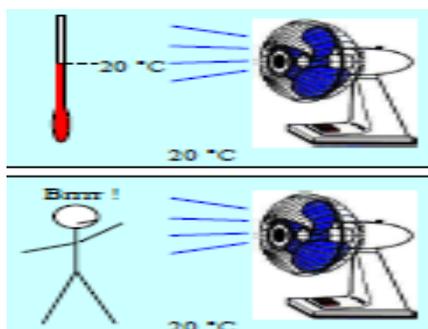
Interprétation :

Notre sensation de froid ne dépend pas uniquement de la température de notre corps ou de notre environnement, mais également de la *chaleur* (notion floue pour le moment) que l'on perd. Dans le 1er cas l'eau évacuait beaucoup de chaleur de notre corps (l'eau est conductrice de chaleur) : on perdait donc beaucoup de chaleur alors que notre température interne restait sensiblement constante...mais on avait froid. Température et chaleur sont donc 2 choses différentes. Dans le 2ème cas on perdait moins de chaleur que dans l'eau (l'air immobile est un bon isolant thermique) on se sentait donc bien alors que la température était identique à celle de la mer. Dans le 3ème cas le vent évacuait de la chaleur de notre corps (une sensation de froid de -1°C pour 10 km/h de vent) et on avait donc un peu plus froid, il s'agissait d'un cas intermédiaire entre le 1er et le 2ème cas. Si l'on avait eu un gros manteau, on aurait perdu beaucoup moins de chaleur et on aurait eu trop chaud...l'homme doit évacuer de la chaleur pour pouvoir se maintenir à 37°C ...Bref on aura compris que la température n'est pas synonyme de chaleur, même si ces 2 notions sont liées. Mettons également un morceau de métal chaud dans un bain d'eau - glace ($T = 0^\circ\text{C}$). Le métal s'est refroidit (il a donc cédé Q) mais la température du bain (qui a reçu Q) reste à 0°C , Q cédée par le métal a simplement fait fondre un peu plus de glace \Rightarrow **ce n'est pas parce qu'un corps (ici le bain) reçoit de la chaleur que sa température augmente, de même ce n'est pas parce que le nageur perdait de la chaleur que sa température diminuait \Rightarrow chaleur et température sont vraiment 2 grandeurs différentes.**

Introduction à la thermodynamique classique



La chaleur Q a simplement fait fondre la glace sans changer la température T du bain : une chaleur n'échauffe pas nécessairement un corps qui la reçoit.



Notre sensation de chaud ne dépend pas que de la température extérieure.

2.1. Chaleur = grandeur physique (elle est donc mesurable)

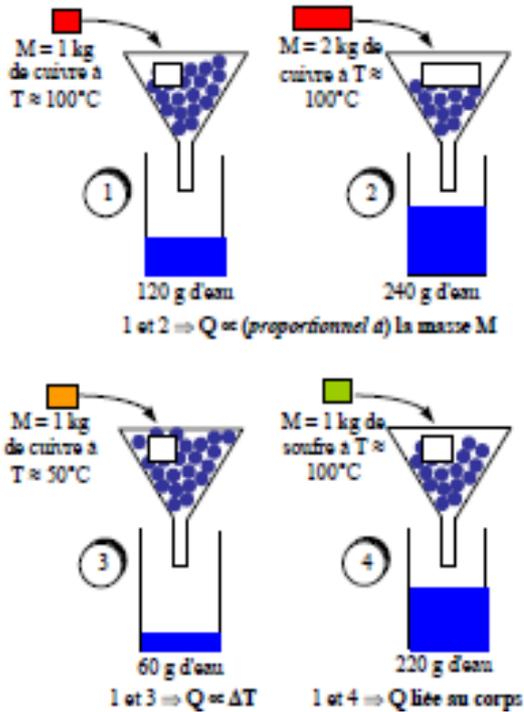
Pour autant augmenter la température du bain. Cette notion de chaleur (on dit aussi quantité de chaleur) est un peu floue mais on peut imaginer une expérience qui nous permet de mesurer la *quantité de chaleur* qu'absorbe la glace (et donc celle que dégage un corps). Cela donne alors un sens plus concret à cette notion de *chaleur* (expérience ci-dessous).

On constate alors que dans le cadre particulier¹ d'un échauffement (ou refroidissement) :

1. Q proportionnel à M : $Q = k_1 \times M$ avec $k_1 \cong \text{Cte}$
2. Q proportionnel à ΔT (différence entre la température initiale et la température finale du cuivre) : $Q = k_2 \times \Delta T$ avec $k_2 \cong \text{Cte}$
3. Q liée au corps.

Cela se résume par la relation $Q \cong M.C.\Delta T$ qui définit la "chaleur massique" ou "capacité calorifique massique" $C \cong Q/(M \cdot \Delta T)$ du corps, c'est-à-dire la faculté qu'à le corps de céder de la chaleur Q pour un refroidissement ΔT donné (un thermostat est un dispositif qui fournit ou emmagasine une chaleur Q en gardant sa température constante $\Rightarrow \Delta T = 0$ pour $Q \neq 0$: il possède donc une chaleur massique C infinie

Introduction à la thermodynamique classique



Synthèse : chaleur d'échauffement :

$$Q \cong M \cdot C \cdot \Delta T$$

$[Kcal]$ $[Kg]$ $[Kcal \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}]$ $[K]$

Un corps qui possède C petit se refroidit beaucoup pour céder Q . Un corps qui possède C élevé se refroidit peu en cédant la chaleur d'échauffement Q . Dans les expériences précédentes le soufre et le cuivre de même masse portés à $100^\circ C$ puis refroidis à $0^\circ C$ ($\Delta T = 0^\circ C$) cèdent 2 quantités de chaleur différentes (évaluées par la quantité d'eau que cela a créé). On a $Q_{\text{soufre}} > Q_{\text{cuivre}} \Rightarrow M \cdot C_{\text{soufre}} \cdot \Delta T > M \cdot C_{\text{cuivre}} \cdot \Delta T \Rightarrow C_{\text{soufre}} > C_{\text{cuivre}}$

Pour donner une unité à C et comparer les différents corps, on définit : $Q \cong 1$ kcal pour échauffer 1 kg d'eau de $14,5^\circ C$ à $15,5^\circ C$ sous pression de 1013 mbars. La chaleur est donc définie par une unité, la "calorie". On verra au paragraphe suivant qu'il s'agira en fait d'une énergie, elle sera donc exprimée ultérieurement en *joules* (symbole [J]).

Remarque importante :

Un corps n'a pas une quantité de chaleur déterminée (contrairement à la température). Il perd ou gagne de la chaleur (ou "quantité de chaleur") en fonction des corps avec lesquels il entre en contact et en fonction du type *d'expérience* menée (on dira plutôt "*transformation*"). On dira que la **chaleur Q n'est pas une "fonction d'état"**.

2.2. Chaleur = énergie

Si on remue de l'eau avec une grosse cuillère, alors la température de l'eau va augmenter de ΔT (frottement de la cuillère contre les molécules d'eau). Joule a eu l'idée de comparer l'élévation de température ΔT à l'énergie mécanique dépensée pour obtenir ΔT . Pour cela il a fixé les cuillères en bois (des pales en fait) à l'axe d'une poulie entraînée par une masse : la masse qui tombe libère son énergie potentielle (travail mécanique $m \cdot g \cdot h$) et provoque une élévation de température ΔT de l'eau du bac. Cette élévation ΔT de température est provoquée cette fois-ci par une énergie mécanique (travail des forces de frottement) et non plus directement par un apport de chaleur comme dans le paragraphe précédent.

Chaleur et travail (énergie mécanique) provoquent donc le même effet apparent (augmentation de température ΔT), c'est pourquoi on considère que la chaleur est également une énergie qu'on appelle alors "énergie thermique". Dans ce cas on préfère donner à la chaleur Q la même unité que le travail : le joule [J]. Puisque la chaleur est finalement une forme d'énergie, il faut convertir les calories du paragraphe 2 en joules : la relation $Q[\text{kcal}] = M \cdot C \cdot \Delta T$ devient $Q[\text{J}] = M \cdot J \cdot C \cdot \Delta T$ avec J la constante de conversion $\text{cal} \rightarrow \text{Joule}$.

L'expérience de Joule permet de trouver J :

Le travail des forces de frottement est égal à $m \cdot g \cdot h$ et provoque l'échauffement de ΔT , or pour échauffer de ΔT l'eau, il faudrait apporter la chaleur $Q = M \cdot C \cdot \Delta T \times J$. L'échauffement dû au travail est le même si $Q = W$, c'est à dire si $M \cdot C \cdot \Delta T \times J = m \cdot g \cdot h$. On en déduit la valeur de la constante de conversion $J = m \cdot g \cdot h / (M \cdot C \cdot \Delta T)$. L'expérience nous montre que $J \approx 4180 \text{ J/kcal}$.

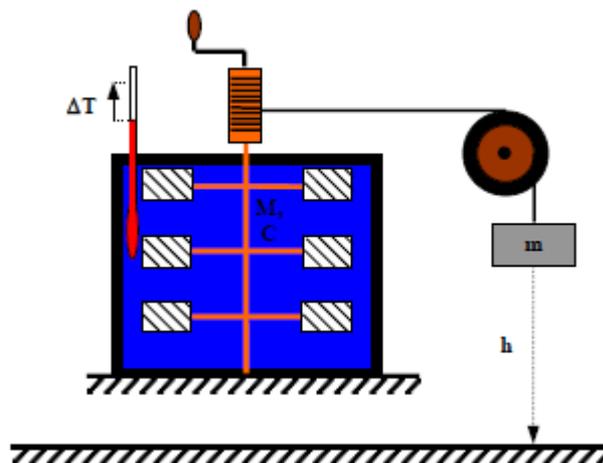


Figure 2.10 : Expérience de joule

Introduction à la thermodynamique classique

L'expérience montre que $J \approx 4180 \text{ J/kcal}$

$$\Rightarrow Q = 4180 \times M \cdot C \cdot \Delta T \text{ joules} = M \cdot C' \cdot \Delta T \text{ joules avec } C' \text{ en } [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Pour pouvoir comparer facilement les corps entre eux on a tout simplement posé $J \approx$ (égale par définition) $4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour échauffer de l'eau de $14,5^\circ\text{C}$ à $15,5^\circ\text{C}$.

Remarque :

- $C \approx 4185,5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour l'eau à 25°C \Rightarrow il faut $\approx 4185,5\text{J}$ pour échauffer 1 litre (1 kg) d'eau de 25°C à 26°C
- $C \cong$ *capacité calorifique massique* ou *chaleur massique* du corps considéré à 25°C
- $M \times C \cong$ *capacité calorifique* ou *capacité thermique* (en $[\text{J/K}]$)
- La *chaleur* représente à l'échelle humaine un gain ou une perte d'énergie thermique (la notion d'*énergie* est relativement difficile à concevoir et il faudrait tout un ouvrage pour décrire exactement sa nature). La température représente à l'échelle humaine la moyenne statistique de la vitesse d'agitation des molécules ou atomes d'un corps.

2.3. Signe de la chaleur Q et énergie interne U

En thermodynamique, la chaleur reçue par un système (corps ou ensemble de corps isolés par la pensée du milieu environnant) sera comptée positivement, une chaleur cédée sera comptée négativement (*convention égoïste*).

Ainsi si le corps reçoit $Q = 3\text{kJ}$, alors sa température pourra s'élever de $\Delta T = Q/(MC) > 0$, c'est-à-dire $T_{\text{finale}} > T_{\text{initiale}}$. Si le corps considéré est 1 L d'eau, il se sera échauffé de :

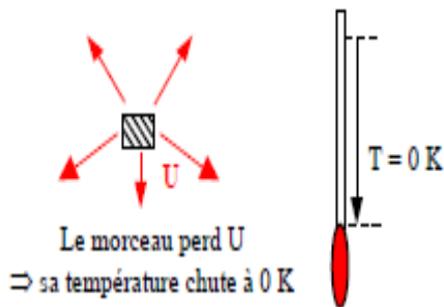
$$\Delta T = \frac{Q}{MC_{\text{eau}}} = \frac{3 \cdot 10^3}{1 \times 4185,5} \approx 0,7 \text{ K} \quad (2.1)$$

Remarquer que, jusqu'à présent, la perte ou le gain de chaleur par un corps n'est possible que si le corps peut se refroidir ou se réchauffer, c'est-à-dire par exemple si on le met en contact avec un corps plus froid ou plus chaud (on verra ultérieurement que cette condition pourra être levée grâce au *changement de phase*).

On appelle "énergie interne" U l'énergie thermique totale que peut fournir un corps immobile (absence d'énergie potentielle et d'énergie cinétique macroscopique) sans qu'il se désagrège ou sans perdre de matière, c'est à dire ne perdant d'énergie que sous forme de

Introduction à la thermodynamique classique

chaleur (sa température tombant néanmoins à 0 K s'il a perdu U). S'il y a variation d'énergie interne ΔU , c'est que le corps a reçu ou perdu de l'énergie (sous forme de chaleur par exemple, mais cela ne sera pas obligatoire). Cela sera affiné dans les cours ultérieurs. Pour un fluide, l'énergie interne correspond à l'énergie cinétique moyenne des molécules qui le compose (en l'absence de mouvement d'ensemble).



"Énergie interne" = énergie totale que peut fournir un corps à son extérieur (en conservant sa masse).

ΔU = variation d'énergie interne = Q si le corps n'a cédé ou absorbé de l'énergie que sous forme de chaleur.

3. Chaleur latente Q_L et chaleur de combustion Q_C

La relation $Q = M.C.\Delta T$ n'est cependant pas générale : en effet, on a vu qu'en plaçant un métal chaud dans un bain d'eau - glace, ce bain recevait une quantité de chaleur Q qui servait à faire fondre la glace et non à faire augmenter la température : $Q \neq 0$ or $\Delta T = 0$: la relation précédente est donc mise en défaut.

En fait dans l'expérience précédente la chaleur reçue par la glace a servi à créer un changement de phase solide (glace) \rightarrow liquide (eau) et non à augmenter la température de la glace : cette chaleur est appelée *chaleur latente*. Cette chaleur est une chaleur que doit perdre ou gagner le corps pour changer de phase et non pour augmenter sa température. Un changement de phase s'effectue toujours à température constante (et pression constante aussi d'ailleurs).

Pour faire fondre $M = 1$ kg de glace (à 0°C) il faudra apporter la chaleur $Q = 352.10^3 \times M$. le chiffre 352.10^3 s'appelle "chaleur latente de fusion" (sous - entendu "massique") de la glace et on la note L_f .

Introduction à la thermodynamique classique

$$Q_L = M \times L_f \quad (2.2)$$

↑
[J / Kg]

Il y a également des chaleurs de combustion (on dit plus souvent le "pouvoir calorifique"):

Voir l'expérience ci-dessous. Pour augmenter la température de l'eau, il faudra d'abord apporter la chaleur nécessaire pour faire fondre la glace (chaleur latente) puis seulement ensuite la chaleur reçue en surplus aura pour effet d'augmenter la température de l'eau.

$$M \cdot C \cdot \Delta T = Q_{\text{totale}} - Q_L \quad (2.3)$$

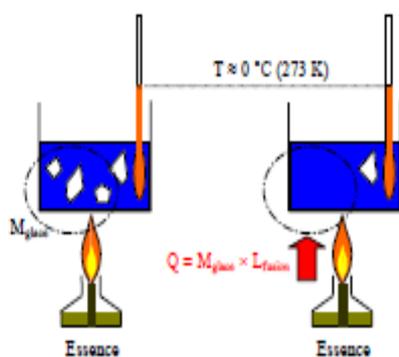
Avec :

C : chaleur nécessaire pour élever la température du bain de Δt

Q_{totale} : chaleur totale apportée au bain

Q_L : chaleur nécessaire pour faire fondre la glace

On peut dire que la chaleur latente traduit l'inertie, la "récalcitrance" du corps à modifier son état de phase : pour élever sa température il faut d'abord s'assurer qu'il ne va pas changer de phase, s'il change de phase pendant l'augmentation de température alors une énergie supplémentaire doit être fournie pour "franchir" le cap : le changement de phase nécessite un apport d'énergie (ou un retrait selon le sens du changement de phase).



Q reçue par la masse M de glace fondue $\neq M \cdot C \cdot \Delta T \Rightarrow Q = M \cdot C \cdot \Delta T$ n'est pas général

$$Q = Q_L \cong M_{\text{glace}} \times L_{\text{fusion}}$$

Q_L est la chaleur à fournir pour faire fondre M kg de glace.

Q_L doit être considérée chaque fois qu'il y a un changement de phase du corps considéré

Il faut également comprendre que la chaleur que nécessite un changement de phase est très élevée par rapport aux chaleurs nécessaires pour élever les températures. Par exemple la chaleur latente (massique) de vaporisation de l'eau vaut $L_V \approx 2256$ kJ/kg, c'est-à-dire qu'1 kg

Introduction à la thermodynamique classique

d'eau (1 litre) nécessite 2256 kJ pour se vaporiser (elle doit être préalablement à la température de 100°C si elle est contenue dans une casserole de cuisine, c'est-à-dire quand sa pression est de 1 bar). Cette valeur est à comparer à la chaleur nécessaire pour élever sa température de 100°C (0°C à 100°C) $\approx 4180 \times 100 \approx 418 \text{ kJ}$, soit 5 fois inférieure à la chaleur nécessaire pour la vaporisation.

Une vaporisation exige donc un apport non négligeable de chaleur. A l'inverse *une liquéfaction* (passage de l'état vapeur à l'état liquide) nécessite le retrait de la même quantité de chaleur, c'est-à-dire celle qui avait été nécessaire précédemment pour sa vaporisation : il faut donc extraire 2256 kJ à 1 kg de vapeur d'eau pour la liquéfier (elle doit être préalablement à 100 °C si sa pression fait 1 bar). Cette chaleur *cachée* va être mise à profit dans les machines frigorifiques à changement de phase : en forçant la vaporisation d'un liquide dans un serpentin (au moyen d'une détente forcée), on va forcer son absorption d'une chaleur (de vaporisation) extraite du milieu où baigne le serpentin, c'est-à-dire une chaleur provenant des aliments du frigo, ce qui va refroidir les aliments...c'est le principe du frigo.

- **Différentes chaleurs latentes de fusion :**

Corps	Argent	Platine	Fer	Glace
$L_{\text{fusion}} [J \cdot Kg^{-1}]$	$102 \cdot 10^3$	$111 \cdot 10^3$	$270 \cdot 10^3$	$352 \cdot 10^3$

- **Différentes chaleurs (massiques) de combustion ("pouvoir calorifique") :**

Corps	Bois	Alcool	Charbon	Pétrole	Essence	Méthane	H ₂
$L_c [J \cdot Kg^{-1}]$	11 à $12,5 \cdot 10^6$	$26 \cdot 10^6$	$33,5 \cdot 10^6$	$46 \cdot 10^6$	$48 \cdot 10^6$	$55 \cdot 10^6$	$162 \cdot 10^6$

4. Travail et diagrammes $P(V)$

4.1. Notion de travail.

Le travail est une autre forme d'énergie que la chaleur, c'est l'énergie qui intervient dès qu'il y a mouvement ou déformation d'un corps. Pour bouger un corps sur une distance L | 1

Introduction à la thermodynamique classique

mètre, admettons qu'il faille développer une force constante $F = 400\text{N}$. Dans ce cas il faut dépenser une énergie :

$$W_{0 \rightarrow L} = \int_0^L F \cdot dx = F \int_0^L dx = F \times L = 400 \times 1 \approx 400\text{J} \quad (2.4)$$

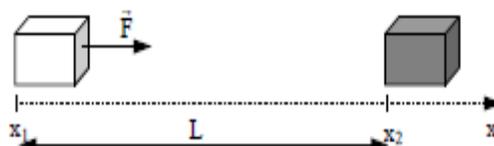


Figure 2.11 : Energie dépensée pour déplacer le corps de x_1 à x_2

Comme cette énergie provoque le déplacement du corps, on dit qu'il s'agit d'un **travail** qu'on note W (2) : **le travail est une énergie mécanique.**

$$W = F \times L \text{ lorsque } F = C^{te} \quad (2.5)$$

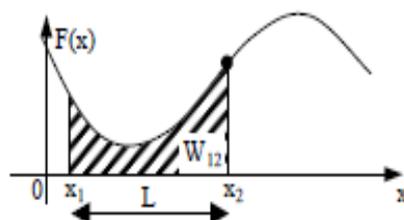


Figure 2.12 : Représentation du travail W lorsque F est une constante.

La thermodynamique est la science qui étudie, à l'origine, les interactions (échanges) chaleur / travail sur un corps, c'est-à-dire le déplacement des corps (*dynamique*) soumis à la chaleur (*thermo*) : moteurs thermiques par exemple ou, inversement, qui étudie la chaleur captée ou rejetée par un corps soumis à une déformation ou un déplacement (réfrigérateurs par exemple).

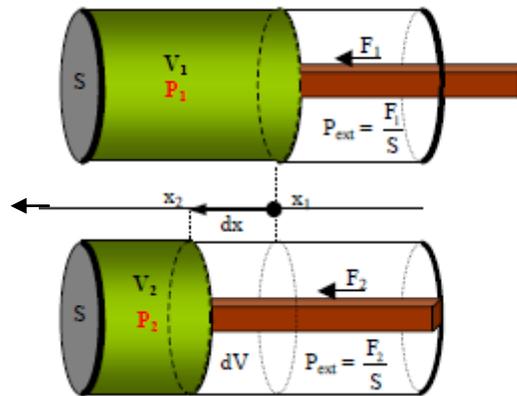
4.2. Travail de la force de pression

La pression d'un gaz sera à l'origine du travail effectué par le gaz, ce qui aboutira au déplacement d'un piston (moteurs thermiques). La pression est donc à l'origine des énergies mécaniques qui seront développées dans les systèmes que l'on étudiera, il est donc essentiel d'en parler spécifiquement. N'oublions pas que les gaz sont des systèmes dont le volume varie beaucoup en fonction des échanges de chaleur. Ils travailleront beaucoup : ça en fait des systèmes privilégiés en thermodynamique.

Affinons cette notion de travail : supposons avoir un cylindre muni d'un piston et rempli de gaz. Appliquons une pression P_{ext} sur le piston. Voir la Fig 1.18: dans ce cas, en admettant que le déplacement est suffisamment lent pour avoir la pression P du gaz égale à la pression P_{ext} (on est dans le cadre d'une transformation quasi - statique, notion qui sera définie plus rigoureusement dans le cours n°5), on démontre assez facilement que le travail (énergie) reçu par le gaz au cours de la transformation 1 o 2 vaut :

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \quad \text{en joules [J]} \quad (2.6)$$

Pression initiale du gaz
 $P_1 = P_{ext} = F_1/S$
(P_{ext} = pression atmosphérique
par exemple)



Pression finale du gaz
 $P_2 = P_{ext} = F_2/S$
(P_{ext} = pression exercée par
notre main par exemple)

Figure 2.13 : Energie mécanique (travail) à fournir pour comprimer un gaz

- **Note 1** il faudra exprimer P en fonction du volume V du gaz (= volume du cylindre) pour le calcul de l'intégrale.

