

ELEMENTS DE THERMODYNAMIQUE ET THERMIQUE

I - Thermodynamique

Frédéric Doumenc

Version 2.4



Table des matières

Bibliographie.....	4
A – Systèmes thermodynamiques.....	5
A-I – Notions fondamentales.....	5
I-1 Définition d'un système thermodynamique.....	5
I-2 Système fermé, système ouvert.....	7
I-3 Échange d'énergie entre un système thermodynamique et son environnement.....	7
a) Distinction entre travail et chaleur.....	7
b) Quelques définitions supplémentaires.....	8
I-4 Équilibre thermodynamique.....	9
a) État stationnaire.....	9
b) État d'équilibre thermodynamique.....	10
c) Transformation réversible.....	12
d) Différents types de transformations.....	12
I-5 Variables d'état.....	13
a) Définition et classification.....	13
b) La pression d'un fluide.....	13
c) La température.....	14
A-II – Équations d'état.....	17
II-1 Définition.....	17
II-2 Coefficients thermoélastiques.....	17
II-3 Équation d'état d'un gaz parfait.....	17
a) Définition d'un gaz parfait.....	17
b) Loi des gaz parfaits.....	18
II-4 Gaz réels.....	21
a) Développements du viriel.....	21
b) Équation de van der Waals.....	21
II-5 Équation d'état d'un liquide.....	21
II-6 Équation d'état d'un solide élastique.....	22
II-7 Équation d'état d'un diélectrique.....	24
A-III – Travail échangé entre un système et son environnement.....	25
III-1 Travail mécanique reçu par une poutre.....	25
III-2 Travail mécanique reçu par un fluide.....	26
III-3 Travail électrique reçu par un dipôle électronique passif.....	30
III-4 Polarisation d'un diélectrique.....	30
III-5 Remarque générale sur l'expression du travail.....	31
B – Premier et deuxième principes appliqués à un système fermé.	32
B-I Premier principe de la thermodynamique.....	32
I-1 Rappel sur l'énergie mécanique.....	32
I-2 Énoncé du premier principe de la thermodynamique.....	33
I-3 Calorimétrie.....	34
a) Définition des coefficients calorimétriques.....	34
b) Relations entre les coefficients calorimétriques et les coefficients thermoélastiques.....	35
c) Variation d'énergie interne d'un système simple.....	36
I-4 Application à un fluide incompressible.....	37
I-5 Application aux gaz parfaits.....	37
a) Détente de Joule et Gay-Lussac.....	37
b) Coefficients calorimétriques d'un gaz parfait.....	38

c) Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.....	39
d) Transformation polytropique réversible d'un gaz parfait.....	39
B-II Deuxième principe de la thermodynamique.....	40
II-1 Introduction.....	40
II-2 Énoncé du 2ème principe de la thermodynamique.....	40
II-3 Mécanismes de création de l'entropie.....	41
II-4 Application du 2ème principe à un cycle thermodynamique.....	43
II-5 Variation d'entropie d'un système simple.....	45
a) Cas général (fluide quelconque).	45
b) Cas d'un fluide incompressible.	46
c) Cas d'un gaz parfait.....	46
II-6 Transformation adiabatique réversible.....	47
B-III Fonctions thermodynamiques.....	48
III-1 Équation fondamentale de Gibbs.....	48
III-2 Transformations de Legendre.....	48
III-3 Application aux coefficients calorimétriques.....	49
a) Fluide quelconque.....	49
b) Retour sur les gaz parfaits.....	50
c) Liquide réel.....	50
III-4 Remarques sur les fonctions thermodynamiques.....	51
C – Changement de phase d'un corps pur.....	53
C-I Étude expérimentale du changement de phase.....	53
I-1 Mise en évidence du changement de phase.....	53
a) Définition.....	53
b) Exemples.....	53
c) Interprétation qualitative du changement de phase.....	54
I-2 Équilibre liquide-vapeur.....	55
a) Isothermes d'Andrews.....	55
b) Règle des moments.....	57
c) Pression de vapeur saturante.....	58
I-3 Autres équilibres.....	58
I-4 Règle de la variance.....	59
C-II Équation de Clapeyron.....	61
II-1 Chaleur latente de changement de phase.....	61
II-2 Équilibre entre phases.	62
II-3 Établissement de l'équation de Clapeyron.....	63
II-4 Application de l'équation de Clapeyron.....	64
a) Équilibre solide-vapeur.....	64
b) Équilibre solide-liquide.....	65
c) Équilibre liquide-vapeur.....	66
II-5 Transitions de 1ère et de 2ème espèce.....	67
D – Machines thermiques.....	69
D-I Introduction.....	69
D-II Les machines dithermes motrices.....	69
II-1 Principe général.....	69
II-2 Cycle de Carnot.....	70
II-3 Modifications du cycle de Carnot : cycles de Rankine et de Hirn.....	73
II-4 Rendement isentropique.....	76
D-III Les machines dithermes réceptrices.....	76
III-1 Coefficient de performance.....	76
III-2 Machines à air : cycle de Joule.....	77
III-3 Machines à fluide condensable.....	77