Introduction à la thermodynamique classique

- **Note 2** : de même que pour la chaleur, un corps ne *possède* pas un travail : il rejette une quantité de travail ou en absorbe, selon le type de contrainte qu'on lui soumet. On dit que le travail ne représente pas l'état d'un corps, on dit encore que **le travail n'est pas une fonction d'état** (contrairement à la température, au volume, à la pression...)

Lors de la *compression* il est probable que le gaz va s'échauffer (3), on en parlera ultérieurement. Il faut également souligner le fait que le gaz va *recevoir* ou *rejeter* du travail, de la même manière qu'il *recevait* ou *rejetait* de la chaleur : le travail est *signé*, comme la chaleur. Un travail reçu par le système (gaz) est positif, un travail rejeté par le système est négatif. Ainsi, lors du déplacement de la position 1 à la position 2 :

- W_{12} est > 0 si le volume du fluide diminue : on a une machine (gaz) qui reçoit du travail de l'extérieur (elle agit comme un frein pour l'extérieur), la transformation est *résistante*).
- W_{12} est < 0 si le volume du fluide augmente : on a une machine qui fournit du travail à l'extérieur (elle agit comme un moteur pour l'extérieur, la transformation est *motrice*).

Le plan P(V), pression du gaz en fonction de son volume, est alors une représentation privilégiée si l'on veut trouver graphiquement le travail développé par le gaz (une étude graphique est souvent plus précise qu'une étude théorique qui nécessite le calcul d'une intégrale, chose que l'on ne maîtrise que dans de rares cas), en effet, la relation $W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$ nous indique que le travail développé par le gaz est tout simplement la surface engendrée par la courbe P(V) (au signe près) voir la Figure 2.14

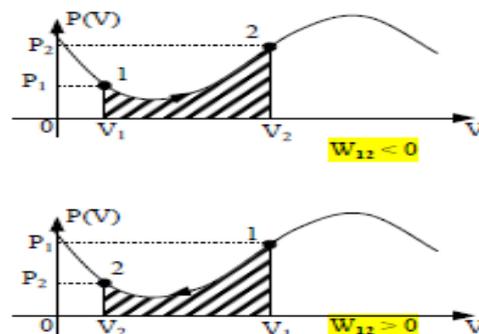


Figure 2.14 : Le travail en Coordonnées de Clapeyron

4.3. Systèmes étudiés et diagrammes P(V)

Il est nécessaire, en physique, de bien définir le corps (ou l'ensemble de corps) étudié de manière à observer les différentes interactions qui y agissent (qu'est-ce qui en sort, qu'est-ce qui y entre...) et d'en déduire des lois générales. Ce corps est alors "isolé", par la pensée, de son environnement immédiat (appelé "extérieur" ou "univers") avec lequel il est susceptible d'agir (4). Le corps étudié est alors appelé "système". La thermodynamique étudie les interactions mécaniques (travail) et thermiques (chaleur) d'un *système* avec son *extérieur*.

On parle de système "ouvert" lorsque le système échange de la matière avec le système extérieur, c'est - à - dire, dans la grande majorité des cas, lorsque sa masse varie (5) : c'est le cas fréquent de l'air contenu dans un cylindre de moteur à combustion interne qui est admis dans le cylindre puis évacué grâce à des soupapes d'admission et d'échappement. Dans ce dernier cas, le diagramme P(V) que l'on trace souvent représente la pression P du gaz en fonction du volume V du cylindre (et non plus du gaz) : il ne s'agit plus d'un diagramme de *Clapeyron* du paragraphe précédent mais d'un diagramme de *Watt* ! On en parlera ultérieurement avec les *transvasements*.

Le travail W_{12} considéré jusqu'à présent et calculé dans le plan de Clapeyron (aire située sous le trajet 1-2 du paragraphe précédent) est une énergie nécessaire pour effectuer la *transformation* 1-2 (compression par exemple) : c'est une *énergie de transformation*. La machine (pompe) qui effectue ce travail peut être amené à admettre puis évacuer le fluide hors du cylindre : dans ce cas elle effectue, outre W_{12} , un travail W_{trans} de *transvasement* différent de W_{12} qui ne modifie pas l'état du fluide : ce n'est pas une énergie de transformation. L'énergie totale mise en jeu par la machine sera alors $W_{\text{machine}} = W_{\text{trans}} + W_{12}$. Cela sera précisé avec la notion d'enthalpie (voir chapitre suivant).

4.4. Cycle de transformations

Afin d'obtenir des dispositifs qui fonctionnent en permanence, on est amené à utiliser des transformations répétitives, périodiques. Pour que les machines qui les réalisent soient optimales, il faut que le fluide (ou corps) finisse dans le même état que dans son *état* initial (caractérisé par la donnée de P, V ou T). La série de transformations est alors dite "cyclique" : il faut au moins **2** transformations pour effectuer un cycle, c'est-à-dire une série de transformations dont l'état final est égal à l'état initial du gaz :

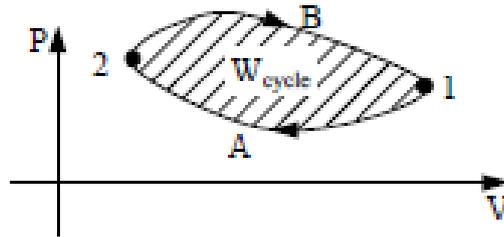


Figure 2.15. La représentation de W_{cycle} dans le diagramme P(V)

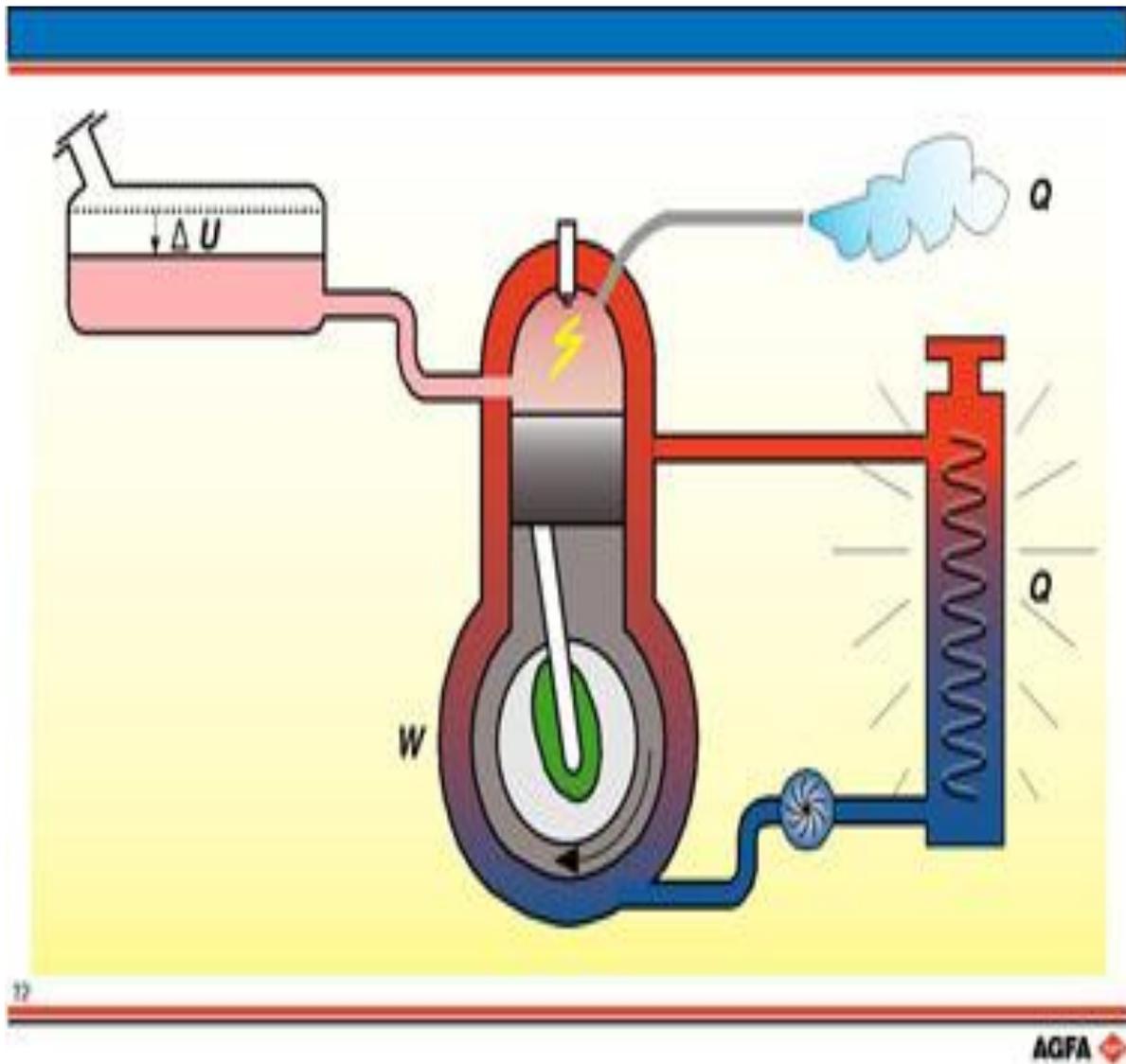
Pour effectuer la transformation du fluide, la machine qui le contient effectue le travail $W_{\text{cycle}} = W_{1A2} + W_{2B1}$. Or W_{1A2} et W_{2B1} sont de signe contraire puisqu'ils sont parcourus dans un sens différent (ici $W_{1A2} > 0$ et $W_{2B1} > 0$) : W_{cycle} est donc représenté, au signe près, par la surface hachurée. Remarquer que, si la transformation "retour" est identique à la transformation "aller" (transformation dite "réversible"), le bilan énergétique est nul (pas de travail perdu ou gagné sur un cycle).

Un cycle est dit *moteur* lorsque $W_{\text{cycle}} < 0$ (sens horaire de parcours) car il fournit cette énergie à l'extérieur. Dans le cas contraire le cycle est dit *résistant* (sens trigonométrique de parcours). Il faut bien remarquer ici que la transformation W_{1A2} est résistante, mais cela n'empêche pas que le cycle est globalement moteur.

Remarque :

L'évaluation d'un travail est facile grâce au diagramme P(V) puisqu'il suffit de mesurer une surface : ce diagramme est donc bien adapté à l'étude des moteurs thermiques. La détermination d'une quantité de chaleur n'est pas aussi immédiate : on pourra utiliser le diagramme entropique S(T) qui permet d'évaluer approximativement Q de la même façon que l'on évalue W sur un diagramme P(V) (mesure d'une surface), cela est néanmoins hors programme des BTS. Le 1er principe de la thermodynamique (Chapitre suivant) nous permettra néanmoins de calculer Q dans des cas simples (gaz parfaits en particulier).

Chapitre III : Premier principe de la thermodynamique



1. Les différentes énergies d'un système

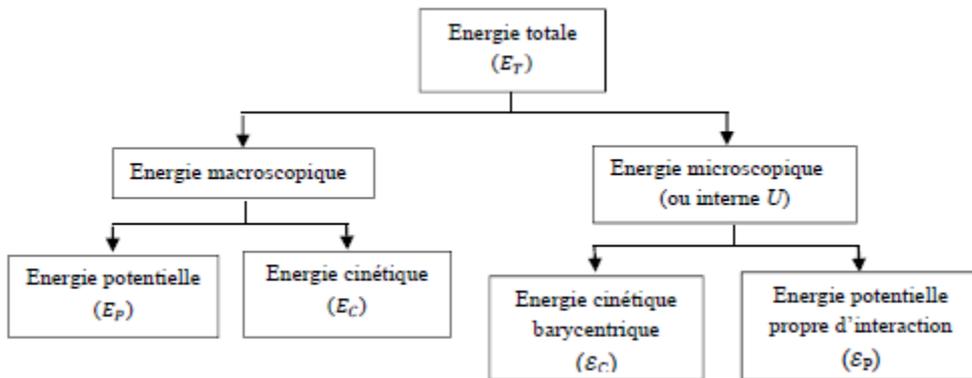


Figure 3.1 : Différentes énergies d'un système

1.1 Energie macroscopique (ou externe)

C'est l'énergie que possède l'ensemble du système par rapport à un référentiel externe
exp : énergie potentielle et cinétique.

- L'énergie potentielle (E_P) est liée à l'élévation du système dans le champ gravitationnel

$$E_P = mgz \quad [kJ] \quad (3.1)$$

Avec :

m : masse du système (kJ)

g : accélération terrestre (m/s^2)

z : élévation du centre de gravité (m)

- L'énergie cinétique (E_C) est liée au déplacement du système par rapport à un référentiel fixe

$$E_C = mC^2/2 \quad [kJ] \quad (3.2)$$

Avec :

C vitesse du déplacement du système (m/s)

1.2 Energie microscopique (ou interne)

C'est l'énergie liée à la structure moléculaire du système et au degré d'activité des molécules (mouvements de translation, rotation, vibration et interaction entre molécules).

Premier principe de la thermodynamique

Cette énergie est notée U (énergie interne qui est une fonction d'état extensive) et elle ne dépend d'aucun référentiel externe du système.

$$U = \varepsilon_p + \varepsilon_c \quad (3.3)$$

Avec

ε_p : énergie potentielle d'interaction.

ε_c : énergie cinétique barycentrique.

1.3 Energie totale

L'énergie totale (E_T) d'un système est donc la somme de son énergie macroscopique (externe) et microscopique (interne) :

$$E_T = E_p + E_c + U \quad (3.4)$$

La variation de l'énergie totale d'un système est de ce fait égale à :

$$\Delta E_T = \Delta E_p + \Delta E_c + \Delta U \quad (3.5)$$

Ou sous forme différentielle :

$$dE_T = dE_p + dE_c + dU \quad (3.6)$$

Remarque

L'expression de l'énergie totale donnée ci-dessus concerne un système thermomécanique (considéré dans ce cours). Pour d'autres types de système, il peut y avoir d'autres formes d'énergie (propre au système), telles que : l'énergie électrique (cas de condensateur), nucléaire, magnétique, ...etc.

2. Le premier principe de la thermodynamique

On sait à présent que les transformations thermodynamiques provoquent souvent une variation de température, de pression ou de volume du système considéré (généralement du gaz mais ce n'est pas obligatoire). Il est intéressant de prévoir l'amplitude et le signe de ces variations afin de concevoir les dispositifs capables des les réaliser. Le premier principe de la thermodynamique permettra de prévoir le signe et la valeur de ces variations. Il ne s'agit pas

Premier principe de la thermodynamique

ici de philosopher sur les implications du 1er principe de la thermodynamique (on pourrait écrire un livre à ce sujet), mais il faut savoir qu'il s'agit d'un principe de base de la physique : la conservation de l'énergie. On va voir ici comment s'articule ce 1er principe.

On a vu au chapitre 2 que l'énergie interne U d'un corps permettait de connaître la quantité maximale de chaleur que l'on pouvait en tirer sans le désintégrer. En général U dépend de la température du corps : 1 kg d'Hélium initialement à 10°C peut fournir une quantité de chaleur de 882 kJ, alors qu'à 20°C il peut en fournir ≈ 913 kJ.

Faisons alors quelques expériences élémentaires destinées à mesurer la variation d'énergie interne d'un gaz soumis à des transformations bien calibrées. On va supposer que la variation d'énergie interne du gaz est mesurable grâce à sa variation de température, on aura donc ΔU_{12} (variation d'énergie interne lors de la transformation 1 \rightarrow 2) proportionnelle à ΔT_{12} (variation de température du gaz lors de la transformation 1 \rightarrow 2), ce qui en terme mathématique s'écrit $\Delta U_{12} \propto \Delta T_{12}$. La mesure de la variation ΔT_{12} nous donnera donc ΔU_{12} (on suppose que la constante de proportionnalité est connue).

1ère expérience (voir ci-dessous) : on ne mesure que ΔU_{12} identique à la *chaleur* dégagée par la source de chaleur Q_{12}

2ème expérience (voir ci-dessous) : on constate expérimentalement que ΔU_{12} est moins élevée qu'avant (température finale du gaz plus faible qu'à la 1ère expérience) et que la différence est tout simplement due au travail dégagé par le cylindre (mesuré par la pression du gaz et l'augmentation de son volume).

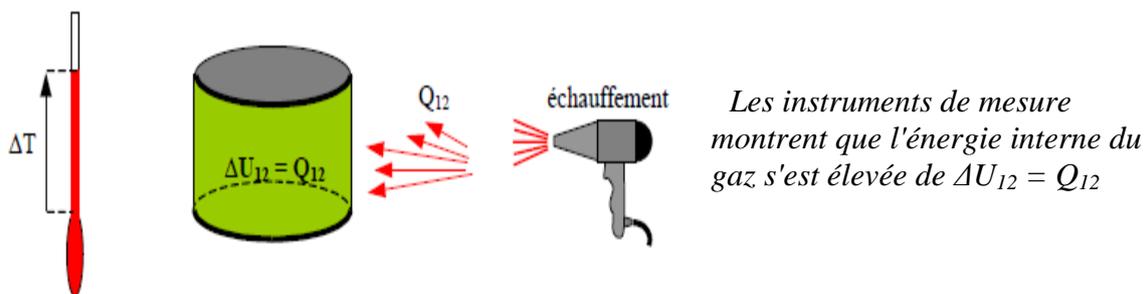


Figure 3.2 : (1ère expérience) échauffement d'un gaz dans un cylindre rigide (transformation isochore). On considère pour simplifier que $\Delta U_{12} \propto \Delta T$

Premier principe de la thermodynamique

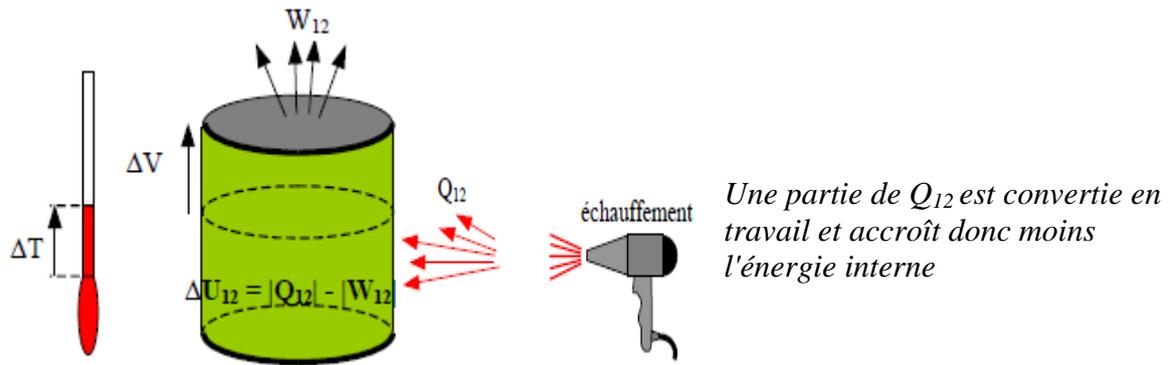


Figure 3.3 : (2ème expérience) échauffement d'un gaz dans un cylindre à parois déformables

$\Rightarrow \Delta U_{12} = |Q_{12}| - |W_{12}|$, or $W_{12} < 0$ (car perdu par le gaz) et $Q_{12} > 0$ (car gagné) $\Rightarrow \Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$ en valeurs algébriques.

Dans le cas général on observe que l'on a alors :

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} \quad (3.7)$$

Ce résultat, qui exprime finalement la simple conservation d'énergie d'un système fermé (rien ne se perd, rien ne se crée) constitue le premier principe de la thermodynamique. Il exprime le fait que l'énergie interne permet, outre un dégagement de chaleur, la production de travail (déformation ou déplacement d'un corps) : c'est le principe qui est à l'origine des moteurs thermiques (essence etc.) : une combustion dégagera de l'énergie qui sera convertie pour une partie en chaleur et pour l'autre partie en travail (c'est le travail récupéré qui nous intéresse pour les moteurs).

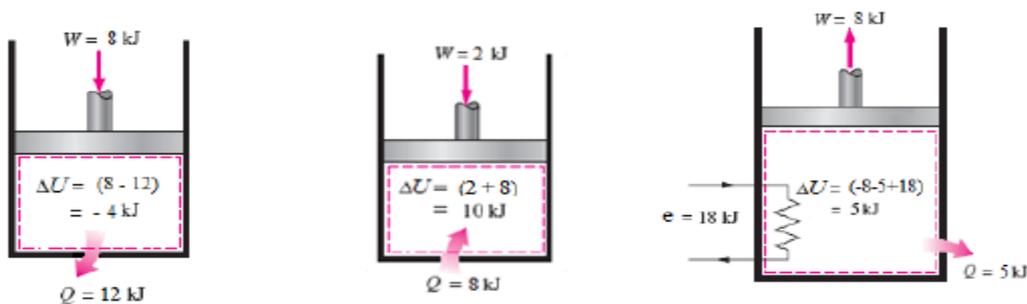


Figure 3.4 : Illustration du premier principe de la thermodynamique

Premier principe de la thermodynamique

Remarque :

Si on calcule la variation d'énergie interne ΔU_{A+B} d'un ensemble de deux corps A et B, nous aurons $\Delta U_{A+B} = \Delta U_A + \Delta U_B$ (variation d'énergie interne du corps A + variation d'énergie interne du corps B) : pour cette raison on dit que ΔU , ou encore U , est une grandeur *extensive*, contrairement à la température par exemple, qui est dite *intensive* (quand on mélange le corps A de température T au corps B de température T on n'a pas la température de l'ensemble $T_{A+B} = T + T = 2T$ mais toujours T : la température n'est pas une grandeur extensive).

Enoncé

Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie : une variation d'énergie interne est due à une apparition de chaleur et/ou de travail.

Rappel : W_{12} et Q_{12} sont ≤ 0 s'ils sont perdus par le système et vice-versa.

2.1. Application du premier principe à quelques transformations particulières

2.1.1 Transformation cyclique

Supposons que dans un premier temps on fournit un certain travail W , au système ci-dessous (Fig. 3.5), en faisant tourner un agitateur. Dans un deuxième temps, on laisse le système revenir à son état initial par échange d'une quantité de chaleur Q avec le milieu extérieur. L'ensemble des deux transformations constitue donc un cycle.

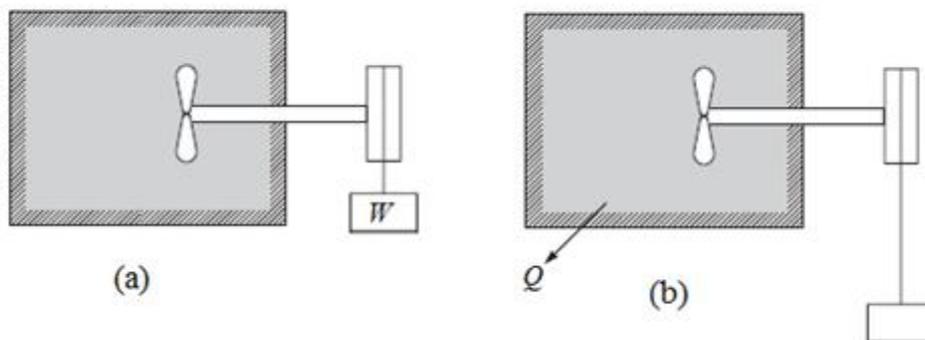


Figure 3.5 : Application du premier principe de la thermodynamique à un cycle

Premier principe de la thermodynamique

L'application du premier principe de la thermodynamique, nous permet d'écrire :

$$Q + W = \Delta U = U_{final} - U_{initial} = 0 \quad (3.8)$$

(Étant donné que l'état initial est confondu à l'état final et que U est une fonction d'état $\Rightarrow U_{final} = U_{initial}$)

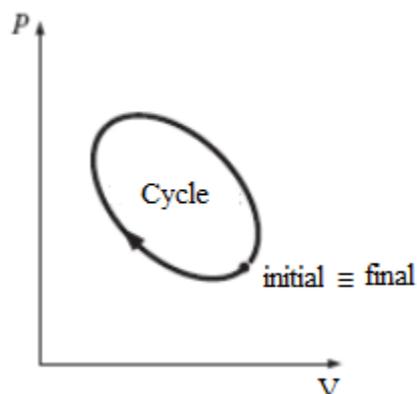


Figure 3.6 : Représentation d'une transformation cyclique

La relation (3.8) traduit le principe d'équivalence, qui dit que :

Si, au cours d'une transformation cyclique, un système quelconque ne peut échanger avec le milieu extérieur que du travail et de la chaleur, la somme du travail et de la chaleur échangés par le système est nulle

2.1.2. Transformation adiabatique

C'est une transformation sans échange de chaleur : $Q = 0$ ($\delta Q = 0$ si la transformation est quasi-statique) donc $\Delta U = W$.

Premier principe de la thermodynamique

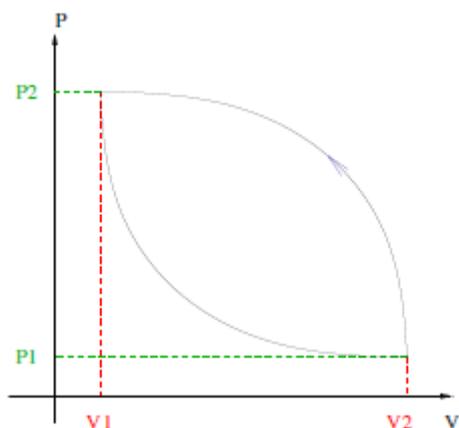


Figure 3.7 : Diagramme de Clapeyron : cas d'une transformation cyclique. Ici, le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique : il s'agit d'un cycle récepteur.

2.1.3 Transformation isochore ($V=Cste$)

Pour un système isochore (parois fixes), la chaleur (Q) échangée avec le milieu extérieur correspond à la variation de l'énergie interne (Fig. 3.8b) :

$$Q = \Delta U \quad \text{ou} \quad \delta Q = dU \quad (3.9)$$

2.1.4 Transformation isobare ($P=Cste$)

Lorsque la transformation est isobare et réversible (Fig.3.8c), la chaleur (Q) échangée avec le milieu extérieur correspond à la variation de l'enthalpie :

$$Q + W = Q - P\Delta V = \Delta U \quad (3.10)$$

2.1.5 Système isolé ($Q = 0$ et $W = 0$)

Pour un système isolé (Fig. 3.8d), la variation de l'énergie interne est nulle

$$0 = \Delta U \quad \text{ou} \quad 0 = dU \quad \Rightarrow \quad U = Cste \quad (3.11)$$

Premier principe de la thermodynamique

2.2 Fonction enthalpie

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

$$\Delta Q_P = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) \quad (3.12)$$

Posons :

$$H = U + PV \text{ fonction enthalpie} \quad (3.13)$$

$$\Delta Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (3.14)$$

Remarque :

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

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

$$\text{cycle} \Rightarrow \Delta U = \Delta H = 0 \quad (3.15)$$

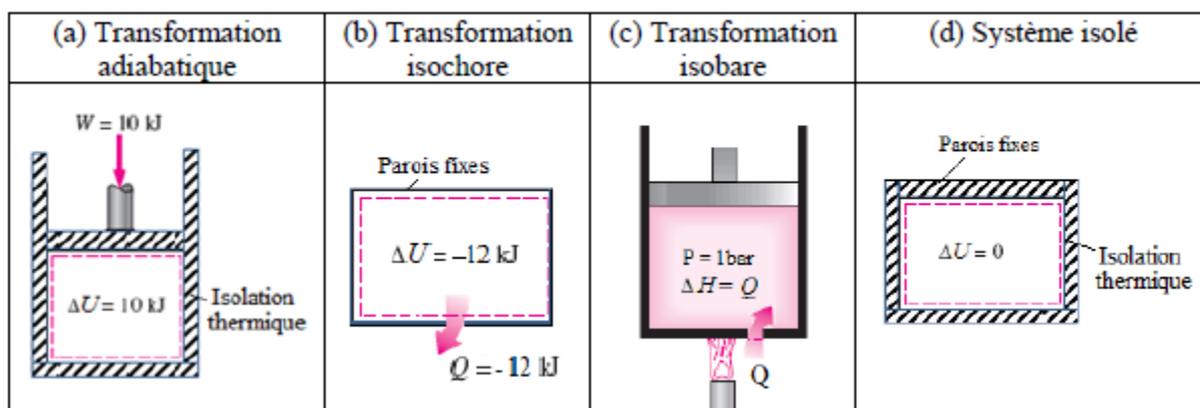


Figure 3.8 : Illustration du premier principe de la thermodynamique pour des systèmes particuliers

Chapitre IV : Les gaz parfaits & les gaz réels



1. Les gaz parfaits

1.1 Définition d'une équation d'état

Une équation d'état est une relation de dépendance entre les différents paramètres d'un système en état d'équilibre. En thermodynamique, elle s'écrit sous la forme générale suivante :

$$f(P, V, T, n) = 0 \quad (4.1)$$

L'équation d'état peut être appliquée :

- Le long de la transformation si celle-ci est réversible ;
- seulement pour l'état initial et final (à condition qu'ils soient des états d'équilibres) si la transformation est irréversible.

1.2 Gaz parfaits

Gaz hypothétiques dont les particules sont considérées comme des points matériels sans interaction (attraction ou répulsion) entre eux. Les conditions thermodynamiques pour lesquelles un gaz quelconque se comporte comme un gaz parfait sont les suivantes :

- Très faible pression ($P \rightarrow 0 \text{ bar}$)
- faible densité (gaz dilué)
- faible pression ($P \ll P_{cr}$) et haute température ($T \gg T_{cr}$)

Par exemple à $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{bar}$:

- L'Hydrogène ($T_{cr} = -240^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 13\text{bar}$), l'Oxygène ($T_{cr} = -119.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 50.5\text{bar}$) et l'Azote ($T_{cr} = -147.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 33.9 \text{ bar}$) se comportent comme des gaz parfaits
- Par contre, les gaz lourds ou denses comme la vapeur d'eau ($T_{cr} = 374.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 220.9\text{bar}$) ou les réfrigérants vapeurs (exp : R134a ; $T_{cr} = 100.9^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 40.7\text{bar}$) ne sont pas considérés comme des gaz parfaits.

1.3 Lois essentielles des gaz parfaits

1.3.1 Loi de BOYLE-MARIOTTE : (loi de compressibilité des gaz)

Boyle et Mariotte établissent qu'à température constante, le produit de la pression (P) par le volume (V) d'une masse de gaz invariable est une constante:

$$P \times V = Cst \quad (4.2)$$

Cette relation constitue l'équation caractéristique d'une transformation isotherme d'un gaz parfait.

Expérience :

Considérons un mécanisme cylindre-piston renfermant un gaz parfait maintenu à une température constante. En faisant varier la pression, le volume varie dans le sens inverse (P est inversement proportionnelle à V). Sur le diagramme de Clapeyron (P - V), la loi de variation de P en fonction de V constitue une branche hyperbolique ($y = a/x$) (Figure 4.1)

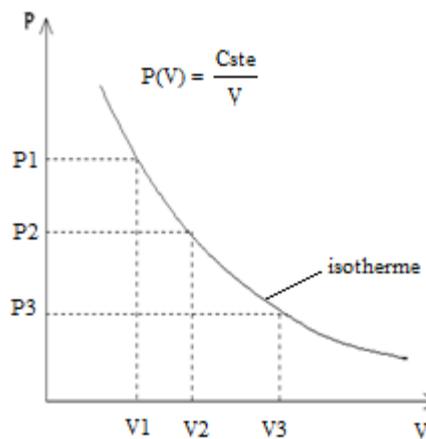


Figure 4.1 : Loi de Boyle-Mariotte ($P \propto 1 / V$)

En tout point de la transformation réversible représentée par la Figure 4.1 la relation (3.1) est vérifiée. Nous pouvons donc écrire :

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 = \dots = P_n V_n \quad (4.3)$$

1.3.2 Loi de GUY LUSSAC : (dilatation des gaz à pression constante)

A pression constante, le volume d'une masse invariable de gaz est proportionnel à sa température absolue :

$$V = Cst \times T = V/T = Cst \quad (4.4)$$

Cette relation est l'équation caractéristique d'une transformation isobare d'un gaz parfait.

Expérience :

Considérons le même mécanisme cylindre-piston. La pression est maintenue constante sur le piston. En faisant varier la température du gaz, le volume varie proportionnellement. La loi de variation de V en fonction de T est linéaire (Fig.4.2).

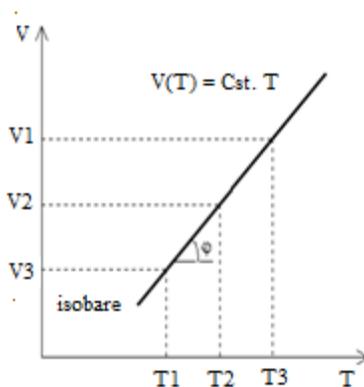


Figure 4.2 : Loi de Guy Lussac ($V \propto T$)

Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V_n}{T_n} = Cst \quad (4.5)$$

1.3.3 Loi de CHARLES AMONTONS (variation de la pression à volume constant)

A volume constant, la pression d'une masse invariable de gaz est proportionnelle à sa température absolue.

$$P = Cst \times T \text{ ou } P/T = Cst \quad (4.6)$$

Cette relation est l'équation caractéristique d'une transformation isochore d'un gaz parfait.

Les gaz parfaits & les gaz réels

Expérience :

Considérons un réservoir fermé, à parois fixes, rempli d'un gaz parfait. En faisant varier la température, la pression varie proportionnellement. La loi de variation de P en fonction de T est linéaire (Fig.4.3).

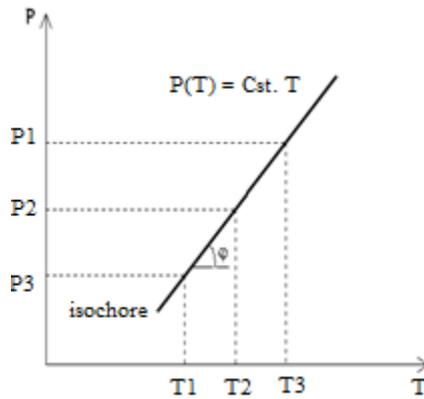


Figure 4.3 : Loi de Charles $P \propto T$

Là aussi, nous pouvons écrire :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n}{T_n} \quad (4.7)$$

1.3.4 Loi d'AVOGADRO

Avogadro établit que dans les mêmes conditions de température et de pression, le volume occupé par une mole d'un gaz parfait (volume molaire $\bar{v} = V / n$) est le même quelque soit le gaz considéré. Autrement dit à T et P constants, le volume (V) est directement proportionnel au nombre de moles (n) :

$$V = \text{Cst} \times n \quad (4.8)$$

Ou encore

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = \dots = \frac{V_n}{n_n} \quad (4.9)$$

- A $T = 0^\circ\text{C}$ (273,15 K) et $P = 101,3$ kPa (condition normale) le volume molaire de tous les gaz est $\bar{v} = 22,4$ m³/kmol

1.4 Equation d'état des gaz parfaits

La combinaison des lois précédentes donne lieu à une relation plus générale dite équation d'état des gaz parfaits et qui s'écrit :

$$f(P, V, T, n) = PV - nRT \quad (4.10)$$

Ou tout simplement :

$$PV = nRT \quad (4.11)$$

Avec

P : la pression absolue, [kPa] ;

V : le volume occupé par le gaz, [m³] ;

n : le nombre de moles, [kmol] ;

R : la constante universelle des gaz parfaits, =8.314 kJ/kmol.K ;

T : la température absolue, [K].

L'équation d'état (4.8) peut s'écrire de différentes façons :

- Divisons la relation (4.8) par n , pour avoir :

$$P\bar{v} = RT \quad (4.12)$$

\bar{v} le volume molaire = V/n , [m³/kmol]

- en écrivant dans (4.8) que $n = m / M$, on obtient :

$$PV = mrT \quad (4.13)$$

M : la masse moléculaire du gaz, [kg/kmol]

m : la masse du gaz, [kg]

1.5 Expérience caractérisant les gaz parfaits

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

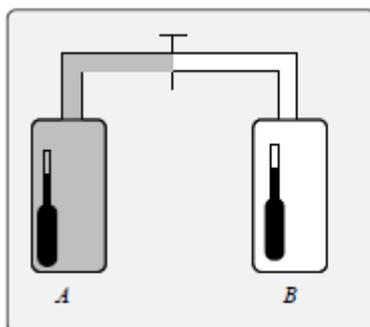


Figure 4.4 : Expérience de Joule - Gay-Lussac (1845)

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

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

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

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

$$\Delta U = f(T) \quad (4.14)$$

Remarque :

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

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta (P V) \\ &= \Delta U + n R \Delta T \\ &= g(T) \end{aligned} \quad (4.15)$$

1.6 Expression de la variation de l'énergie interne pour une transformation quelconque

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

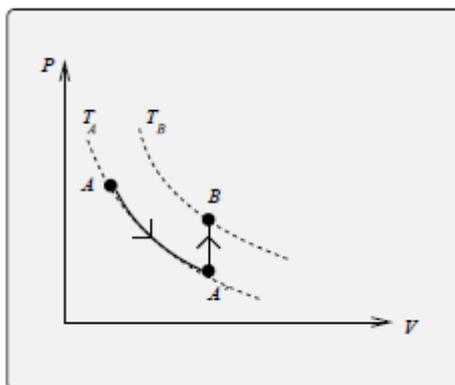


Figure 4.5 : Calcul de la variation d'énergie interne

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{AB} &= \Delta U_{AA'} + \Delta U_{A'B} \\
 &= 0 + n C_V (T_B - T_A) \\
 \Delta U_{AB} &= n C_V (T_B - T_A) \quad (4.16)
 \end{aligned}$$

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

Considérons deux points quelconques A et B dans le diagramme de Clapeyron. L'enthalpie ne dépendant pas du chemin suivi, nous décomposons le chemin AB selon une transformation isothermique AB' suivie d'une transformation isobare B'B.

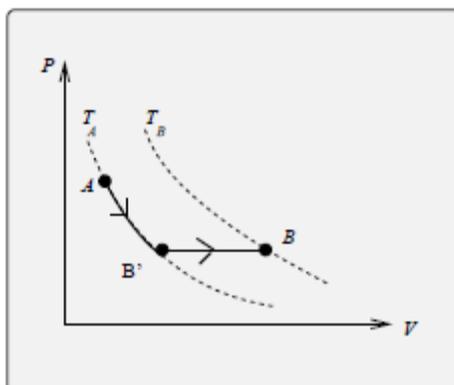


Figure 4.6 : Calcul de la variation d'enthalpie

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{AB} &= \Delta H_{AB'} + \Delta H_{B'B} \\
 &= 0 + \delta Q_{B'B}
 \end{aligned}$$

Les gaz parfaits & les gaz réels

$$\begin{aligned} &= 0 + nC_p(T_B - T_A) \\ \Delta H_{AB} &= nC_p(T_B - T_A) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Remarque :

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

$$\Delta U_{AB} = n C_V (T_B - T_A) \text{ et } \Delta H_{AB} = nC_p(T_B - T_A)$$

Par contre :

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

1.8 Relation de Robert Mayer

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

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) \\ nC_p dT &= nC_v dT + d(nRT) \\ &= nC_v dT + nRdT \end{aligned}$$

Soit en simplifiant par dT :

$$C_p = C_v + R \quad (4.18)$$

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

$$R = C_p - C_v \quad (4.19)$$

Remarque :

Notations pour la formule de Mayer :

- Pour la masse unité :
 $r = c_p - c_v$ unités : $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Pour la masse molaire :
 $R = C_p - C_v$ unités : $\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$

1.9 Bilan des grandeurs énergétiques pour les différentes transformations

1.9.1 Transformation isochore. $V = Cte$, P et T varient

$$\begin{aligned}\Delta W &= \int -PdV = 0 \\ \delta Q_V &= nC_V dT\end{aligned}\quad (4.20)$$

1.9.2 Transformation isobare. $P = Cte$, V et T varient

$$\begin{aligned}\Delta W_{isob.} &= \int_1^2 -PdV = -P_1 \int_1^2 dV \\ \Delta W_{isob.} &= -P_1(V_2 - V_1) \\ \delta Q_P &= nC_P dT\end{aligned}\quad (4.21)$$

1.9.3 Transformation isotherme. $T = Cte$, P et V varient

$$\begin{aligned}\Delta W_{isoth} &= \int_1^2 -PdV = \int_1^2 -\frac{nRT}{V} dV \\ &= -nRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} \\ \Delta W_{isoth} &= -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\end{aligned}\quad (4.22)$$

- **Transformation isotherme.** $T = Cte$, P et V varient

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

$$\begin{aligned}\Delta U = 0 &\Rightarrow \Delta W + \Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta Q = -\Delta W \\ \Delta Q_{isoth} &= nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\end{aligned}\quad (4.23)$$

1.9.4 Transformation adiabatique P , V et T varient

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

Le premier principe s'écrit :

$$\begin{aligned}dU &= nC_V dT = \delta Q + \delta W = -PdV \\ &= -\frac{nRT dV}{V}\end{aligned}$$

Les gaz parfaits & les gaz réels

Soit :

$$\frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \quad (4.24)$$

1.9.4.1 Expression de l'équation différentielle :

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

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

Soit :

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

L'équation différentielle devient :

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

Intégration de l'équation différentielle :

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} &= 0 \\ \Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} + (\gamma - 1) \ln \frac{V}{V_0} &= 0 \\ \Rightarrow TV^{\gamma-1} &= Cst \end{aligned} \quad (4.25)$$

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

A partir de la loi des gaz parfaits :

$$T = \frac{PV}{nR}$$

Soit :

$$\left(\frac{PV}{nR}\right) V^{\gamma-1} = Cst \quad \Rightarrow \quad PV^\gamma = Cst$$

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

Les gaz parfaits & les gaz réels

Soit :

$$T \left(\frac{nRT}{P} \right)^{\gamma-1} = Cst \quad \Rightarrow \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = Cst$$

✓ Pour une transformation adiabatique :

$$\begin{cases} (P, V) & PV^\gamma = Cst \\ (T, V) & TV^{\gamma-1} = Cst \\ (P, T) & T^\gamma P^{1-\gamma} = Cst \end{cases} \quad (4.26)$$

1.9.4.3 Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique

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

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

$$\Delta W_{adiab} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (4.27)$$

Remarque :

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

$$\begin{aligned} \Delta W_{adiab} &= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \\ &= \frac{nRT_2 - nRT_1}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

1.9.5 Transformations polytropiques

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

Les gaz parfaits & les gaz réels

Ces transformations sont caractérisées par :

$$PV^k = Cst \quad \text{avec} \quad 1 < k < \gamma \quad (4.28)$$

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

$$PV^k = Cst \quad , \quad TV^{k-1} = Cst \quad , \quad T^k P^{1-k} = Cst$$

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

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

- Expression de ΔU

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_V(T_2 - T_1) \\ &= nC_V \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{nR} \\ &= \frac{1}{\gamma-1} (P_2V_2 - P_1V_1) \end{aligned} \quad (4.29)$$

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

$$\Delta W_{poly.} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{k-1} \quad (4.30)$$

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

$$\begin{aligned} &= \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma-1} - \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{k-1} \\ &= P_2V_2 - P_1V_1 \left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right) \\ &= P_2V_2 - P_1V_1 \left(\frac{k-\gamma}{(\gamma-1)(k-1)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta Q_{poly.} &= P_2V_2 - P_1V_1 \left(\frac{k-\gamma}{(\gamma-1)(k-1)} \right) \\ &= nR(T_2 - T_1) \left(\frac{k-\gamma}{(\gamma-1)(k-1)} \right) \end{aligned}$$

2. Mélange de gaz parfaits

2.1 Définition : Diffusion

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

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

$$PV = nRT$$

n : nombre total de moles du mélange

P : pression totale du mélange

T : température du mélange

2.2 Définition : pression partielle

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

$$p_1V = n_1RT \quad , \quad p_2V = n_2RT \quad , \dots$$

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

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

Soit :

$$P = \sum_{i=1}^{i=n} p_i \tag{4.31}$$

Loi de Dalton :

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

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

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

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

Mélangions ces gaz dans un récipient de volume V maintenu à la température T . Appelons P la pression finale. Cherchons une relation entre ces grandeurs. Soient p_1, p_2, \dots les pressions partielles des gaz dans le volume V à la température T . On peut écrire :

Etat initial	Etat initial	
P_1, V_1, T_1	p_1, V, T	$\Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{p_1 V}{T}$
P_2, V_2, T_2	p_2, V, T	$\Rightarrow \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{p_2 V}{T}$
...	...	
P_n, V_n, T_n	p_n, V, T	$\Rightarrow \frac{P_n V_n}{T_n} = \frac{p_n V}{T}$

La pression totale du mélange est :

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

Soit :

$$\frac{PV}{T} = \sum_{i=1}^n \frac{P_i V_i}{T_i} \quad (4.32)$$

3. Les gaz réels

3.1 Introduction

L'équation d'état des gaz parfaits est un modèle mathématique très simplifié qui ne peut reproduire le comportement des gaz que dans un domaine de pression et de température très limités. Depuis, plus de 150 équations d'état (de gaz réels) empiriques ont été proposées, sans qu'aucune d'entre elles ne soit à la fois suffisamment précise et suffisamment maniable. La plus connue et la plus simple des équations d'état des gaz réels est celle de Van Der Waals (1873). Elle ne concorde pas de façon parfaite avec les résultats expérimentaux, mais toutefois elle permet d'analyser les phénomènes de changement de phase des gaz réels. Nous pouvons citer d'autres équations plus complexes telles que : l'équation de Readlich-Kwang, de Beattie Brigeman, de Benedict Webb Rubin

3.2 Equation d'état de Van Der Waals

Lorsque nous avons considéré les gaz parfaits, le volume des molécules ainsi que les phénomènes d'interactions existants entre elles ont été négligés. Van der Waals dans son modèle (plus performant que celui des gaz parfaits, mais pas le meilleur) a tenu compte du volume des molécules et de leurs interactions mutuelles. Les conséquences directes de ces hypothèses sur la relation $PV = nRT$ sont les suivantes :

- **1^{er} conséquence**

Plaçons n molécules d'un gaz dans un récipient de volume V . Chaque molécule possède un volume propre non nul b , appelé *covolume*. La quantité nb représente alors le volume inaccessible aux molécules. Autrement dit, le volume libre (disponible) au déplacement des n molécules n'est plus V mais $(V-nb)$. L'équation d'état devient (provisoirement) :

$$P(V - nb) = nRT \quad (4.33)$$

- **2^{ème} conséquence**

Comme chaque particule de gaz est attirée par les autres particules qui l'entourent, nous distinguons deux situations (Fig.3.7) :

- toute particule loin des parois est attirée dans toutes les directions de la même façon (hypothèse d'homogénéité) et la résultante de ces forces d'attraction est nulle

Les gaz parfaits & les gaz réels

- par contre, toute particule à proximité des parois subit une attraction dissymétrique (dirigée vers l'intérieur du gaz) qui réduit (par rapport au cas du gaz parfait) la pression contre les parois d'une valeur de $a(n/V)^2$ (appelée aussi pression interne) : $P_{GP} = P_{GR} + a(n/V)^2$

Ainsi nous obtenons l'équation dite de Van Der Waals qui s'écrit :

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (4.34)$$

Ou aussi sous la forme :

$$P = \frac{nRT}{(V-nb)} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (4.34a)$$

Avec

P : la pression absolue du fluide (gaz réel) ;

T : la température absolue ;

a et b : des constantes positives de l'équation de Van Der Waals qui dépendent de la nature du fluide (et non pas des variables d'état P, V, \dots). Le tableau 1 donne quelques valeurs de ces paramètres.