Bibliographie

Thermodynamique, fondements et applications - **José-Philippe Pérez**, éd. Dunod, Paris 2001, 584 pages.

Thermodynamique, bases et applications - **Jean-Noël Foussard** et **Edmond Julien**, éd. Dunod, Paris 2005, 238 pages.

Thermodynamique - **Michel Hulin**, **Nicole Hulin** et **Madeleine Veysié**, éd. Dunod, Paris 1994, 370 pages.

Advanced engineering thermodynamics - **Adrian Bejan**, éd. J. Wiley, New York 1997, 850 pages.

Thermodynamique et énergétique – **Lucien Borel**, éd. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne 1991, 692 pages.

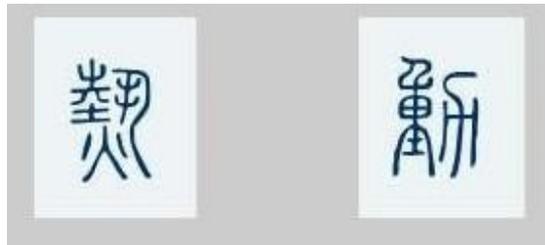
A – Systèmes thermodynamiques.

A-I – Notions fondamentales.

I-1 Définition d'un système thermodynamique.

La thermodynamique a pour objet principal l'étude des phénomènes mécaniques (travail, pression,...) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température,...), tous deux considérés du point de vue macroscopique. Elle est née au XIX^{ème} siècle de la nécessité de comprendre le fonctionnement des machines thermiques produites au début de l'ère industrielle. En raison du caractère universel des principes produits par la thermodynamique, celle-ci a par la suite dépassé le cadre strict de l'étude des machines, pour toucher tous les domaines de la physique dans lesquels la chaleur joue un rôle (électromagnétisme, optique,..), ainsi que d'autres disciplines scientifiques (chimie, biologie,...).

Remarque : le mot « thermodynamique » est écrit en chinois sur la première page de ce document, avec deux jeux de pictogrammes différents. Les pictogrammes traditionnels :



et les pictogrammes anciens :



Ces derniers, moins stylisés, sont plus faciles à interpréter. Celui de gauche, sur lequel on reconnaît une coupe pleine d'eau au-dessus d'une flamme, signifie « chaleur ». Celui de droite, représentant un lapin, signifie « mouvement ». La réunion des deux signifie « thermodynamique », ce qui est, on le voit, une application directe de la définition donnée ci-dessus.