Tableau 1 : Constantes a et b de l'équation de Van Der Waals

Fluide	$a \times 10$ [Pa.m ⁶ /mol ²]	$b \times 10^5$ [m ³ /mol]
H_2O	5,536	3,049
O_2	1,378	3,183
H_2	0,2476	2,661
N_2	1,408	3,913

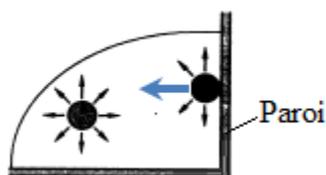


Figure 4.7 : Illustration de l'effet de l'interaction moléculaire sur la pression du gaz réel

Voici d'autres formes de l'équation de Van Der Waals :

$$\begin{aligned} \left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT &\Rightarrow \left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right)n = nRT \Rightarrow \\ \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(\bar{v} - b) &= RT \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\text{Ou encore } P = \frac{RT}{(\bar{v}-b)} - \frac{a}{\bar{v}^2} \quad (4.35a)$$

\bar{v} : le volume molaire ($=V/n$)

$$\begin{aligned} \left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT &\Rightarrow \left(P + a \frac{\left(\frac{m}{M}\right)^2}{v^2}\right)\left(V - \frac{m}{M}b\right) = \frac{m}{M}RT \Rightarrow \left(P + \frac{a'}{v^2}\right)(v - b') = \\ rT \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\text{Ou encore } P = \frac{rT}{(v-b')} - \frac{a'}{v^2} \quad (4.36a)$$

v le volume massique ($=V/m$), a' et b' les coefficients de l'équation de Van Der Waals, tels que $a'=a/M^2$ et $b'=b/M$

Dans le paragraphe 3.5 nous verrons comment évaluer les paramètres a' et b' (ou a et b) à partir des variables d'état (pression, température et volume) du point critique.

3.4 D'autres équations d'état de gaz réels

- Equation de **Redlich-Kwong** (à 2 coefficients)

$$P = \frac{RT}{(\bar{v}-b)} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v}+b)T^{\frac{1}{2}}} \quad (4.37)$$

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{\frac{5}{2}}}{P_c} \quad \text{et} \quad b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

T_c et P_c sont la température et la pression au point critique

- Equation de **Beattie-Bridgeman** (à 5 coefficients)

$$P = \frac{RT}{\bar{v}} + \frac{\beta}{\bar{v}^2} + \frac{\gamma}{\bar{v}^3} \frac{\delta}{\bar{v}^4} \quad (4.38)$$

Avec

$$\beta = BRT - A - cR/T^2$$

$$\gamma = -BbcR/T^2$$

A, B, a, b et c sont des coefficients (tabulés) de l'équation

- Equation de Benedict Webb Rubin (à 8 coefficients)

$$P = \frac{RT}{\bar{v}} + \left(BRT - A - \frac{C}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{(bRT-a)}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2} \quad (4.39)$$

A, B, C, a, b, c, α et γ : les coefficients (tabulés) de l'équation

3.5 Isothermes de Van Der waals

La représentation des isothermes de Van Der Waals sur le diagramme de Clapeyron (P, ν), nous permet de constater les faits suivants (Fig. 4.8):

- ✓ Pour des températures constantes élevées, P et ν sont grands par rapport aux termes correctifs a/ν^2 et $b \Rightarrow$ nous retrouvons sensiblement $P\nu = rT$ (comportement d'un gaz parfait)

Les gaz parfaits & les gaz réels

- ✓ A mesure que les températures baissent les isothermes se déforment
- ✓ Lorsqu'on atteint une température dite critique (T_c), l'isotherme présente un point d'inflexion (et de plus à tangente horizontale)
- ✓ En dessous de cette température ($T < T_c$), les isothermes présentent une zone d'instabilité mécanique qui traduit l'existence de deux phases fluide (liquide et vapeur). Mais expérimentalement, on observe des paliers à pression constantes (segment [ED] sur Fig.4.8) dits paliers de liquéfaction (ces cas seront traités ultérieurement dans le chapitre sur les changements de phases)

Comme au point critique la tangente est horizontale et qu'il y a un point d'inflexion, nous avons la dérivée première et deuxième de P par rapport à v qui s'annulent:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{tangente horizontale}) \quad (4.40)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{point d'inflexion}) \quad (4.41)$$

Soit :

$$-\frac{rT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \implies \frac{rT_c}{(v_c-b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \quad (4.42)$$

$$\frac{2rT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \implies \frac{rT_c}{(v_c-b)^3} = \frac{3a}{v_c^4} \quad (4.43)$$

P_c , v_c , T_c désignent respectivement la pression absolue, le volume massique et la température absolue au point critique.

En divisant membre à membre les égalités (4.42) et (4.43) nous obtenons :

$$v_c = 3b \quad (4.44)$$

La substitution de (4.44) dans (4.42) puis dans (4.36a), donne respectivement:

$$T_c = \frac{8a}{27br} \quad (4.45)$$

$$P_c = \frac{\dot{a}}{27b^2} \quad (4.46)$$

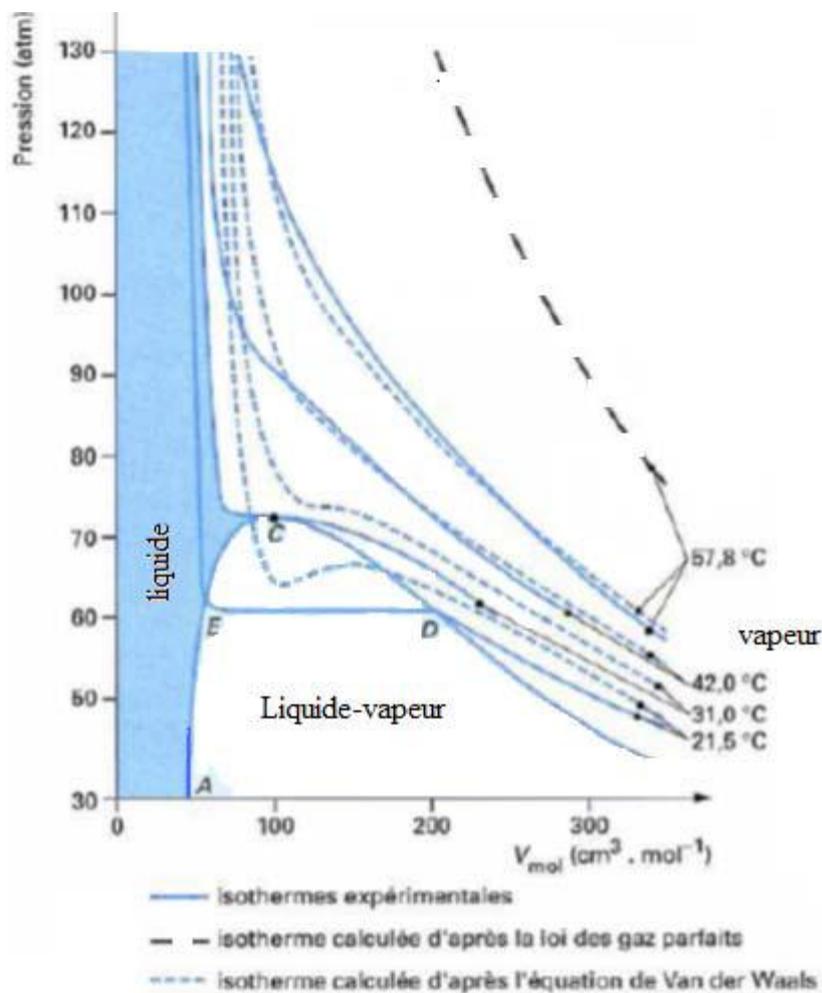


Figure 4.8 : Isothermes de Van Der waals sur diagramme de Clapeyron

Donc réciproquement, à partir de la mesure de (P_c, v_c, T_c) nous pouvons calculer les coefficients a' et b' (ou a et b) de l'équation de Van Der Waals, tels que :

$$\dot{a} = 3P_c v_c^2 \quad \text{et} \quad \dot{b} = \frac{v_c}{3} \quad (4.47)$$

Même la constante r du gaz parfait peut être exprimée en fonction de (P_c, v_c, T_c) rapport de (4.45) sur (4.46)

$$r = \frac{8 P_c v_c}{3 T_c} \quad (4.48)$$

Les gaz parfaits & les gaz réels

Remarque :

Le comportement des gaz réels dévie de celui des gaz parfaits au voisinage de la région de saturation et au point critique. Cette déviation peut être quantifiée par un facteur dit facteur de compressibilité noté Z (c'est aussi un facteur de correction):

$$Z = \frac{Pv}{rT} = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV}{mrT} = \frac{P\bar{v}}{RT}$$

- Si $Z = 1$ \longrightarrow gaz parfait
- Si $Z \neq 1$ \longrightarrow gaz réel

3.6 Loi des états correspondants

Si nous substituons a' , b' et r dans la relation (4.36a) :

$$\left(P + \frac{a'}{v^2}\right)(v - b') = rT$$

Par leurs expressions (4.47) et (4.48), il apparaît une forme particulière de l'équation de Van Der Waals qui ne dépend d'aucun caractère physique de la matière (équation généralisée):

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r \quad (4.49)$$

Où

$P_r = P/P_c$: la pression réduite

$T_r = T/T_c$: la température réduite

$v_r = v/v_c$: le volume réduit

Cette relation nous permet d'énoncer *le principe des états correspondants* : *Si deux gaz de Van Der Waals ont deux variables d'états réduites égales, alors la troisième variable d'état réduite est aussi égale.* On dit que les deux gaz sont dans des états correspondants.

Exemple :

Considérons de l'hélium₂ à la température de 10,4 K (soit $T_r = 2$) et pression de 2,3bar (soit $P_r = 1$), et de l'hydrogène₃ à la température de 66,4 K (soit $T_r = 2$) et pression de 13bar (soit $P_r = 1$) ces deux gaz occupent le même volume réduit

5.7 Détente de Joule Thomson

La détente de Joule Thomson est une détente isenthalpique (à $H = \text{cste}$). En pratique, elle est réalisée à l'aide d'une conduite calorifugée où le gaz, sous certaines conditions thermodynamiques, voit sa pression et sa température diminués à la traversé d'un obstacle (vanne, filtre, orifice...) (Fig. 4.9).

Démonstration : Ecrivons le 1^{er} principe de la thermodynamique pour le fluide qui traverse la paroi poreuse (Fig.4.9)

$$Q + W_t = \Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p$$

Comme Q , W_t , ΔE_c et ΔE_p sont nuls alors

$$\Delta H = 0 \Rightarrow H = \text{Cste} \quad (4.50)$$

La détente de Joule Thomson est en effet une transformation isenthalpique. Elle est très utilisée pour la liquéfaction des gaz et dans plusieurs dispositifs de réfrigération. Cependant, les conditions initiales de P et T jouent un rôle fondamental. Pour les gaz réels, il existe une température dite « température d'inversion » notée T_i pour laquelle :

- Si $T_1 > T_i$ alors $T_2 > T_1$ (échauffement du fluide)
- Si $T_1 = T_i$ alors $T_2 = T_1$ (le fluide reste isotherme)
- Si $T_1 < T_i$ alors $T_2 < T_1$ (refroidissement du fluide)

La température d'inversion $T_i = 1/\alpha$; où α est le coefficient de dilatation isobare (coefficient thermoélastique).

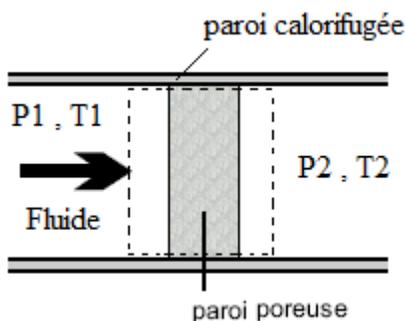


Figure 4.9 : Détente de Joule Thomson

Chapitre V : Le second principe de la thermodynamique



1. Insuffisance de 1er principe de la thermodynamique

Cherchons à produire du travail en réalisant une détente isotherme d'une masse m de gaz parfait. Dans ce cas on aura une variation d'énergie interne $\Delta U = m \cdot CV \cdot \Delta T = 0$ (chapitre précédent) et comme $\Delta U = W + Q$ le gaz aura cédé au piston le travail $W = -Q$. Comment réaliser cela en pratique? Et bien il suffit d'enfermer le gaz dans un cylindre à piston. Ce cylindre est par exemple placé dans l'air ambiant (température constante de 20°C = température du gaz et pression sur le piston de 1 bar). On place sur le cylindre un masse M qui exerce une pression supplémentaire de 1 bar, ce qui, ajouté à 1 bar de pression atmosphérique, exerce une pression absolue de 2 bars sur le gaz. On attend que la température du gaz se stabilise (égale à celle de l'air ambiant). Ensuite on retire "lentement" la masse de manière à conserver constante la température du gaz : la pression va se rétablir à 1 bar et le gaz va se détendre, il y aura production de travail (voir Fig.5.1).

On peut alors se dire qu'on peut fabriquer un moteur, puisqu'il y a production de travail : il suffit de relier le piston à un système bielle-manivelle...oui, sauf qu'il faut à nouveau comprimer le gaz sous 2 bars avant d'obtenir une nouvelle détente à 1 bar, c'est-à-dire replacer la masse M sur le piston...et apporter dans ce cas le travail W au gaz avant de le récupérer...bilan des opérations nul : on ne fait que récupérer (à la détente) le travail W que l'on avait apporté à la compression. En d'autres termes, le bilan du travail récupéré sur un cycle est nul confirmé par le diagramme $P(V)$: notre moteur ne fonctionne que comme un ressort qu'il faut remonter à chaque fois...ce n'est pas génial comme moteur thermique qui est supposé produire du travail à partir d'absorption de chaleur uniquement.

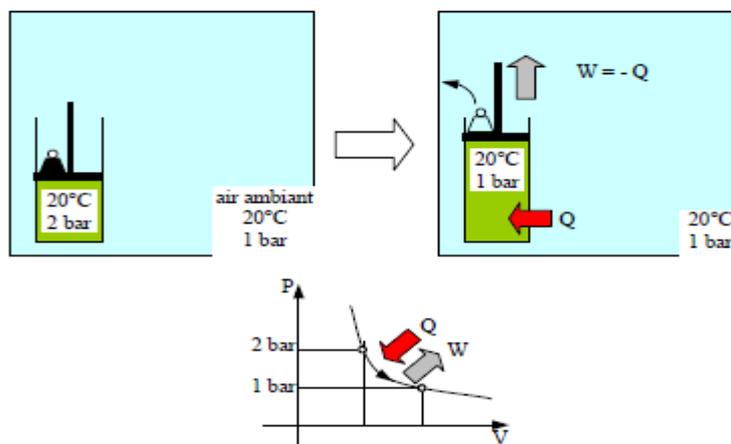


Figure 5.1 : Idée d'un moteur thermique

Le second principe de la thermodynamique

Rappelons qu'un moteur thermique doit fournir, sur un cycle, un travail à partir d'une seule source de chaleur (s). Essayons alors d'autres types de transformations, toujours avec un cylindre en contact éventuel avec une source de chaleur ... finalement on n'arrivera jamais à créer un tel moteur avec une seule source de chaleur, quelles que soient les transformations que l'on fait subir au gaz. C'est là que l'on est bloqué : le 1er principe de la thermodynamique est simplement un principe de conservation de l'énergie (rien ne se perd, rien ne se crée) : en d'autres termes il permet de prévoir la quantité de chaleur ou de travail que l'on peut extraire d'un gaz lors d'un cycle de transformations donné... mais il ne permet pas de savoir comment réaliser le cycle en pratique. En termes de formulation mathématique cela donne :

1er principe

Puisque $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ (U = fonction d'état) et que on a $\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}$ (1er principe) on obtient $W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 \Leftrightarrow W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$: pas de problème soulevé, on peut *a priori* fournir du travail sur un cycle en absorbant de la chaleur d'une seule source (l'air ambiant).

2nd principe

Il nous indiquera que $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}} = \mathbf{0}$ (information supplémentaire) : on ne pourra pas fournir du travail sur un cycle en absorbant de la chaleur à l'aide d'une seule source

Une des premières formulations du 2nd principe de la thermodynamique fut "un moteur thermique ne peut pas être réalisé s'il entre en contact avec une seule source de chaleur" (mouvement perpétuel impossible). Cela sous-entend qu'il faut au moins 2 sources de chaleur en contact (même furtif) avec le gaz pour réaliser un moteur thermique (Pour les moteurs thermiques usuels, la source chaude est réalisée furtivement par l'explosion d'un mélange air-essence et la source froide est simplement l'air ambiant).

Cependant, une étude plus détaillée du 2nd principe nous montrera que même avec 2 sources de chaleurs tout n'est pas permis : on ne pourra malheureusement pas avoir $W_{\text{cycle}} = (Q_1 + Q_2)_{\text{cycle}}$: le travail ne pourra pas être produit à partir de la somme des chaleurs absorbées des 2 sources, il en rejettera une certaine quantité, ce qui réduira le travail fourni. Comprendre pourquoi le 1er principe de la thermodynamique ne suffit pas et établir la formulation mathématique du 2nd principe de la thermodynamique (afin que cela soit

Le second principe de la thermodynamique

exploitable pour toutes les situations rencontrées) passera par la notion de transformation *réversible*.

2. Transformations réversibles

1^{er} cas

On effectue la compression d'une masse de gaz (système) dans un cylindre muni d'un piston qui coulisse sans frottement. Ce cylindre est placé dans un environnement (extérieur du système) de température constante égale à 20°C : il est donc en contact (furtif ou non) avec une seule source de chaleur : il s'agit d'une transformation dite *monotherme*. La compression est réalisée en posant brusquement une masse sur le piston (on la laisse tomber sur le piston par exemple), ce qui a pour effet d'augmenter la pression du gaz. La détente est simplement réalisée en enlevant brusquement la masse.

Que se passe-t-il ? La pression du gaz est modifiée trop rapidement (devant le temps de relaxation du gaz, c'est -à-dire le temps de réorganisation des molécules) pour que la pression du gaz soit homogène dans le cylindre (on dit qu'il y a un *gradient* de pression) : la pression du gaz n'est donc pas définie (que vaudrait-elle ?). Il en est de même pour la température (gradient de température).

Est-ce que cela nous empêche de prévoir l'échauffement du gaz ? Non, car la force extérieure est parfaitement définie à chaque instant. Le travail des forces (ici forces de pression uniquement) extérieures (c'est -à-dire appliquée sur la face extérieure du piston) est parfaitement défini :

$$W = - \int_1^4 P_{ext} \cdot dV = - \int_1^4 P_4 \cdot dV = - P_4 \int_1^4 dV = - P_4 (V_1 - V_4) \quad (5.1)$$

Ce travail peut être représenté dans un plan $P_{ext} (V)$ où P_{ext} représente la pression extérieure appliquée sur la face extérieure du piston et non la pression du gaz (qui est non définie) : c'est la surface grisée représentée sur le plan $P_{ext} (V)$. Lorsqu'on pose la masse la pression extérieure passe instantanément à P_4 puis le volume du gaz va progressivement s'ajuster à V_4 de manière à avoir $P_4 V_4 = nRT$ lorsque l'équilibre avec l'extérieur sera atteint (température du gaz devenue homogène puis égale à $T_{ext} = 20^\circ\text{C}$, pression P du gaz devenue homogène et égale à la pression extérieure P_4). Noter qu'au départ (étape 1) le gaz est en équilibre avec l'extérieur : $T = T_{ext}$ et $P = P_{ext}$, ainsi l'état du gaz $P(V)$ se trouve représenté par

Le second principe de la thermodynamique

un point situé sur l'isotherme $T = (PV/nR) = 20^\circ\text{C}$. De même à l'étape 4 on a l'état 4 du gaz représenté par un point situé sur la même isotherme.

Le premier principe de la thermodynamique nous apprend que $\Delta U = W + Q$ avec W le travail des forces extérieures au système et Q la chaleur échangée avec l'extérieur du système. Certes, l'énergie interne U n'est pas définie au cours de la compression (puisque T n'est pas homogène), cependant U_1 et U_4 sont parfaitement définies (puisque le gaz est alors à l'équilibre avec l'extérieur : $T_1 = T_4 = T = 20^\circ\text{C}$). Comme $T_1 = T_4$ on a $\Delta U = 0$ (la variation de U ne dépend que des étapes initiales et finales et non des étapes intermédiaires), ainsi $Q = -W$: si un travail de 400 J a été absorbé de l'extérieur lors de la transformation, alors une chaleur de -400 J a été évacuée à l'extérieur.