La thermodynamique s'attache à décrire le comportement de **systèmes thermodynamiques**. Un système thermodynamique est constitué d'un très grand nombre de particules (atomes, molécules, ions,...), généralement de l'ordre du nombre d'Avogadro ($N_a=6,02.10^{23}$). Un tel système peut alors être décrit à l'échelle macroscopique par des grandeurs statistiques (volume, pression, température, concentrations,...), qui sont des valeurs moyennes rendant compte du comportement des diverses particules constituant le système. Ces grandeurs statistiques sont appelées **variables d'état**.

Remarque 1 : un cube de 1 mm de côté contenant de l'air à la température et à la pression ambiantes, contient environ 10^{16} molécules, ce qui justifie pleinement l'approche macroscopique (c'est à dire statistique).

Remarque 2 : on a inclus la température dans la liste des variables d'état. La notion de température sera définie ultérieurement de façon précise. En attendant, on l'assimilera provisoirement à la sensation de « chaud » ou de « froid » procurée par le toucher, tout en ayant conscience de l'insuffisance de cette définition.

La résolution de tout problème de thermodynamique commencera donc par la définition précise du système à étudier : il faut pouvoir définir dans ambiguïté ce qui appartient au système, et ce qui est situé en-dehors de celui-ci. Ceci nécessite de définir une **frontière**, séparant la matière (les particules) incluse dans le système, de celle située à l'extérieur. Afin qu'il n'y ait pas d'ambiguïté sur la définition du système, cette frontière doit être une surface (autrement dit, son épaisseur doit être nulle). La frontière partage l'univers en deux : le **système** d'une part, et le **milieu extérieur** (ou **environnement**) d'autre part, lequel contient toute la matière qui n'est pas dans le système.

Exemple I-1 : montgolfière.

Supposons que l'on étudie l'ascension d'une montgolfière, constituée d'un gaz emprisonné dans une enveloppe souple et étanche. Avant de commencer l'étude, il faudra impérativement préciser si le système considéré est le gaz seul, ou le gaz plus l'enveloppe. Dans le premier cas, la frontière du système est la paroi intérieure de l'enveloppe, dans le deuxième cas, c'est sa paroi extérieure. Aucune de ces deux définitions n'est vraie ou fausse en soi : leur pertinence dépendra du but poursuivi. Par contre, dire que la frontière du système est l'enveloppe n'est pas acceptable, car cela conduirait à une ambiguïté sur la définition du système : l'enveloppe (objet matériel d'épaisseur non nulle, donc elle-même collection de particules) est-elle « dehors » ou « dedans » ?

Exemple I-2 : réservoirs en communication.

La frontière d'un système ne correspond pas nécessairement à un objet matériel. Considérons le dispositif de la figure 1, constitué de deux réservoirs numérotés 1 et 2, séparés par une vanne. Initialement, la vanne est fermée, le réservoir 1 contient N moles de gaz ($1 \text{ mole} = N_a$ molécules), alors que le réservoir 2 est vide. Lorsque l'on ouvre la vanne, une partie du gaz contenu dans le réservoir 1 va le quitter pour aller dans le réservoir 2. Selon les objectifs poursuivis, on pourra définir l'un ou l'autre des deux systèmes suivants :

- Système A : le gaz contenu dans l'ensemble des deux réservoirs 1 et 2. Dans ce cas, la frontière du système est matérialisée par la paroi intérieure des deux réservoirs.
- Système B : le gaz contenu uniquement dans le réservoir 1. Dans ce cas, une fois la vanne ouverte, la séparation entre les deux réservoirs (ligne en pointillés sur la figure 1) est une vue de l'esprit : elle n'est pas matérialisée. Ce n'est pas un problème : rien ne nous empêche de distinguer par la pensée un ensemble de molécules, et d'en faire le système à étudier. Enfin, notons que si l'on fait le choix du système B, le gaz contenu dans le réservoir 2 fait partie du milieu extérieur.

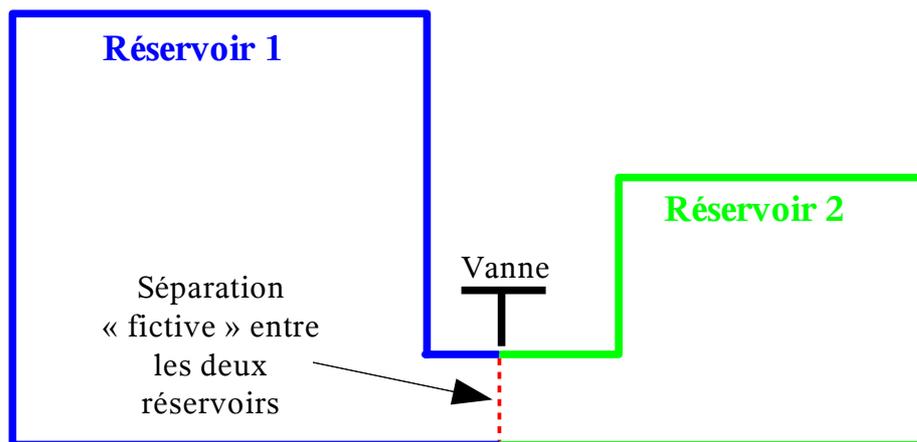


Figure I-1 : réservoirs en communication (exemple I-2)

I-2 Système fermé, système ouvert.

Un système fermé est tel qu'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur (en d'autres termes, la totalité de sa frontière est imperméable). Un système est dit ouvert si les échanges de matière avec le milieu extérieur sont autorisés (il suffit pour cela qu'au moins une partie de la frontière soit perméable).

Exemple I-3 : enceinte à volume variable.

Le système thermodynamique considéré est constitué d'un fluide emprisonné dans une chambre, dont on peut faire varier le volume grâce au déplacement d'un piston (figure I-2a). Un tel système est fermé. Par contre, si l'on pratique une ouverture dans l'enceinte, de manière à autoriser la fuite du fluide, le système est ouvert (figure I-2b).

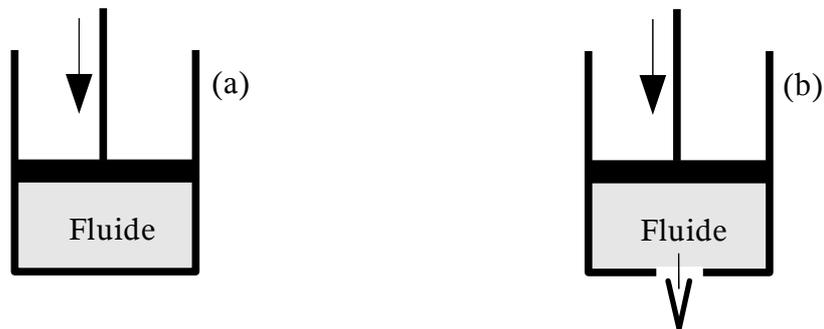


Figure I-2 : système fermé (a) et système ouvert (b) (exemple I-3)

Nous ne verrons dans le cadre de ce cours que les systèmes fermés (les systèmes ouverts seront vus en L3).

I-3 Échange d'énergie entre un système thermodynamique et son environnement.

a) Distinction entre travail et chaleur.

Un système thermodynamique peut échanger de l'énergie avec son environnement (le milieu extérieur) sous deux formes : travail ou chaleur. Commençons par définir le travail :

Le travail est un transfert d'énergie qui provient du déplacement du point d'application d'une force exercée par le milieu extérieur sur le système thermodynamique.

Ce mode de transfert est présent dans l'exemple I-2 du paragraphe précédent (enceinte à volume variable) : le piston exerce un effort sur le gaz. Or, comme la position du piston évolue, le point d'application de cet effort est déplacé. Il en résulte un échange d'énergie sous forme de travail entre le fluide présent dans l'enceinte et son environnement. Le transfert d'énergie cesse dès que l'on immobilise le piston.