Lors de la détente du gaz, la pression extérieure passe brusquement de P_4 à P_1 : le même raisonnement que précédemment nous démontre que le travail évacué à l'extérieur vaut $W = -P_1(V_1 - V_4) = -100$ J par ex, il est donc plus faible (en valeur absolue) qu'avant, et donc il en est de même pour la chaleur absorbée lors de la compression.

Il faut bien retenir ici que la trajectoire décrite dans le plan $P_{\text{ext}}(V)$ ne correspond pas à la trajectoire du point représentatif de l'état du gaz, état qui n'est pas défini au cours de la compression puis de la détente.

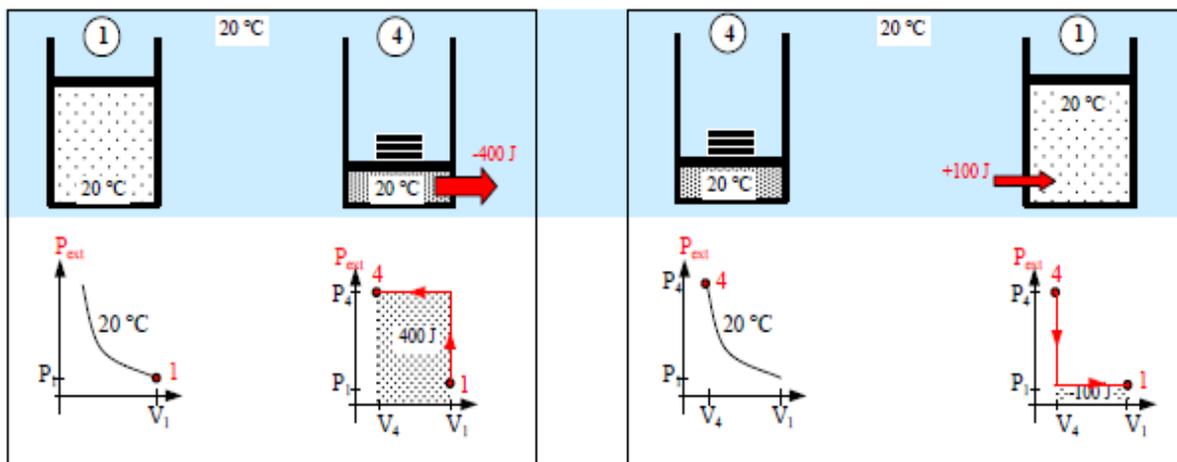


Figure 5.2 : 1^{er} cas : compression - détente brutale, P et T non homogènes (sauf aux étapes initiale et finale 1 et 4).

Le second principe de la thermodynamique

2^{ème} cas

Imaginons cette fois-ci que la pression et la température du gaz restent homogènes au cours des transformations. Cela est souvent le cas en pratique car le temps de réorganisation des molécules est de l'ordre de quelques μs , ce qui est court devant le temps de descente du piston (quelques ms par ex.). Il suffit par exemple de poser la masse sur le piston (vitesse initiale nulle). Et on peut même imaginer qu'un petit agitateur uniformise la température. Dans ce cas la pression et la température du gaz sont bien définies à chaque instant : on dit que la transformation est *quasi statique*. Cependant il ne s'agit pas d'un état d'équilibre avec l'extérieur, qui supposerait qu'à chaque instant $P = P_{ext}$ et $T = T_{ext}$. On peut néanmoins représenter ici l'état $P(V)$ du gaz au cours de la transformation, contrairement au cas précédent. Il s'agit tout simplement de la représentation habituelle vue dans les chapitres précédents où les transformations étaient toutes *implicitement* quasi statiques.

Que se passe t-il ? En posant la masse sur le piston, la pression extérieure P_{ext} passe brutalement à P_4 mais pas la pression intérieure P . On peut imaginer que les parois du cylindre sont trop épaisses et qu'il n'a donc pas le temps d'évacuer la chaleur obtenue lors de la compression : il s'agit alors d'une compression quasi-statique *adiabatique*. Ensuite la chaleur finit par s'évacuer à travers les parois du cylindre et la température du gaz redescend. On peut penser que la pression P du gaz a le temps de s'équilibrer avec la pression extérieure $P = P_{ext} = P_4$: il s'agit alors d'une compression quasi statique *isobare*. La trajectoire du point représentatif de l'état $P(V)$ est alors représentable dans un plan $P(V)$ où P représente bien cette fois-ci la pression du gaz et non la pression extérieure.

Le premier principe de la thermodynamique nous donne, de la même manière qu'au 1^{er} cas exposé précédemment, $W = P_4 (V_1 - V_4)$. On remarquera qu'il ne s'agit pas de la surface générée par la trajectoire du point dans le plan $P(V)$, tout simplement parce qu'on n'a pas $P_{ext} = P$ (le chapitre n°2 où l'on a dit que le travail était représenté par la surface engendrée par la trajectoire du point supposait que l'équilibre mécanique était assuré, c'est -à-dire $P_{ext} = P$). La surface représentative du travail est représenté en grisé : elle est identique à celle vue au 1^{er} cas et supérieure à la surface générée par la trajectoire. Le gaz absorbe donc le même travail, que la compression soit quasi statique ou non, et dans ce cas il évacue la même chaleur qu'au 1^{er} cas vu précédemment, que la compression soit quasi statique ou non : $Q = -W$

Le second principe de la thermodynamique

Lors de la détente du gaz on aura le même phénomène : détente adiabatique où le gaz n'a pas le temps d'absorber la chaleur, puis détente isobare où le gaz se réchauffe pour atteindre l'équilibre thermique avec l'extérieur. Noter que, encore une fois, la trajectoire *retour* du point $P(V)$ ne reprend pas l'inverse de la trajectoire *aller*. Qu'est-ce qui change finalement entre le 1^{er} cas et le 2^{ème} cas : rien en ce qui concerne les énergies développées puisque de toute façon l'effort (représenté par la force nécessaire à effectuer la compression) est le même dans les 2 cas (en revanche la *puissance* $P = W/\Delta t$ nécessaire pour réaliser la compression du 2^{ème} cas est plus petite car la durée Δt utilisée pour réaliser la transformation quasi statique est forcément plus grande que pour une compression non quasi statique).

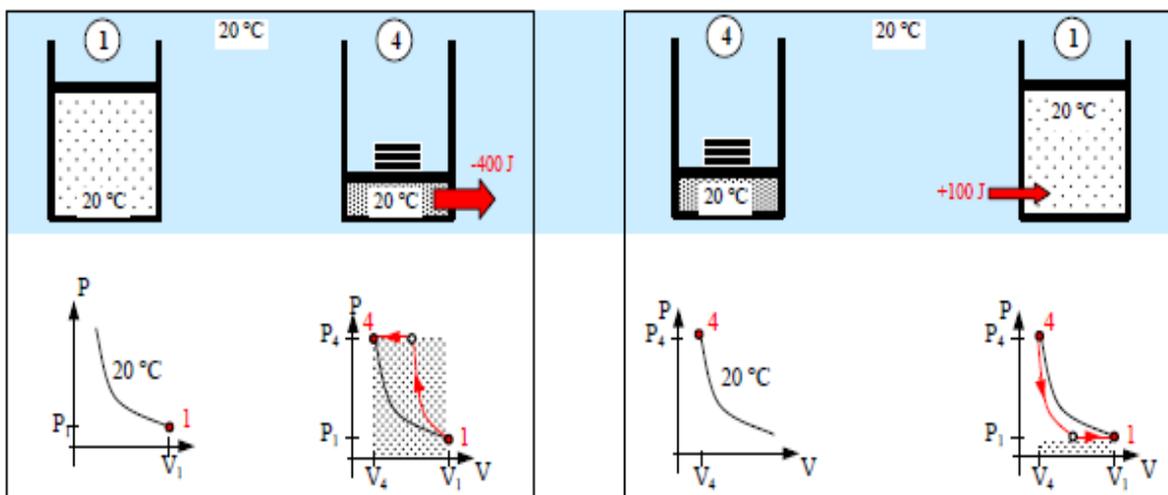


Figure 5.3 : 2^{ème} cas : compression - détente brutale et quasi statique : P et T homogènes, mais $P \neq P_{ext}$ et $T \neq T_{ext}$ (sauf aux étapes 1 et 4)

3^{ème} cas

Imaginons cette fois-ci que l'on effectue la compression par étapes successives, de manière à avoir, à chaque instant, non seulement des transformations quasi statiques mais en plus l'équilibre mécanique avec l'extérieur ($P = P_{ext}$ à chaque instant). En outre les masses sont suffisamment petites pour que le cylindre ait le temps d'évacuer ou d'absorber la chaleur de l'extérieur, de manière à avoir l'équilibre thermique avec l'extérieur ($T = T_{ext}$ à chaque instant : on peut prendre un cylindre avec des parois plus minces qu'avant pour faciliter l'échange thermique).

Le second principe de la thermodynamique

Que se passe-t-il ? Dans ce cas, si nos masses intermédiaires sont encore trop "grosses", on va avoir les trajectoires du point $P(V)$ qui seront des successions adiabatiques – isobares, mais ces trajectoires colleront plus à l'isotherme 20°C . A la limite, en prenant des masses infiniment petites on aura la trajectoire confondue avec l'isotherme. Dans ce cas, la surface générée par la trajectoire $P(V)$ du point correspond effectivement au travail reçu par le gaz (puisque $P = P_{ext}$). Comme $P = nRT/V$ on en déduit que :

$$W = - \int_1^4 P_{ext} dV = - \int_1^4 P dV = -nRT \int_1^4 \frac{1}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right) \Rightarrow$$

$$W = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_4}\right) \quad (5.2)$$

Plus faible qu'au 2 cas précédents (300 J par ex.) et donc le 1^{er} principe de la thermodynamique nous donne $Q = -W$: la chaleur évacuée est plus faible qu'aux 2 cas précédents.

Pour le phénomène de détente, on aboutit au même résultat en prenant des masses infiniment petites. On constate alors que les trajets aller et retour sont identiques dans le plan $P(V)$. C'est là, je pense, l'origine du mot "réversibilité".

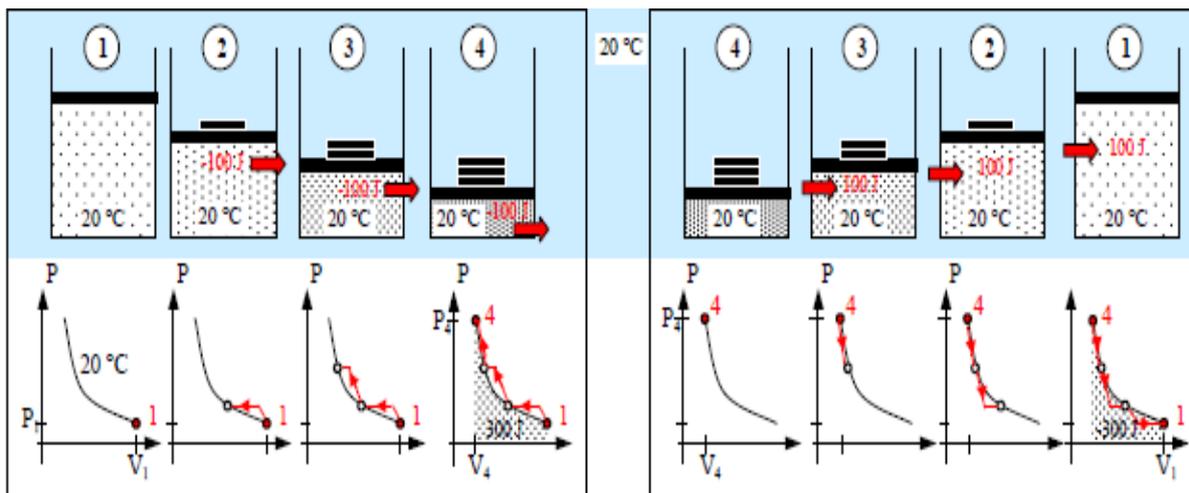


Figure 5.4 : 3^{ème} cas : compression - détente très lente, quasi statique : P et T homogènes, $P = P_{ext}$, $T = T_{ext}$ à chaque étape intermédiaire.

3. Enoncés historiques du second principe de la thermodynamique (1825-1852)

3.1. Enoncé de Clausius (1850)

Il n'existe pas de machine qui transforme spontanément de la chaleur d'une source froide à une source chaude (Fig.5.5)

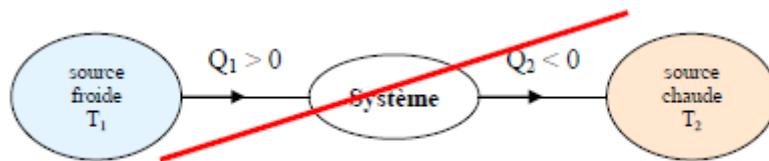


Figure 5.5 : Schéma d'une machine qui ne respecte pas l'énoncé de Clausius.

D'après le premier principe $\Delta U = Q + W = Q$. or la transformation est cyclique, donc $\Delta U = 0 \Rightarrow Q_1 = Q_2$. Le premier principe n'interdit donc pas cette transformation. Clausius, lui, interdit le transfert d'un corps froid à un corps chaud

Exemple

Un réfrigérateur ne peut pas fonctionner seul, il a besoin d'une source de chaleur.

3.2. Enoncé de Kelvin-Planck (1852)

Il n'existe pas de machine qui soustrait de la chaleur à une seule source de chaleur pour fournir une quantité équivalente de travail (Fig. 5.6). Autrement dit une machine ne peut fonctionner selon un cycle monotherme, ou encore qu'il est impossible qu'une machine possède un rendement (gain d'énergie/ dépense d'énergie) égal à un.



Figure 5.6 : Schéma d'une machine qui ne respecte pas l'énoncé de Kelvin-Planck

3.3. Enoncé de Carnot (1824)

Pour faire fonctionner une machine, celle-ci doit échanger du travail, avec le milieu extérieur, et de la chaleur avec au moins deux sources de chaleur (chaude et froide)

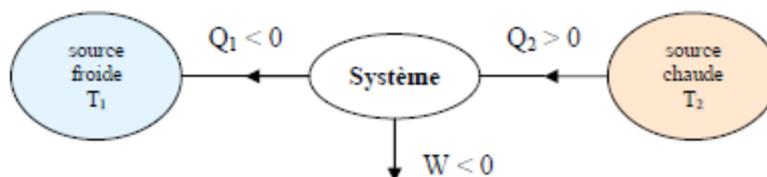


Figure 5.7 : Schéma d'une machine qui respecte l'énoncé de Carnot

Un moteur monotherme (échange avec une source de chaleur) est irréalisable. Un moteur ditherme (échange avec deux sources de chaleur) ou, polytherme (plusieurs sources) est possible.

4. La fonction entropie

Il existe, pour toute transformation thermodynamique, évoluant d'un état initial I à un état final F, une fonction d'état extensive S appelée fonction entropie.

Pour une transformation finie, la variation d'entropie ΔS du système est la somme de deux termes :

$$\Delta S = S_F - S_I = \Delta S_e + \Delta S_i \quad (5.3)$$

ΔS_e est l'entropie d'échange ou entropie de transfert : c'est la variation d'entropie due aux échanges de chaleur entre le système et le milieu extérieur.

ΔS_i est l'entropie interne ou entropie créée au sein du système.

ΔS_e et ΔS_i dépendent de la nature de la transformation.

Pour une variation élémentaire :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i \quad (5.4)$$

dS est une différentielle exacte, δS_e et δS_i , ne le sont en général pas.

4.1. Entropie interne

L'entropie de l'univers croît. L'entropie créée au sein du système est donc toujours positive ou nulle. Elle est nulle pour une transformation réversible (fictive). Elle est positive pour une transformation réelle, naturelle, c'est-à-dire irréversible.

Le second principe de la thermodynamique

- Pour une transformation finie réversible : $\Delta S_i = 0$, pour une transformation finie irréversible : $\Delta S_i > 0$.
- Pour une transformation élémentaire réversible : δS_i , pour une transformation élémentaire irréversible : $\delta S_i > 0$.

4.2. Relation entre entropie de transfert et quantité de chaleur échangée

Pout une transformation élémentaire, à T donné :

$$\delta S_e = \delta Q / T \quad (5.5)$$

Ce terme peut être positif ou négatif.

4.3. Calculs de variations d'entropie, ΔS

4.3.1. Cas d'un système fermé

$$dS = \underbrace{\delta S_e}_{\frac{\delta Q_e}{T}} + \delta S_i = \frac{\delta Q_e}{T} + \delta S_i \quad (5.6)$$

- Pour une transformation réversible : $dS = \delta Q / T$.
- Pour une transformation irréversible : $dS > \delta Q / T$.

avec :

dS : variation élémentaire de l'entropie du système;

S_e : entropie transférée due aux échanges de chaleur $(\delta Q_e)^1$ avec le milieu extérieur;

S_i : entropie créée à l'intérieur du système (ou terme source) due aux irréversibilités internes.

Remarques

- $S_e > 0$ (échauffement du système), < 0 (refroidissement), $= 0$ (adiabatique)
- $S_i > 0$ (transformation irréversible), $= 0$ (réversible). Le terme source de l'entropie

Le second principe de la thermodynamique

n'est *JAMAIS* négatif

- Pour un système adiabatique ($\delta S_e = 0$ $dS = \delta S_i$ (≥ 0)), ceci correspond à l'un des énoncés du deuxième principe de la thermodynamique qui stipule que : *l'entropie d'un système adiabatique ne diminue jamais*

En intégrant la relation (5.5) le long d'une transformation réversible et irréversible évoluant entre les mêmes états d'équilibres initial et final (Fig.5.6), on peut écrire :

$$\Delta S_{rév} = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{e,rév}}{T} \quad (5.7)$$

$$\Delta S_{irr} = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q_{e,irr}}{T} + \delta S_i \right) \quad (5.8)$$

Comme l'entropie est une fonction d'état, alors:

$$\Delta S_{irr} = \Delta S_{rév} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{e,rév}}{T} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{e,irr}}{T} \quad (5.9)$$

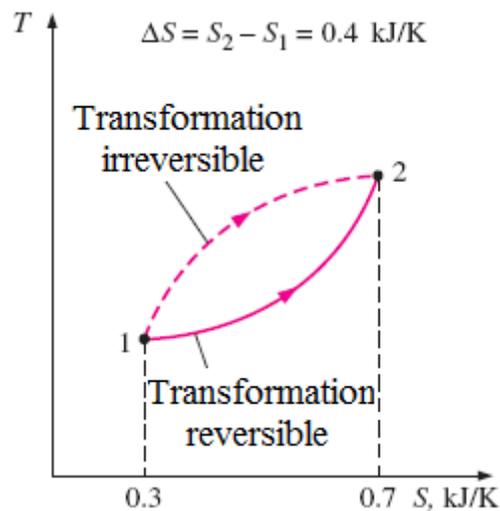


Figure 5.8 : variation de l'entropie pour une transformation réversible et irréversible.

Le second principe de la thermodynamique

4.3.2. Cas d'un système isolé

Un système isolé n'échange ni matière ni chaleur avec le milieu extérieur, c'est-à-dire : $\delta Q = 0$, soit $\delta S_e = \delta Q / T = 0$. Comme $dS = \delta S_i + \delta Q / T$,

$$dS = \delta S_i$$

- Pour une transformation réversible : $dS = 0$.
- Pour une transformation irréversible : $dS > 0$.

4.4. Variation de l'entropie d'un gaz parfait

Nous allons, dans ce paragraphe, calculer la variation de l'entropie ΔS d'un gaz parfait subissant une transformation réversible dans un système fermé.

- **ΔS en fonction de T et V :**

$$\left. \begin{array}{l} \text{Premier principe} \\ dU = \underbrace{-PdV}_{\delta W} + \underbrace{TdS}_{\delta Q} \\ dU = mc_V dT \\ P = \frac{mrT}{V} \end{array} \right\} \quad (5.10)$$

Gaz parfait

En intégrant cette relation entre les états (1) et (2) et en supposant c_V constante :

$$\begin{aligned} \Delta S &= m \left[c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + r \ln \frac{V_2}{V_1} \right] \\ &= n \left[\bar{c}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right] \end{aligned} \quad (5.11)$$

- **ΔS en fonction de T et P :**

$$\left. \begin{array}{l} \text{Premier principe} \\ dH = VdP + TdS \\ dH = mc_P dT \\ V = \frac{mrT}{P} \end{array} \right\} \Rightarrow dS = m \left[c_P \frac{dT}{T} - r \frac{dP}{P} \right] \quad (5.12)$$

Gaz parfait

en intégrant cette relation entre les états (1) et (2) et en supposant C_P constante :

Le second principe de la thermodynamique

$$\begin{aligned}\Delta S &= m \left[c_P \ln \frac{T_2}{T_1} - r \ln \frac{P_2}{P_1} \right] \\ &= n \left[\bar{c}_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right]\end{aligned}\quad (5.13)$$

- **ΔS en fonction de P et V :**

$$PV = mrT \quad \Rightarrow \quad \ln P + \ln V = \ln T + \ln(mr) \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

Substituant cette relation dans (5.12) pour avoir :

$$dS = m \left[c_P \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) - r \frac{dP}{P} \right] = m \left[c_P \frac{dV}{V} + c_V \frac{dP}{P} \right] \quad (5.14)$$

en integrant

$$\begin{aligned}\Delta S &= m \left[c_P \ln \frac{V_2}{V_1} + c_V \ln \frac{P_2}{P_1} \right] \\ &= n \left[\bar{c}_P \ln \frac{V_2}{V_1} + \bar{c}_V \ln \frac{P_2}{P_1} \right]\end{aligned}\quad (5.15)$$

4.4.1. Cas particuliers de transformations réversibles

- Transformation isobare : $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{mc_P dT}{T} \Rightarrow \Delta S = mc_P \ln \frac{T_2}{T_1}$ (5.16)

- Transformation isochore : $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{mc_V dT}{T} \Rightarrow \Delta S = mc_V \ln \frac{T_2}{T_1}$ (5.17)

- Transformation isotherme : $dS = \frac{-\delta W}{T} = \frac{PdV}{T} = mr \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = mrl \ln \frac{V_2}{V_1}$ (5.18)

- Transformation adiabatique : $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow S = cste$ (5.19)

- Transformation polytropique : $TV^{k-1} = cste \Rightarrow \ln T + (k-1)\ln V = cste \Rightarrow \frac{dT}{T} +$

$$(k-1) \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T} \frac{1}{(k-1)}$$

Injectons cette égalité dans la relation (5.6) pour avoir : $dS = m \left(c_V - \frac{r}{k-1} \right) \frac{dT}{T} =$

$$m \left(c_V - \frac{c_V(\gamma-1)}{k-1} \right) \frac{dT}{T} = mc_k \frac{dT}{T}$$

Le second principe de la thermodynamique

$$\text{En integrant : } \Delta S = mc_k \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5.20)$$

4.4.2. Diagramme entropique (T-S)

Dans un diagramme entropique, la surface en dessous d'une courbe correspond à la quantité de chaleur mise en jeu le long d'une transformation thermodynamique (Fig.5.9)

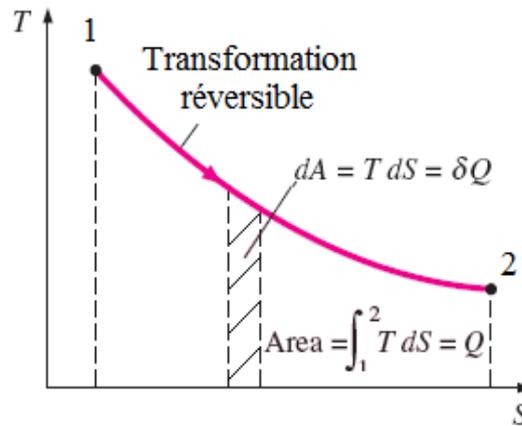


Figure 5.9 : Diagramme entropique

Dans ce diagramme une isotherme est représentée par une droite horizontale et une isentropique par une verticale, mais pour une isobare, isochore ou une polytropique il faut chercher les équations des courbes qui caractérisent ces transformations.