On parlera de travail mécanique si les forces produisant le travail sont d'origine mécanique : forces de contact, tension, pression, etc. C'est le cas de l'exemple précédent. Par contre, les forces s'exerçant sur un système thermodynamique peuvent avoir d'autres causes : électrique (dipôle parcouru par un courant électrique, diélectrique situé entre les deux plaques d'un condensateur), ou magnétique (noyau d'un solénoïde). On parlera alors de travail électrique, ou de travail magnétique.

La chaleur est quant à elle définie de la façon suivante :

La chaleur est un transfert d'énergie qui ne découle pas du déplacement du point d'application d'une force.

Ce qui revient à dire que la chaleur est la forme de transfert d'énergie qui n'est pas du travail. Citons à titre d'exemple une casserole pleine d'eau sur un réchaud à gaz. Le système thermodynamique constitué par l'eau reçoit de l'énergie de son environnement (dont l'origine réside dans la combustion d'un gaz). Manifestement, il s'agit d'un transfert d'énergie ne mettant en jeu aucune force.

Que l'énergie soit transférée sous forme de travail ou de chaleur, elle est comptée positivement lorsque le système reçoit de l'énergie de l'extérieur, négativement dans le cas contraire (convention dite du banquier).

Interprétation microscopique.

Supposons un gaz enfermé dans une enceinte dont les parois sont immobiles. Lors des chocs des molécules de gaz contre les parois du récipient, il y a des échanges d'énergie cinétique entre les molécules constituant la paroi et les molécules de gaz. Pour fixer les idées, imaginons que la paroi solide soit plus chaude que le gaz : en moyenne, les molécules de gaz vont gagner de l'énergie lors des chocs, alors que les molécules de la paroi vont en perdre. Le transfert d'énergie par la chaleur est donc bien un transfert d'énergie mécanique mais, contrairement au transfert par le travail, ce transfert se fait de façon désordonnée, sans déplacement d'ensemble des molécules perceptible à l'échelle macroscopique.

b) Quelques définitions supplémentaires.

Frontière adiabatique, frontière diatherme.

La frontière d'un système est dite ***adiabatique*** lorsqu'elle interdit les échanges de chaleur entre le système et le milieu extérieur, ***diatherme*** lorsqu'elle laisse passer la chaleur.

La notion de paroi adiabatique est souvent un cas limite idéal qui, dans la pratique, pourra être approché par l'utilisation d'isolants thermiques (matériaux mauvais conducteurs de la chaleur, tels que laine de verre ou polystyrène expansé).

Système isolé.

Un système ***isolé*** est un système fermé qui n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur, sous quelque forme que ce soit, travail ou chaleur.

Remarque : il ne faut pas confondre cette définition avec :

- l'expression du langage courant « paroi isolée » qui veut dire « paroi thermiquement isolée ». La définition thermodynamique du terme « isolé » est beaucoup plus stricte (tous les échanges de quelque sorte que ce soit sont interdits, et pas simplement la chaleur).
- l'expression, utilisée en mécanique, « isoler un système », pour « définir un système », expression que nous n'utiliserons pas en thermodynamique, pour ne pas créer de confusion.

Système simple

Un système simple est un fluide contenant N moles d'un corps pur, homogène, occupant un volume V , pour lequel on peut négliger les effets de pesanteur, d'énergie cinétique, d'inertie, ainsi que les effets de champ électrique ou magnétique. En outre, on supposera le système suffisamment

étendu pour que l'on puisse négliger les effets de surfaces (comme la tension superficielle à la surface libre d'un liquide, par exemple). Un système simple ne pourra donc échanger de l'énergie avec l'extérieur que sous deux formes : travail mécanique ou chaleur.

Les exemples I-1 à I-3 déjà cités sont tous des systèmes simples. Voyons s'ils sont isolés ou pas.