- l'allure d'une transformation isobare :

$$\begin{aligned} dS &= mc_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \int_{S_0}^S \frac{dS}{mc_p} \Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = \frac{S - S_0}{mc_p} \\ \Rightarrow T &= T_0 e^{\left(\frac{S-S_0}{mc_p}\right)} \Rightarrow \text{branche exponentielle} \end{aligned} \quad (5.21)$$

L'isobare est une branche exponentielle croissante de pente

$$\frac{dS}{dT} = \frac{T}{mc_p} > 0 \quad (5.22)$$

- l'allure d'une transformation isochore :

$$dS = mc_v \frac{dT}{T} \Rightarrow T = T_0 \cdot e^{\left(\frac{S-S_0}{mc_v}\right)} \quad \text{branche exponentielle} \quad (5.23)$$

L'isochore est une branche exponentielle croissante de pente :

Le second principe de la thermodynamique

$$\frac{dT}{ds} = \frac{T}{mc_V} > 0 \tag{5.24}$$

$$\frac{\text{pente isochore}}{\text{pente isobare}} = \frac{c_P}{c_V} = \gamma > 0 \Rightarrow$$

Dans un diagramme entropique une isochore est plus rapide qu'une isobare

- l'allure d'une transformation polytropique :

$$T = T_0 \cdot e^{\left(\frac{s-s_0}{mc_k}\right)} \tag{5.25}$$

Dans ce cas la pente de la courbe peut être positive ou négative :

$$\frac{dT}{dS} = \frac{T}{mc_k} > 0 \text{ ou } < 0 \text{ car } c_k = c_V \frac{k - \gamma}{k - 1}$$

k	0	1	γ	$+\infty$
c_k		+	-	+
		\nearrow	\searrow	\nearrow

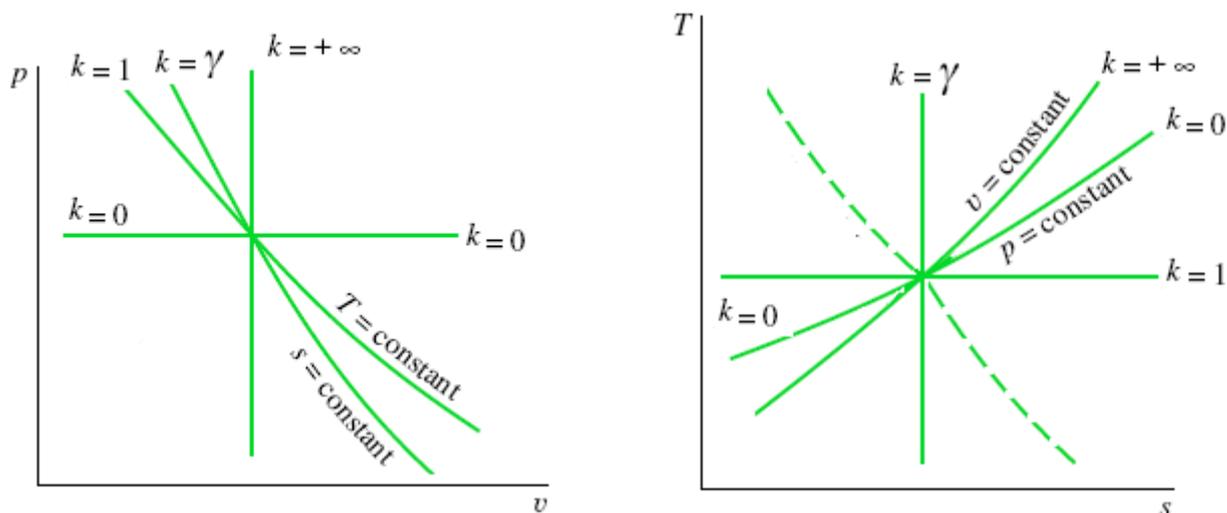


Figure 5.10 : Représentation de transformations thermodynamiques dans un diagramme (P-V) et (T-s)

Le second principe de la thermodynamique

4.5. Signification physique de l'entropie

L'entropie est une mesure du désordre : la création d'entropie correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système.

On en déduit que si on passe d'un état ordonné à un état désordonné, l'entropie augmente, ce qui est le cas du passage de l'état solide à l'état liquide, et de l'état liquide à l'état gazeux.

De même, l'entropie d'un corps augmente donc lorsque l'agitation moléculaire augmente, c'est-à-dire lorsque la température s'élève (à pression constante).

Ces considérations sur le désordre microscopique ouvrent le champ de la thermodynamique statistique.

Avec plus de précision dans la définition, on dira que *l'entropie mesure la dispersion "chaotique" de l'énergie*. Les transformations spontanées tendent donc à minimiser cette dispersion en amenant les systèmes dans *un état d'entropie maximale*.

5. Entropie molaire d'un corps pur (Troisième principe de la thermodynamique)

5.1 Entropie molaire d'un corps pur

L'entropie molaire standard est définie par :

$$S_m(T, P) = S(T, P, n) / n \quad (5.26)$$

Où $S_m(T, P)$ est en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. On note $S_m^\circ(T)$ l'entropie molaire standard d'un corps pur à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

5.2 Principe de Nernst : 3^{ème} principe de la thermodynamique

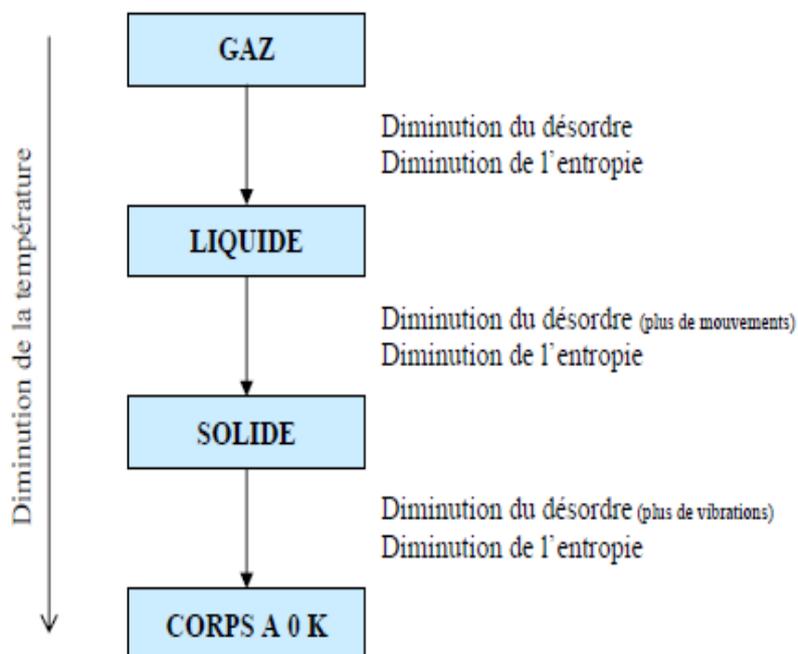
L'entropie molaire de tous les corps purs parfaitement cristallisés dans leur état stable est nulle à 0 K :

$$S_m(0 \text{ K}, P, \text{crist}) = 0 \quad \text{et} \quad S_m^\circ(0 \text{ K}, \text{crist}) = 0$$

La signification de ce principe est qu'il n'y a aucun désordre dans un cristal pur à $T = 0 \text{ K}$

Le second principe de la thermodynamique

Illustration



Aucunes vibrations, plus qu'une seule configuration possible. Donc $\omega = 1$ et $S = 0 \text{ J.K}^{-1}$

Remarques.

- Si le cristal présente des défauts (lacunes, interstitiels, dislocations...) : $S_m^\circ(0 \text{ K}) > 0$.
- Si le cristal existe sous plusieurs formes allotropiques, $S_m^\circ = 0$ pour la forme la plus stable.

5.3 Calcul de l'entropie molaire d'un corps pur

Les calculs seront effectués à pression constante. L'entropie molaire standard se calcule à partir de :

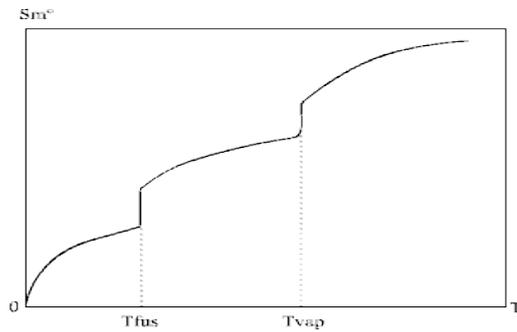
$$dS_m^\circ(T) = \delta Q / T \quad (5.27)$$

Or à $P = \text{Cte}$, on rencontre deux situations :

- soit $\delta Q = C_p^\circ \cdot dT$

Le second principe de la thermodynamique

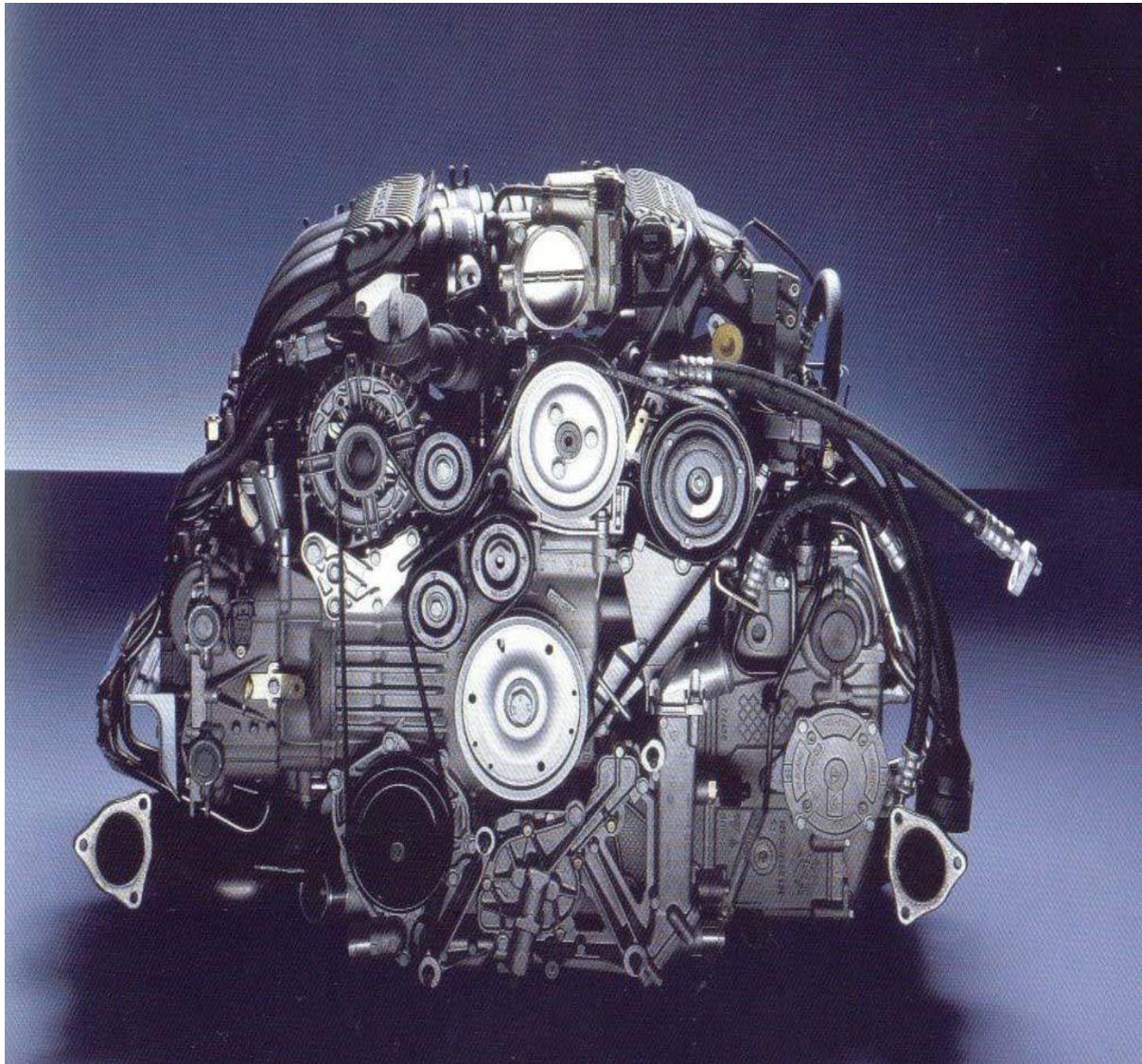
- soit : $Q = \Delta H^{\circ} m_{\text{changement d'état}}$



On en déduit que l'expression générale de calcul de $S_m^{\circ}(T)$ est :

$$\begin{aligned} S_m^{\circ}(T) = & S_m^{\circ}(0 \text{ K}) + \\ & \Delta S_m^{\circ}(C_{p,m}^{\circ}(\text{solide}) dT / T, \text{ de } T = 0 \text{ K à } T(\text{fusion})) + \\ & \Delta H^{\circ}(\text{fusion}) / T(\text{fusion}) + \\ & \Delta S_m^{\circ}(C_{p,m}^{\circ}(\text{liquide}) dT / T, \text{ de } T = T(\text{fusion}) \text{ à } T(\text{vaporisation})) + \\ & \Delta H_m^{\circ}(\text{vaporisation}) / T(\text{vaporisation}) + \\ & \Delta S_m^{\circ}(C_{p,m}^{\circ}(\text{gaz}) dT / T, \text{ de } T(\text{vaporisation}) \text{ à } T(\text{final})) \end{aligned}$$

Chapitre VI : Cycles des machines thermiques



1. Définitions des moteurs thermiques

Un moteur thermique est une machine qui transforme de l'énergie thermique en une énergie mécanique : il reçoit, en un cycle (par l'intermédiaire d'un fluide moteur), une quantité de chaleur Q_C de la source chaude (à la température T_C) et rejette une quantité de chaleur Q_f à la source froide (à la température T_f) (Fig. 6.1). Une partie de la quantité de chaleur Q_C reçue est transformée en un travail W que le moteur fournit au milieu extérieur.

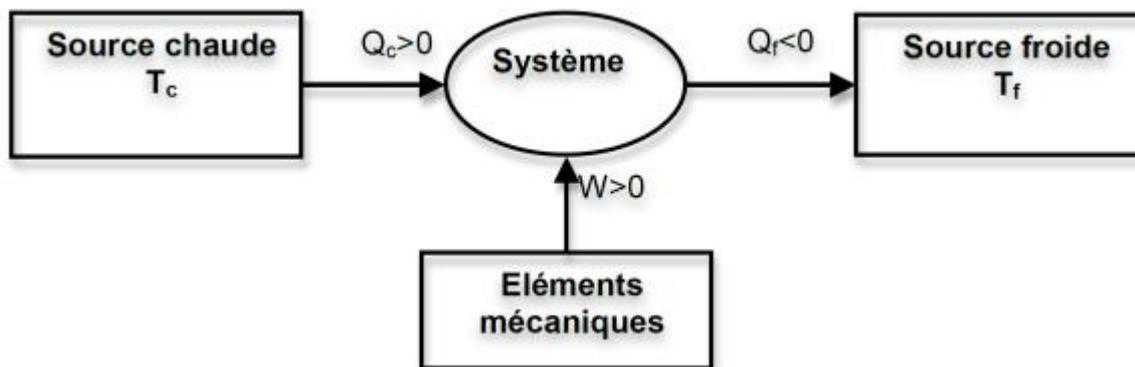


Figure 6.1: Schéma de fonctionnement d'un moteur thermique

2. Le rendement thermique d'un cycle moteur

Le rendement thermique d'un cycle est le rapport entre l'énergie utile (ou valorisable) et l'énergie coûteuse qu'il a fallu fournir. Autrement dit, le rapport de ce qu'on veut (W) sur ce qu'il faut dépenser pour l'avoir (Q_C).

$$\eta_{th} = \frac{\text{gain}}{\text{dépense}} = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} = \left| \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_C} \right| < 1 \quad (6.1)$$

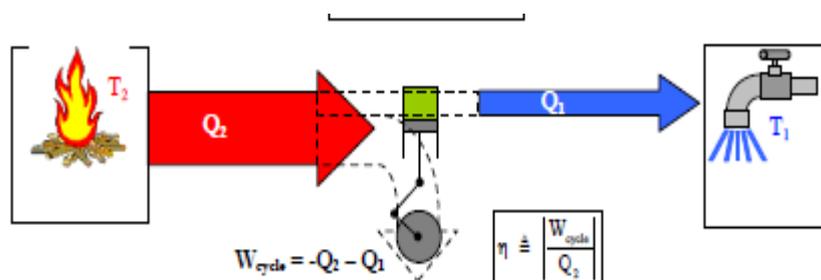


Figure 6.2: Cycle moteur

Remarques

- Les moteurs thermiques sont des machines motrices (qui produisent du travail), leurs cycles ne sont donc parcourus que dans le sens des aiguilles d'une montre.
- Dans tout ce qui va suivre, les fluides qui vont décrire les cycles sont supposés être des gaz parfaits.

3. Le cycle de Carnot :

On appelle cycle de Carnot, du nom de l'ingénieur français Carnot, le cycle idéal constitué de quatre transformations réversibles dont deux isothermes (de températures égales à celles des sources) et deux adiabatiques (isentropiques). La représentation de ce cycle dans le diagramme de Clapeyron (P,v) ou le diagramme entropique (T,s) est illustrée par la Figure 6.3.

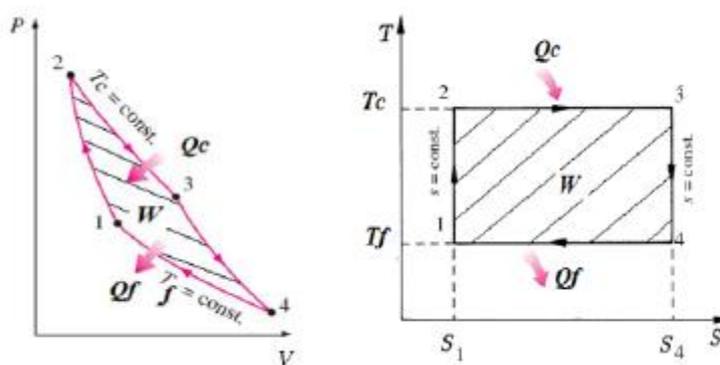


Figure 6.3 : Le cycle de Carnot

a) Les différentes étapes du cycle

1-2	Compression isentropique ($Q_{12}=0$) $W_{is}^c = W_{12} = \Delta u_{12} = C_v(T_c - T_f)$
2-3	Détente isotherme ($\Delta u_{23} = 0$) $W_{23} = -Q_c = -T_c(S_3 - S_2)$ avec ($S_3 = S_4$ et $S_2 = S_1$)
3-4	Détente isentropique ($Q_{34}=0$) $W_{is}^p = W_{34} = \Delta u_{34} = C_v(T_f - T_c)$
4-1	Compression isotherme ($\Delta u_{41} = 0$) $W_{41} = -Q_f = -T_f(S_1 - S_4)$

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = -(Q_c + Q_f)$ $= (S_1 - S_4)(T_c - T_f)$
Energie coûteuse	$Q_c = T_c(S_2 - S_1) = -T_c(S_1 - S_2)$
Energie perdue	$Q_f = T_f(S_1 - S_4)$
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$

Théorème 1 de Carnot :

Le rendement thermique d'un moteur fonctionnant selon le cycle de Carnot est indépendant de la nature du fluide moteur et ne dépend que des températures des sources chaude et froide.

Théorème 2 de Carnot :

Le rendement d'un moteur réel est toujours inférieur au rendement de Carnot qui constitue la limite théorique maximale impossible à dépasser (ni à atteindre) quel que soit la perfection technique de la machine.

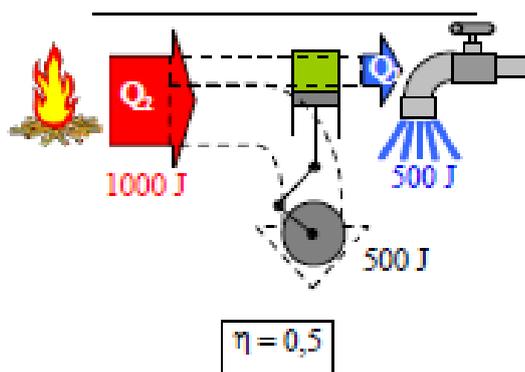


Figure 6.4 : Cycle moteur de Carnot

Remarque :

Un moteur qui fonctionne selon le cycle de Carnot a un rendement maximal mais présente l'inconvénient d'être très compliqué (donc très coûteux) à réaliser, pour des raisons techniques et non théoriques (isothermes difficiles à assurer, moteur encombrant,...etc). Pour

Cycles des machines thermiques

cela, on préfère fabriquer des moteurs ayant un rendement plus faible mais plus simples (moins chers) à mettre en oeuvre.

4. Le cycle d'Otto ou de Beau de rochas (1862) :

C'est le cycle théorique selon lequel fonctionne un moteur à essence à 4 temps. L'apport de chaleur (Q_c) se fait à volume constant (et non pas à T constante). Ce cycle se compose de deux transformations isochores (2-3 et 4-1) et de deux transformations adiabatiques (1-2 et 3-4) que l'on supposera réversibles. L'allure du cycle d'Otto dans le diagramme de Clapeyron (P,v) ou le diagramme entropique (T,s) est illustrée sur la Figure 6.5.