– *Exemple I-1* : Prenons comme système l'air emprisonné dans l'enveloppe de la montgolfière. Cette dernière étant supposée étanche, nous avons affaire à un système fermé (frontière imperméable). Par contre, cette même frontière n'a aucune raison d'être adiabatique, car l'enveloppe est trop mince pour opposer une « résistance¹ » conséquente au passage de la chaleur. De plus, comme elle est souple (donc déformable), il y aura également échange de travail mécanique. Le système constitué du gaz emprisonné à l'intérieur n'est donc pas isolé pour deux raisons : il échange de la chaleur avec le milieu extérieur (frontière diatherme), et du travail mécanique (frontière mobile).

– *Exemple I-2* : Considérons tout d'abord le système A (gaz contenu dans l'ensemble des deux réservoirs). Il s'agit manifestement d'un système fermé (si les deux réservoirs sont étanches). Est-il isolé ? Pour le savoir, il faut déterminer si les échanges d'énergie avec l'extérieur sont possibles. Comme il s'agit d'un système simple, l'énergie peut être échangée sous deux formes : travail mécanique ou chaleur. Supposons que les parois soient métalliques. Leur déformation peut alors être négligée, et elles peuvent être considérées comme rigides. Le travail mécanique échangé entre le système (le gaz) et le milieu extérieur est alors nul (frontière immobile). Considérons à présent les transferts de chaleur. Les métaux étant de bons conducteurs de la chaleur, la paroi métallique laisse passer la chaleur (frontière diatherme), et le système n'est donc pas isolé. Par contre, si les réservoirs sont entourés d'un isolant thermique, les échanges de chaleur sont suffisamment faibles pour être négligés (frontière adiabatique), et le système peut donc être considéré comme isolé.

Le système B (gaz contenu dans le seul réservoir 1) étant quant à lui ouvert (transfert de matière à travers la surface fictive représentée en pointillés sur la figure I-1), cela suffit pour dire qu'il n'est pas isolé.

– *Exemple I-3* : Dans les deux cas (figures I-2a et I-2b), il y a échange de travail avec l'extérieur. Aucun de ces deux systèmes n'est donc isolé (dans le cas de la figure I-2b, le fait que le système est ouvert est une raison supplémentaire pour dire qu'il n'est pas isolé).

I-4 Équilibre thermodynamique.

a) État stationnaire.

L'état d'un système est dit **stationnaire** si toutes les grandeurs qui le caractérisent demeurent constantes au cours du temps. Dans le cas contraire (une ou plusieurs variables d'état évoluent dans le temps), le système subit une **transformation** (ou **évolution**).

Exemple I-4 : barreau cylindrique chauffé à une extrémité et refroidi à l'autre.

A l'instant initial, un barreau à la température ambiante est mis en contact à l'une de ses extrémités avec un bloc de glace, et à l'autre avec de l'eau en ébullition (figure I-3). Les surfaces qui ne sont en contact ni avec l'eau ni avec la glace sont adiabatiques. Dans un premier temps, le barreau subit une transformation : la température de l'extrémité en contact avec la glace se refroidit, celle en contact avec l'eau en ébullition s'échauffe. Si l'on attend suffisamment longtemps, sa température finira par se stabiliser, et le barreau aura atteint un régime stationnaire.

¹ La notion de « résistance thermique » sera vue ultérieurement.

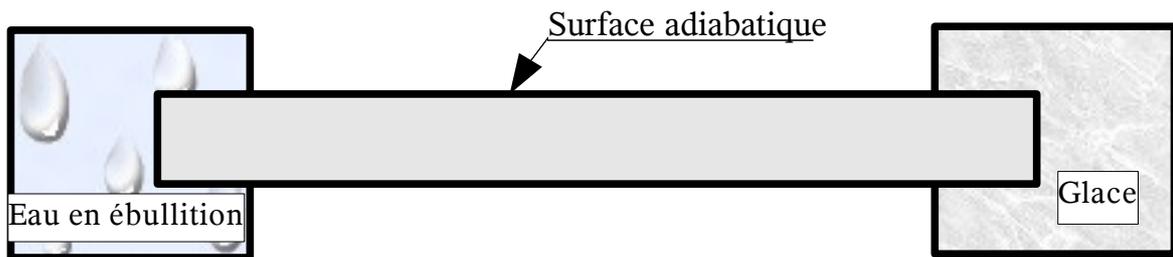


Figure I-3 : barreau cylindrique (exemple I-4).

Dans l'exemple I-3 (enceinte à volume variable), le fluide contenu dans la chambre subit une transformation car son volume varie au cours du temps. Dans l'exemple déjà cité de la casserole sur le feu, l'eau initialement froide subit une transformation, car sa température augmente jusqu'à atteindre la température d'ébullition. Par la suite, sa température reste constante. Toutefois, le système n'a toujours pas atteint un régime stationnaire, car la masse d'eau présente dans la casserole diminue au cours du temps à cause de l'évaporation.

b) État d'équilibre thermodynamique.

Un système est en **équilibre thermodynamique** si, étant isolé (absence de tout échange avec l'extérieur), son état est stationnaire.

Reprenons l'exemple I-4 du barreau cylindrique, en supposant l'état stationnaire atteint. On conçoit facilement que la température de l'extrémité du barreau en contact avec l'eau bouillante est plus élevée que celle au contact de la glace, et que la température le long du barreau décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'eau bouillante pour aller vers la glace. Le système constitué par le barreau est-il en état d'équilibre thermodynamique ? Pour le savoir, il faut déterminer si, une fois isolé, son état est stationnaire ou pas. S'agissant d'un système fermé n'échangeant pas de travail avec l'extérieur, il suffit pour l'isoler d'interdire les transferts de chaleur avec l'eau bouillante d'une part, et la glace d'autre part. Un fois cette opération réalisée, les transferts de chaleur étant interrompus aux extrémités, la température va s'uniformiser dans le barreau, et donc évoluer. Il n'y avait donc pas équilibre thermodynamique. Dans cet exemple, c'est l'équilibre thermique qui n'est pas réalisé.

Considérons à présent que le barreau n'est en contact qu'avec la glace, et que tout le reste de sa surface est adiabatique. Le barreau initialement à la température ambiante verra sa température baisser une fois mis en contact avec la glace, jusqu'à atteindre un état stationnaire, pour lequel la température du barreau est en tout point égale à celle de la glace. Si, dans la suite, on rend la totalité de sa surface adiabatique, sa température restera constante dans le temps : l'état stationnaire est ici un état d'équilibre thermodynamique.

Reprenons l'exemple I-3 du fluide dans une chambre à volume variable, en supposant que les parois de la chambre sont adiabatiques. Le seul échange d'énergie entre le système (le fluide) et l'extérieur s'effectue donc par le travail mécanique dû au déplacement du piston. Dans cet exemple, isoler le système consiste donc à immobiliser le piston, pour faire cesser l'échange d'énergie par le travail. Tant que le piston se déplace, il provoque un écoulement du fluide dans la chambre, lequel s'accompagne de variations spatiales de la pression dans le fluide. Une fois le piston immobilisé, le champ de pression va mettre un certain temps à s'uniformiser (écoulement du fluide des zones à haute pression vers les zones à basse pression). L'état du système une fois isolé n'est donc pas un état stationnaire, ce qui montre qu'il n'était pas dans un état d'équilibre thermodynamique. Ici, c'est

l'équilibre mécanique qui n'est pas réalisé. Notons que, de façon générale, un fluide réel en écoulement n'est pas dans un état d'équilibre thermodynamique.

Examinons à présent le même système, en ayant attendu très longtemps après l'immobilisation du piston. Toutes les variables d'état sont alors constantes dans le temps (état stationnaire) et le fluide n'échange plus d'énergie avec l'extérieur (parois adiabatique et piston immobile). Ici, le fluide - qui, notons-le, a cessé de s'écouler - est manifestement dans un état d'équilibre thermodynamique.