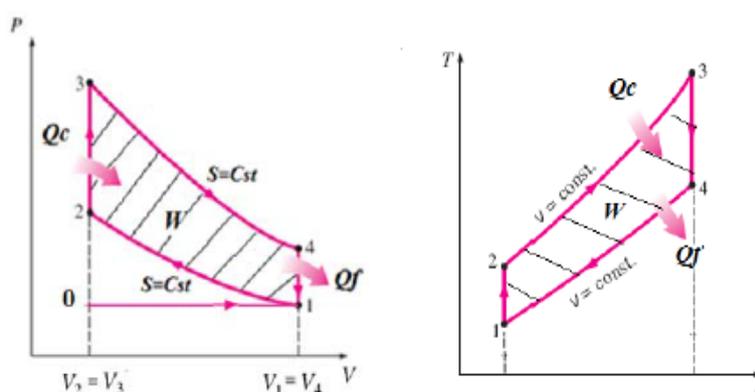


Figure 6.5 : Le cycle d'Otto

a) Les différentes étapes du cycle

0-1	Admission : aspiration du mélange air + essence (ce n'est pas une transformation au sens thermodynamique)
1-2	Compression isentropique ($Q_{12}=0$) $W_{is}^c = W_{12} = \Delta u_{12} = C_v(T_2 - T_1) > 0$ $T_2 = (\alpha^{\gamma-1})T_1$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
2-3	Apport de chaleur (combustion) à volume constant ($W_{23}=0$) $Q_c = \Delta u_{23} = C_v(T_3 - T_2) = C_v T_2 (T_3/T_2 - 1) > 0$
3-4	Détente isentropique ($Q_{34}=0$) $W_{is}^D = W_{34} = \Delta u_{34} = C_v(T_4 - T_3) < 0$ $T_3 = (\alpha^{\gamma-1})T_4$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
4-1	Refroidissement isochore ($W_{41}=0$) $Q_f = \Delta u_{41} = C_v(T_1 - T_4) = -C_v T_1 (T_4/T_1 - 1) < 0$
1-0	Echappement : évacuation des gaz brûlés

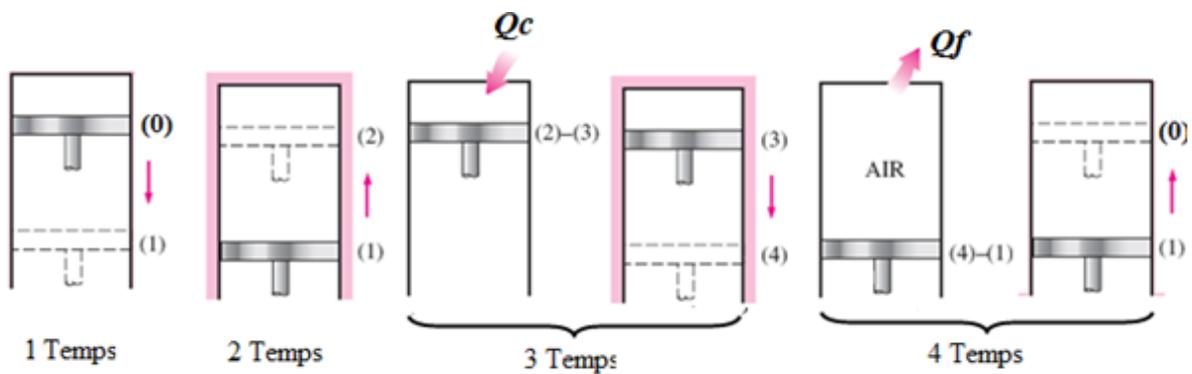
Cycles des machines thermiques

γ : la constante adiabatique du fluide moteur ($= C_p/C_v$)

α : le taux de compression ($= V_1/V_2 = V_3/V_4 > 1$), c'est un paramètre de construction du cylindre moteur

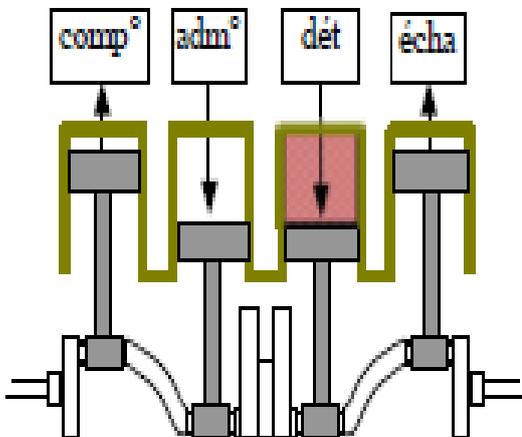
Remarque :

- Les transformations citées ci-dessus vont avoir lieu à l'intérieur du cylindre moteur, elles correspondent aux 4 temps suivants :



(Admission) (Compression) (Combustion – Détente) (Refroidissement – Echappement)

- Un seul cylindre moteur ne peut pas produire un mouvement de rotation (du vilebrequin) continue, ce qui nécessite la présence de trois autres cylindres qui travaillent chacun sur un temps différent :



Rotation régulière et multiplication du travail avec 3 autres cylindres qui travaillent chacun sur un trajet (temps) différent. C'est la détente d'un piston qui entraîne les 3 autres pistons

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{24} = -(Q_c + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_c
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - a^{1-\gamma}$

Remarque :

Le rendement thermique du cycle d’Otto ne dépend que du taux de compression (a) et de la constante adiabatique (γ). Pour un fluide moteur donné, plus (a) est grand, plus le rendement thermique est élevé (Figure 6.6) :

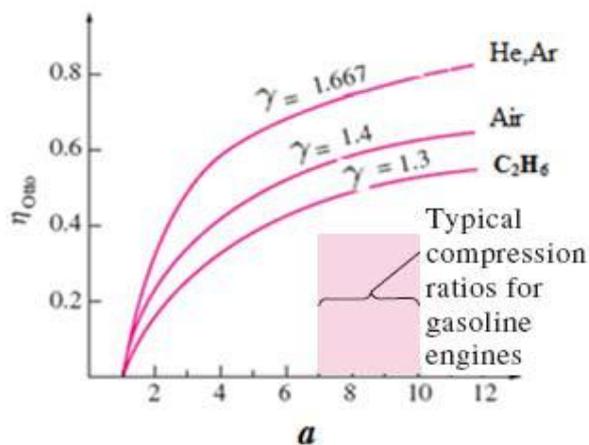


Figure 6.6 : Le rendement thermique du cycle Otto en fonction du taux de compression a

Application numérique : $P_1=1$ bar, $T_1=55^\circ C$ et $\gamma=1,33$

a	T_2 (°C)	T_3	T_4	P_2 (bar)	P_3	P_4	η_{th} (%)
4	245	3251	1957	6,3	43,0	6,8	36,7
6	319	3222	1662	10,8	63,9	5,9	44,6
8	378	3375	1564	15,9	89,0	5,6	49,6
10	428	3444	1465	21,4	113,3	5,3	53,2

5. Le cycle Diésel

C'est le cycle théorique selon lequel fonctionne un moteur Diesel à 4 temps. L'apport de chaleur (Q_c) se fait à pression constante. Ce cycle se compose d'une transformation isobare (2-3), une transformation isochore (4-1) et de deux transformations adiabatiques (1-2 et 3-4) que l'on supposera réversibles. L'allure de ce cycle dans le diagramme de Clapeyron (P,v) ou le diagramme entropique (T, s) est illustrée sur la Figure 6.7

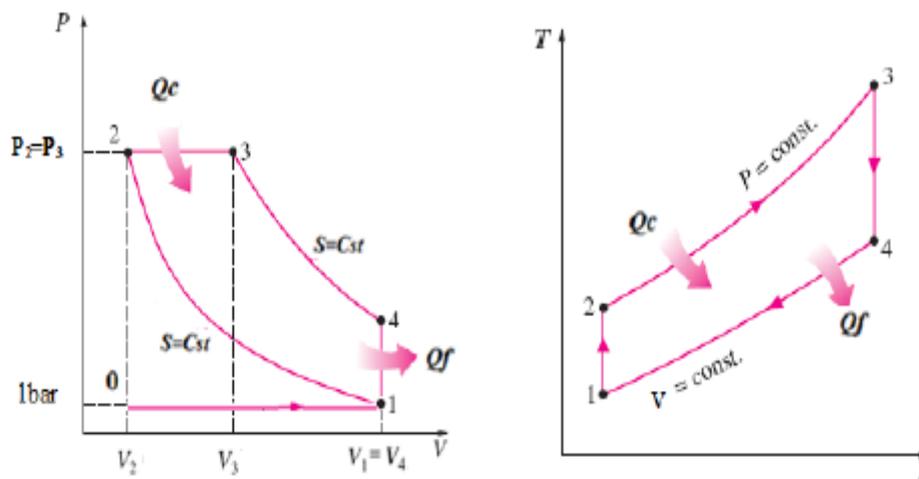


Figure 6.7 : Représentation du cycle Diesel sur le diagramme (P,V) et (T,S)

Cycles des machines thermiques

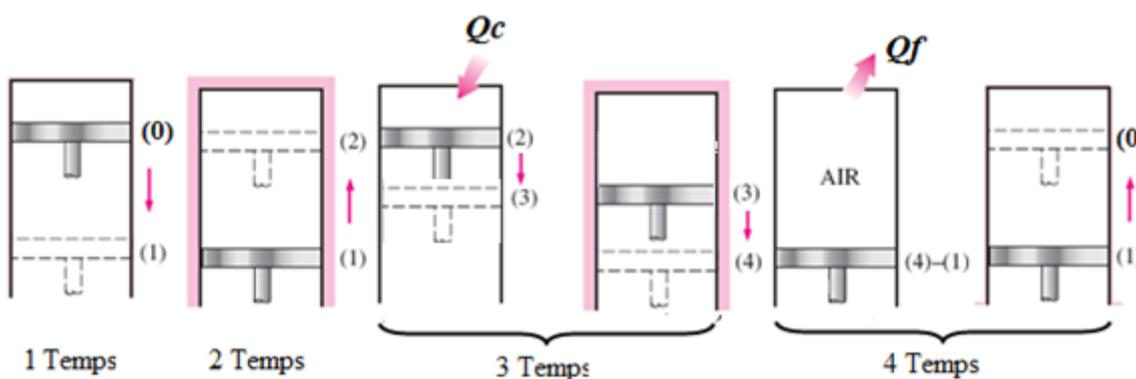
a) Les différentes étapes du cycle

0-1	Admission d'air seul
1-2	Compression isentropique ($Q_{12}=0$) $W_{is}^c = W_{12} = \Delta u_{12} = C_v(T_2 - T_1) > 0$ $T_2 = (\alpha^{\gamma-1})T_1$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
2-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante: injection de gasoil $Q_c = \Delta h_{23} = C_p(T_3 - T_2) = C_p T_2(T_3/T_2 - 1) > 0$ $W_{23} = \Delta u_{23} - Q_c = (C_v - C_p)(T_3 - T_2) < 0$ $T_3/T_2 = V_3/V_2 = b$ (équation caractéristique d'une transformation isobare)
3-4	Détente isentropique ($Q_{34}=0$) $W_{is}^D = W_{34} = \Delta u_{34} = C_v(T_4 - T_3) < 0$ $T_3 = (b/\alpha)^{1-\gamma}T_4$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
4-1	Refroidissement isochore ($W_{41}=0$) $Q_f = \Delta u_{41} = C_v(T_1 - T_4) = -C_v T_1(T_4/T_1 - 1) < 0$
1-0	Echappement : évacuation des gaz brûlés

a : le taux de compression ($= V_1/V_2 > 1$)

b : le taux d'injection ($= V_3/V_2 > 1$)

Les transformations qui composent le cycle Diésel correspondent aux 4 temps suivants :



(Admission) (Compression) (Combustion – Détente) (Refroidissement – Echappement)

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{34} + W_{23} = -(Q_c + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_c
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{1}{\gamma} (a^{1-\gamma}) \frac{b^\gamma - 1}{b - 1}$

Application numérique : $P_1 = 1\text{bar}$, $T_1 = 55^\circ\text{C}$, $\gamma = 1,4$ et $b = 2$

a	T_2 ($^\circ\text{C}$)	T_3	T_4	P_2 (bar)	P_3	P_4	η_{th} (%)
18	769	1811	593	57,2	57,2	2,64	63,1
19	792	1857	593	61,7	61,7	2,64	63,9
20	814	1901	593	66,3	66,3	2,64	64,7
22	856	1986	593	75,7	75,7	2,64	66

Les valeurs usuelles du taux de compression a sont entre 14 et 20. Celles du rapport du taux d'injection b entre 2 et 2.5. Le rendement thermique est usuellement compris entre 60 et 65%.

L'évolution du rendement thermique du cycle Diésel en fonction de a et b est donnée par la figure 6.8

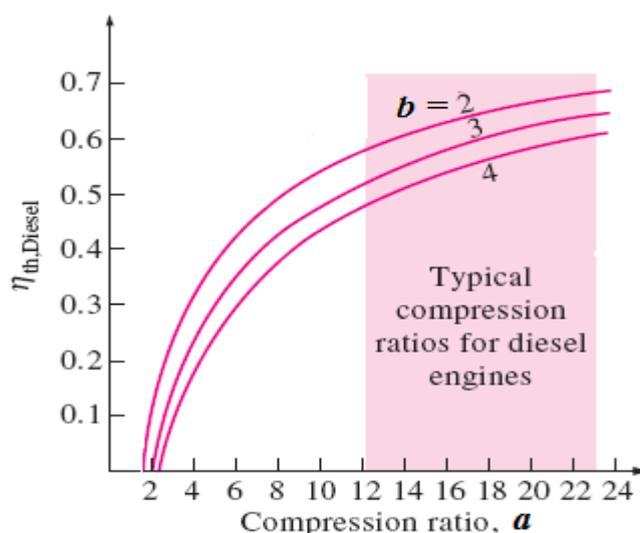


Figure 6.8 : Rendement thermique du cycle Diésel en fonction du taux de compression a et d'injection b

Remarque :

Dans le cas du moteur à essence (Fig. 6.9a), qui fonctionne selon le cycle Otto, l'apport de chaleur dans le cylindre moteur se fait à l'aide d'une étincelle provoquée par une bougie d'allumage. Dans le cas du moteur Diesel (Fig. 6.9b), l'apport de chaleur se fait par l'injection de gasoil à travers un injecteur.

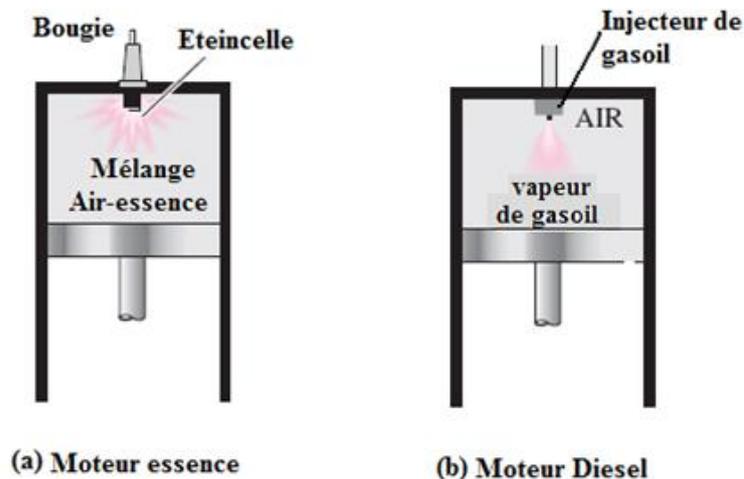


Figure 6.9 : Schéma d'un cylindre moteur

6. Le cycle mixte de Sabathé

C'est un cycle d'Otto (Beau de Rochas) combiné avec un cycle Diesel (Fig. 6.10). L'apport de chaleur (combustion) se fait de façon isochore puis isobare.

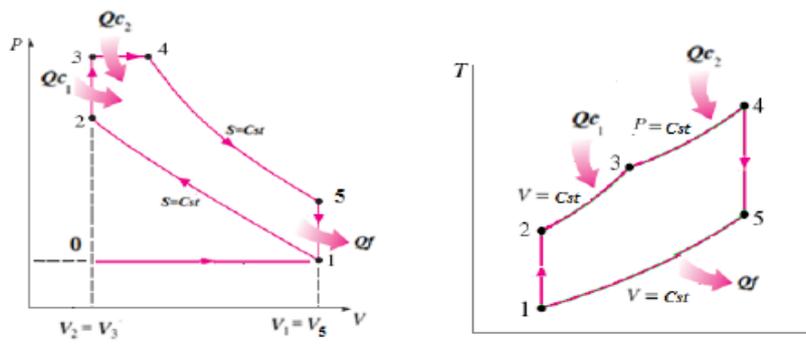


Figure 6.10: Le cycle mixte de Sabathé

Cycles des machines thermiques

a) Les différentes étapes du cycle

0-1	Admission.
1-2	Compression isentropique ($Q_{12}=0$) $W_{is}^c = W_{12} = \Delta u_{12} = C_v(T_2 - T_1) > 0$ $T_2 = (a^{\gamma-1})T_1$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
2-3	Apport de chaleur (combustion) à volume constant ($W_{23}=0$) $Q_{c1} = \Delta u_{23} = C_v(T_3 - T_2) = C_v T_2 (T_3/T_2 - 1) > 0$ $T_3/T_2 = P_3/P_2 = r$ (équation caractéristique d'une transformation isobare)
3-4	Apport de chaleur (combustion) à pression constante $Q_{c2} = \Delta h_{34} = C_p(T_4 - T_3) = C_p T_3 (T_4/T_3 - 1) > 0$ $W_{34} = \Delta u_{34} - Q_{c2} = (C_v - C_p)(T_4 - T_3) < 0$
4-5	Détente isentropique ($Q_{45}=0$) $W_{is}^D = W_{45} = \Delta u_{45} = C_v(T_5 - T_4) < 0$ $T_4 = (V_4/V_5)^{1-\gamma} T_5 = (b/a)^{1-\gamma} T_5$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
5-1	Refroidissement isochore ($W_{51}=0$) $Q_f = \Delta u_{51} = C_v(T_1 - T_5) = -C_v T_1 (T_5/T_1 - 1) < 0$ $T_5/T_1 = P_5/P_1 = r b^{\gamma}$
1-0	Echappement : évacuation des gaz brûlés

a : le taux de compression ($= V_1/V_2 > 1$)

b : le taux d'injection ($= V_4/V_3 > 1$)

r : le rapport de pression ($= P_3/P_2 > 1$)

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{34} + W_{45} = -(Q_{c1} + Q_{c2} + Q_f)$
Energie coûteuse	$Q_c = Q_{c1} + Q_{c2}$
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - (a^{1-\gamma}) \left[\frac{r b^{\gamma} - 1}{r - 1 + \gamma r (b - 1)} \right]$

Application numérique : $P_1 = 1 \text{ bar}$, $T_1 = 55^\circ\text{C}$, $\gamma = 1,4$ et $b = 2$

a	r	T_2 (°C)	T_3	T_4	T_5	P_2 (bar)	P_3	P_5	η_{th} (%)
8	5,6	378	3375	7023	4345	15,9	89	14,1	45,3
10	5,3	428	3444	7160	4097	21,4	113,3	13,3	49,2
18	5	769	4938	10150	4055	57,2	286	13,2	65,1
20	5	814	5163	10598	4055	66,3	331,4	13,2	66,5

7. Le cycle de Joule-Brayton

C'est le cycle théorique selon lequel fonctionne la plupart des turbines à gaz (Fig. 6.12). Ce cycle est composé de deux transformations isentropiques (1-2s) et (3-4s) et deux transformations isobares réversibles (2s-3) et (4s-1) (voir Fig. 6.11):

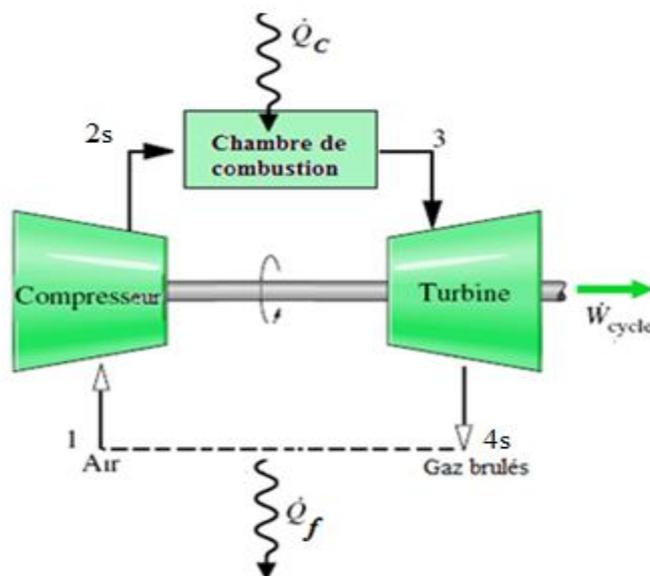


Figure 6.11 : Schéma simplifié d'une turbine à gaz

\dot{Q}_C : Puissances thermiques échangées avec la source chaude, [Kw].

\dot{Q}_f : Puissances thermiques échangées avec la source froide, [Kw].

\dot{W}_{cycle} : Puissance mécanique du cycle, [Kw].

$\dot{Q}_C = Q_C \cdot \dot{m}$, $\dot{Q}_f = Q_f \cdot \dot{m}$ et $\dot{W}_{cycle} = W_{cycle} \cdot \dot{m}$

\dot{m} : Débit massique du fluide moteur, [Kg/s]

Cycles des machines thermiques

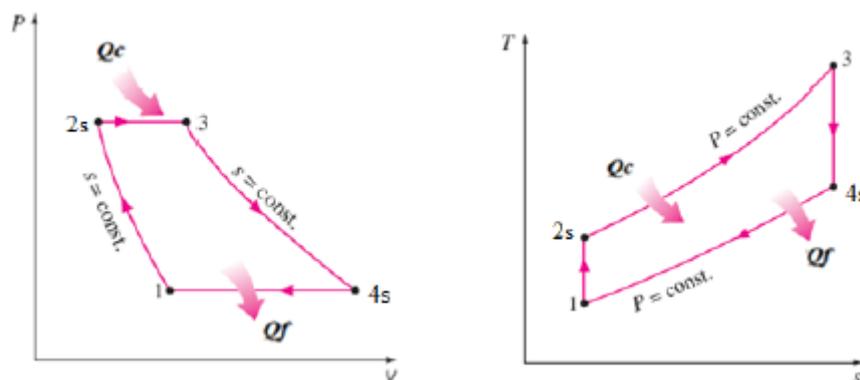


Figure 6.12 : Le cycle réversible de Joule -Brayton

a) Les différentes étapes du cycle

1-2s	Compression isentropique ($Q_{12s}=0$) $W_{is}^c = W_{12s} = \Delta h_{12s} = C_p(T_{2s} - T_1) > 0$ $T_{2s} = \lambda^{(\gamma-1)/\gamma} T_1$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
2-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante ($W_{23}=0$, système ouvert) $Q_C = \Delta h_{2s3} = C_p(T_3 - T_{2s}) = C_p T_{2s}(T_3/T_{2s} - 1) > 0$
3-4s	Détente isentropique ($Q_{34s}=0$) $W_{is}^D = W_{34s} = \Delta h_{34s} = C_p(T_{4s} - T_3) < 0$ $T_3 = \lambda^{(\gamma-1)/\gamma} T_{4s}$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
4s-1	Refroidissement isobare ($W_{4s1}=0$, système ouvert) $Q_f = \Delta h_{4s1} = C_p(T_1 - T_{4s}) = -C_p T_1(T_{4s}/T_1 - 1) < 0$

λ : le rapport de pression ($= P_2/ P_1$)

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12s} + W_{34s} = -(Q_C + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_C
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_C} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} = 1 - \lambda^{(1-\gamma)/\gamma}$

Remarque :

Le rendement thermique du cycle augmente avec le rapport de pression $\lambda = P_2 / P_1$ (Fig. 6.13):

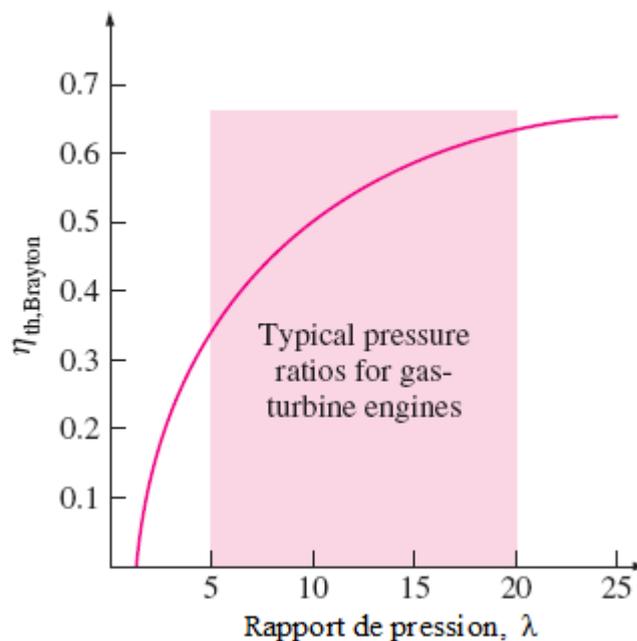


Figure 6.13 : Le rendement thermique du cycle Joule Brayton en fonction du rapport de pression, λ

7.1. Le cycle de Joule-Brayton avec irréversibilités

Supposons maintenant que le cycle de Brayton (Fig. 6.14) comporte une compression irréversible (adiabatique) (1-2), de rendement isentropique de compression :

$$\eta_{is}^C = \frac{\text{travail réversible}}{\text{travail irréversible}} = \frac{w_{is}^C}{w^C} = \frac{T_{2s} - T_1}{T_2 - T_1} < 1 \quad (6.2)$$

et une détente irréversible (3-4), de rendement isentropique de détente :

$$\eta_{is}^D = \frac{\text{travail irréversible}}{\text{travail réversible}} = \frac{w^D}{w_{is}^D} = \frac{T_4 - T_3}{T_{4s} - T_3} < 1 \quad (6.3)$$

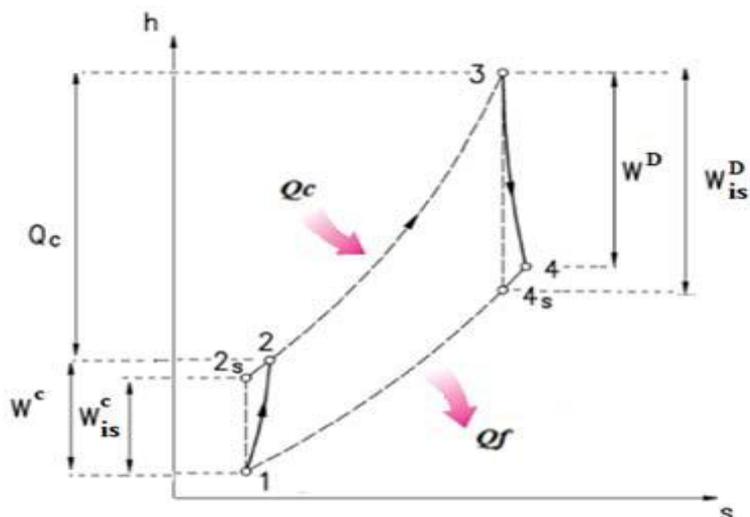


Figure 6.14: Le cycle irréversible de Joule Brayton

a) Les différentes étapes du cycle

1-2	Compression adiabatique ($Q_{12}=0$) $W^c = W_{12} = \Delta h_{12} = C_p(T_2 - T_1) > 0$ $W^c = W_{is}^c / \eta_{is}^c$
2-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante ($W_{23}=0$, système ouvert) $Q_c = \Delta h_{23} = C_p(T_3 - T_2)$
3-4	Détente adiabatique ($Q_{34}=0$) $W^D = W_{34} = \Delta h_{34} = C_p(T_4 - T_3) < 0$ $W^D = \eta_{is}^D W_{is}^D$
4-1	Refroidissement isobare ($W_{41}=0$, système ouvert) $Q_f = \Delta h_{41} = C_p(T_1 - T_4) < 0$

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{34} = -(Q_c + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_c
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$

7.2 Amélioration du cycle de Joule-Brayton

Il existe plusieurs façons d'améliorer le cycle de Joule (c'est à dire augmentation du rendement thermique)

7.2.1 Cycle à régénération

La régénération (Fig. 6.15) consiste à récupérer la chaleur des gaz chauds à la sortie de la turbine, par l'intermédiaire d'un régénérateur (échangeur de chaleur), pour chauffer les gaz après la compression et avant la combustion (ce qui n'est possible que si $T_{4s} > T_{2s}$) :

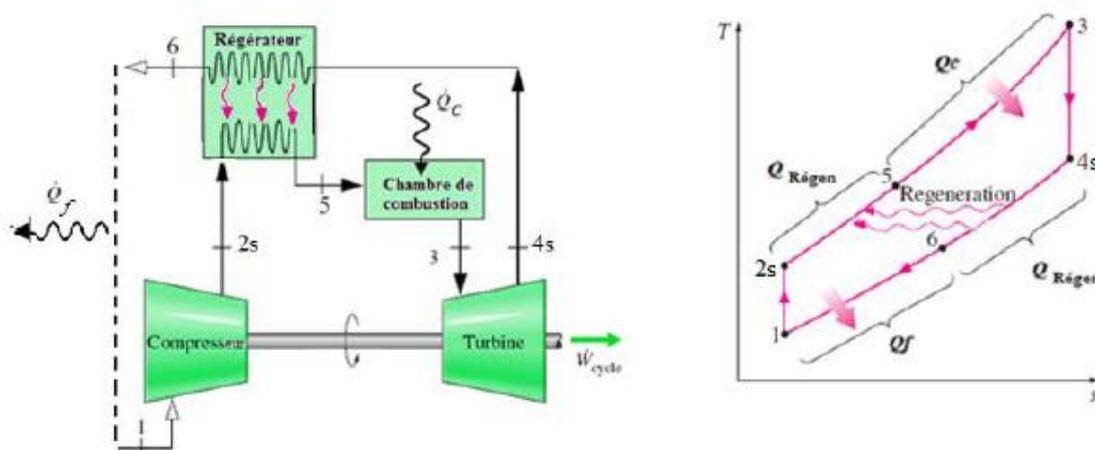


Figure 6.15 : Le cycle de Joule Brayton avec régénération

a) Les différentes étapes du cycle

1-2s	Compression isentropique ($Q_{12s}=0$) $W_{is}^c = W_{12s} = \Delta h_{12s} = C_p(T_{2s} - T_1) > 0$
2s-5	Préchauffement (isobare) de l'air dans le régénérateur (récupération de la chaleur) $Q_{Rég} = \Delta h_{2s5} = C_p(T_5 - T_{2s}) > 0$
5-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante ($W_{33}=0$, système ouvert) $Q_c = \Delta h_{53} = C_p(T_3 - T_5) > 0$
3-4s	Détente isentropique ($Q_{34s}=0$)

Cycles des machines thermiques

	$W_{is}^D = W_{34s} = \Delta h_{34s} = C_p(T_{4s} - T_3) < 0$
4s-6	Prérefroidissement (isobare) des gaz brûlés dans le régénérateur $Q_{Rég} = \Delta h_{4s6} = C_p(T_6 - T_{4s}) < 0$
6-1	Refroidissement isobare ($W_{61} = 0$, système ouvert) $Q_f = \Delta h_{61} = C_p(T_1 - T_6) < 0$

λ : le rapport de pression ($= P_2 / P_1$)

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12s} + W_{34s} = -(Q_c + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_c
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$

7.2.2 Cycle avec fractionnement de la détente

Le principe est d'effectuer une surchauffe intermédiaire entre plusieurs détente adiabatiques de taux de détente moindre.

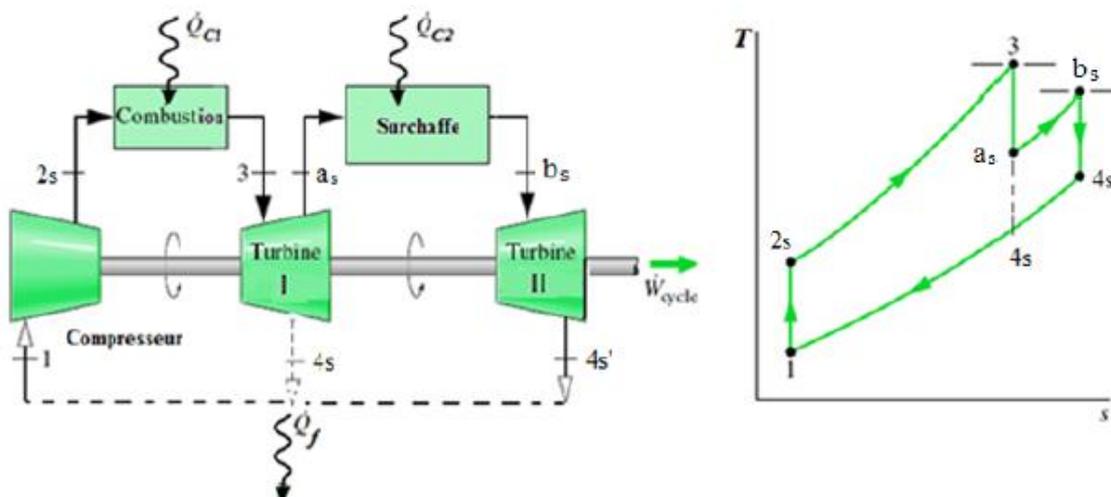


Figure 6.16 : Le cycle de Joule Brayton avec fractionnement de la détente

Cycles des machines thermiques

a) Les différentes étapes du cycle

1-2s	Compression isentropique ($Q_{12s}=0$) $W_{is}^c = W_{12s} = \Delta h_{12s} = C_p(T_{2s} - T_1) > 0$
2s-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante ($W_{2s3} = 0$, système ouvert) $Q_{c1} = \Delta h_{2s3} = C_p(T_3 - T_{2s}) > 0$
3-a _s	Détente isentropique dans le 1 ^{er} étage de la turbine ($Q_{3as} = 0$) $W_{is}^D = W_{3as} = \Delta h_{3as} = C_p(T_{as} - T_3) < 0$
a _s -b _s	Détente isentropique dans le 2 ^{ème} étage de la turbine ($Q_{asbs} = 0$) $W_{is}^D = W_{3as} = \Delta h_{3as} = C_p(T_{as} - T_3) < 0$
b _s -4s'	Prérefroidissement (isobare) des gaz brûlés dans le régénérateur $Q_{Rég} = \Delta h_{4s6} = C_p(T_6 - T_{4s}) < 0$
4s'-1	Refroidissement isobare ($W_{61}=0$, système ouvert) $Q_f = \Delta h_{61} = C_p(T_1 - T_6) < 0$

λ : le rapport de pression ($= P_2/ P_1$)

c) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12s} + W_{34s} = -(Q_c + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_c
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$

7.2.3 Cycle avec fractionnement de la compression

Le principe est d'effectuer un refroidissement intermédiaire entre plusieurs compressions adiabatiques de taux de compression moindre

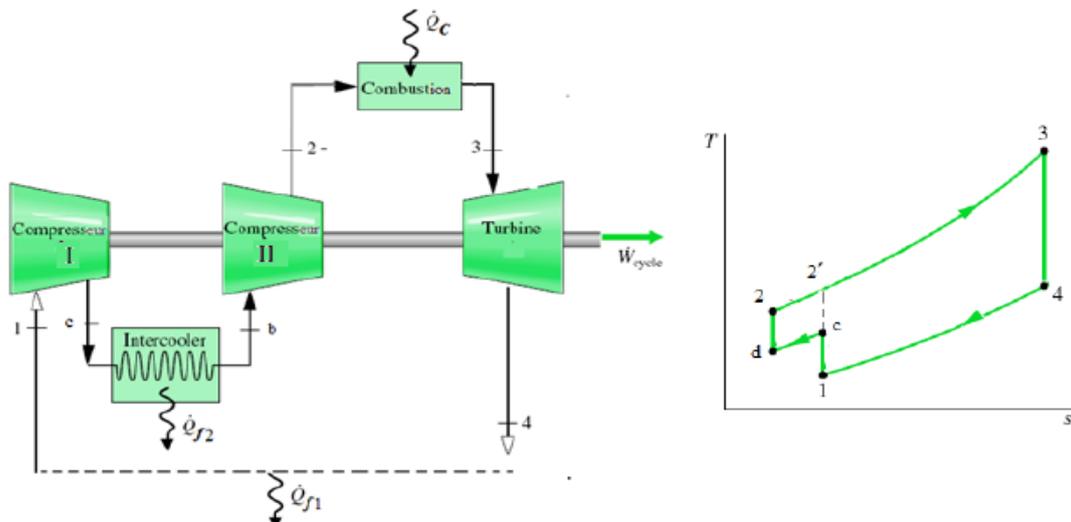
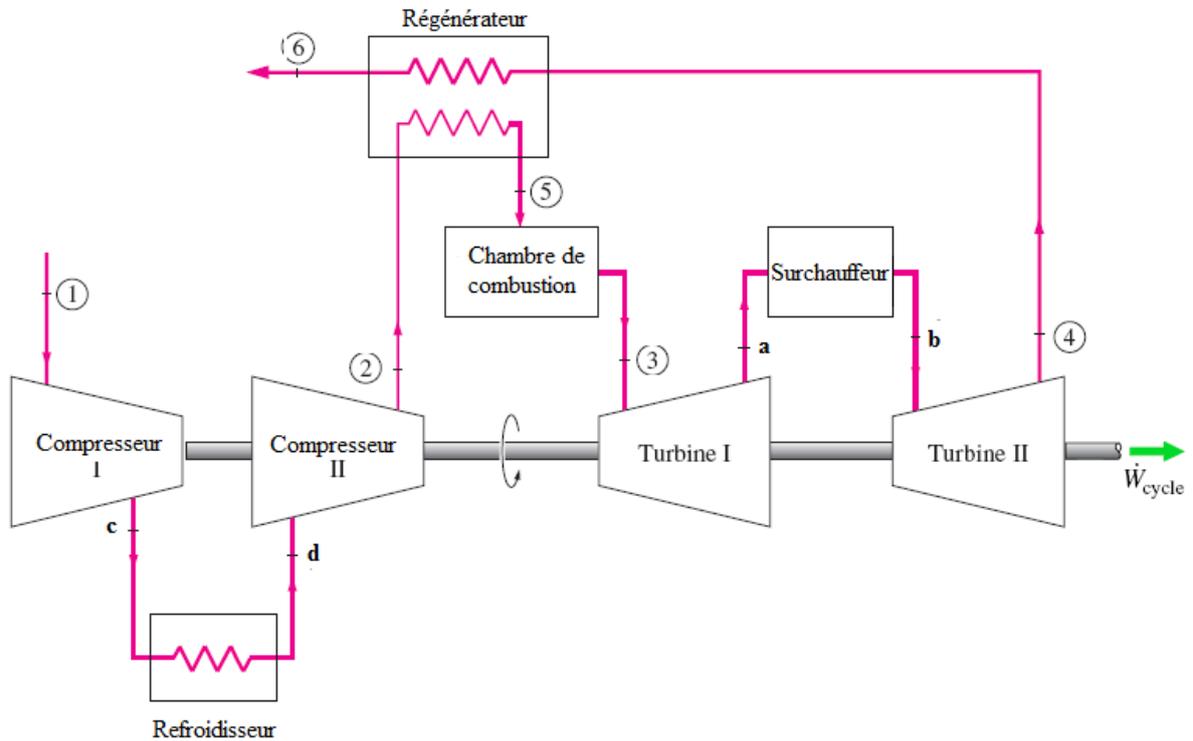


Figure 6.17: Cycle de Joule avec fractionnement de la compression

Remarque :

Le Cycle de Joule comportant les trois améliorations à la fois est donné par la figure ci-dessus:



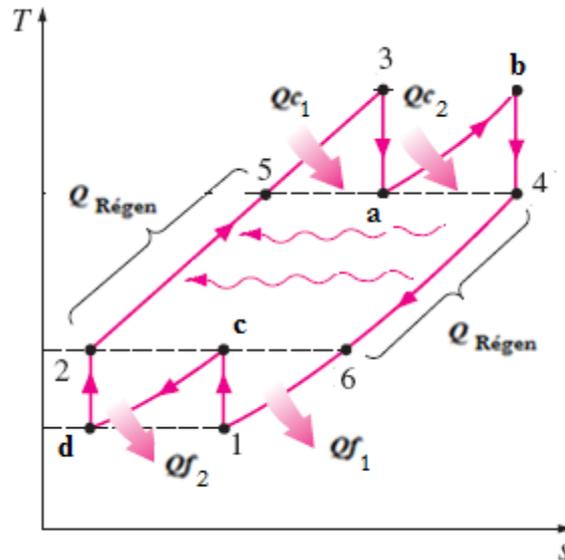


Figure 6.18 : Cycle de Joule avec régénération et fractionnement de la détente et de la compression

8.8 Cycle de Stirling et d'Ericsson

Les cycles de Stirling et d'Ericsson correspondent à des machines quasi mythiques que nous ne savons pas vraiment construire de façon opérationnellement utile. Ces cycles ont permis d'introduire certains concepts importants (exp : régénération) qui ont permis d'améliorer le rendement de vraies machines.

- Le cycle de Stirling se compose de 2 transformations isothermes (1-2), (3-4) et de 2 transformations isochores (2-3), (4-1) :

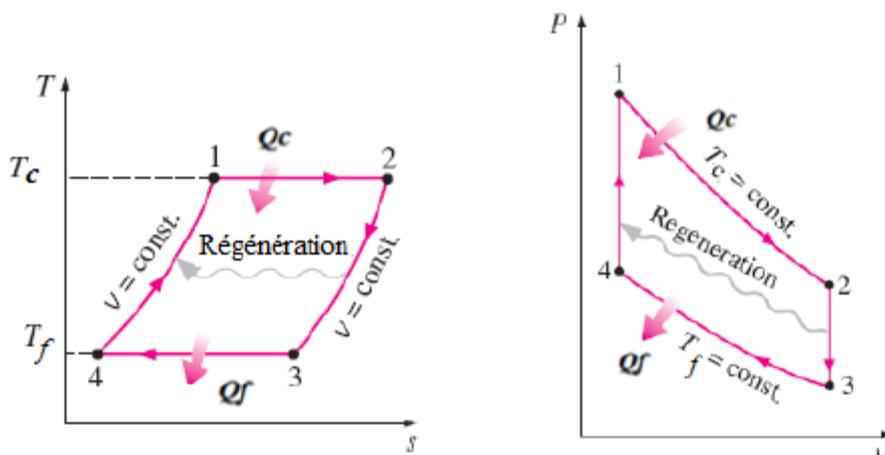


Figure 6.19 : Cycle de Stirling

Cycles des machines thermiques

- Le cycle d'Ericsson se compose de 2 transformations isothermes (1-2), (3-4) et de 2 transformations isobares (2-3), (4-1) :

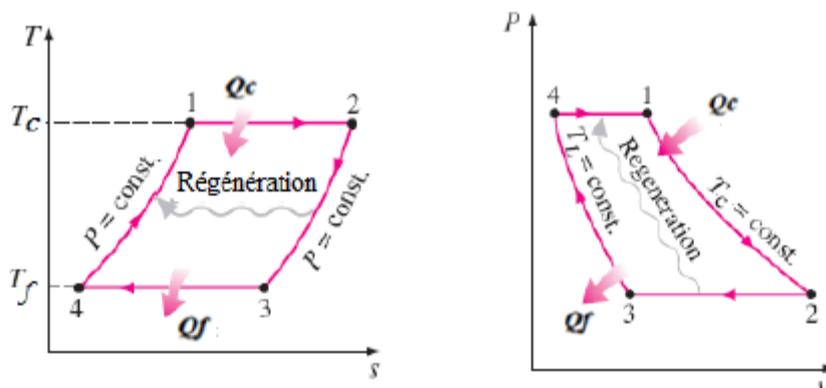


Figure 6.20: Cycle d'Ericsson

La régénération est dite parfaite si la totalité de la quantité de chaleur Q_{23} est récupérée totalement le long de la détente (4-1).

Le rendement thermique du cycle de Stirling et d'Ericsson sont tels que :

$$\eta_{th\ Stirling} = \eta_{th\ Ericsson} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (6.4)$$

Bibliographie

1. P. Depondt, Cassini, L'entropie et tout ça, La thermodynamique presque pour grand public, pas de formules (2008).
2. C. Lhuillier et J. Rous, Dunod, Introduction à la thermodynamique (1994).
3. G. Lemasson, Delagrave, Les machines transformatrices d'énergie, tome 1 (1963).
4. O. Perrot, Cours de Thermodynamique (2010).
5. J.P. Lonchamp, Thermodynamique et introduction à la physique statistique (2002).
6. J.M. Smith et H.C. Van Ness, Introduction to chemical engineering thermodynamics (2013)
7. M. M. Abbott, H.C. Van Ness, Théorie et applications de la thermodynamique (1984).
8. P.W. Atkins, Chaleur et désordre : le deuxième principe de la thermodynamique (1987).
9. V. Kirillin, V. Sytchev et A. Sheindlin, Thermodynamique Technique (1976).
10. Gordon Van Wylen, Richard Sonntag and Claus Borgnakke, Principes de base de la thermodynamique classique (1993).

Bibliographie