On voit dans les exemples précédents que la non réalisation de l'équilibre thermodynamique vient de ce que certaines variables d'état ne sont pas uniformes à l'intérieur du système. En effet, une fois le système isolé, il continue à évoluer, le temps que l'uniformisation se fasse. On peut faire les deux remarques suivantes :

- La non-uniformité de variables d'état est liée à un transfert d'énergie à l'intérieur même du système (chaleur dans le cas du barreau, travail mécanique dans le cas du fluide comprimé). De façon générale, un système à l'équilibre thermodynamique n'est parcouru par aucun transfert d'énergie.
- Une conséquence extrêmement importante de la non-uniformité des variables d'état est que, pour un système hors d'équilibre, certaines d'entre elles ne sont pas définies. En effet, quelle température assigner au barreau en contact avec l'eau bouillante et la glace, alors que celle-ci n'est pas la même en différents points du système ? On peut faire la même remarque sur la pression, qui n'est pas définie dans le cas du fluide comprimé, car non uniforme tant que le piston se déplace. On peut donc énoncer la règle suivante :

Les variables d'état d'un système ne sont toutes définies que s'il est à l'équilibre thermodynamique.

Équilibre thermodynamique local.

Une façon de résoudre ce problème peut consister à définir des sous-systèmes de taille très petite (en fait infinitésimale), pour lesquels l'hypothèse d'équilibre thermodynamique est localement réalisée. Imaginons qu'au lieu de considérer la totalité du barreau cylindrique, on le découpe en « rondelles » d'épaisseur dx (cf. figure I-4). On peut alors négliger les variations de température sur ce nouveau système (la tranche de matière comprise entre les abscisses x et $x+dx$), et définir ainsi une température locale. En contrepartie, le problème a gagné en complexité, car il faut à présent considérer l'évolution d'une infinité de systèmes thermodynamiques : toutes les tranches d'épaisseur infinitésimale dx constituant le barreau. Nous utiliserons cette hypothèse à la fin de ce cours, lors de l'étude de la conduction thermique.

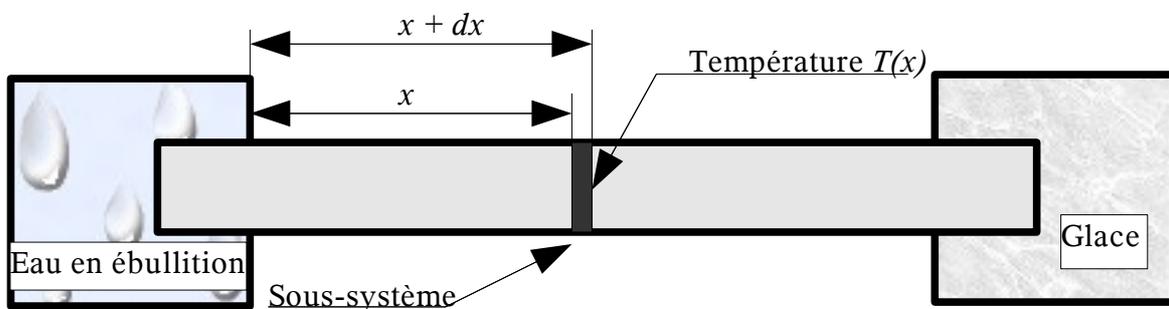


Figure I-4 : équilibre thermodynamique local.

c) Transformation réversible.

Une transformation **réversible** est constituée d'une suite d'états d'équilibre thermodynamique infiniment proches les uns des autres. Dans le cas contraire, elle est **irréversible**.

Il peut sembler paradoxal de définir une transformation comme une suite d'états d'équilibre, puisqu'un système à l'équilibre, par définition, n'évolue pas. En fait, il s'agit d'un cas limite idéal, obtenu pour une évolution infiniment lente du système. Dans le cas du fluide dans une enceinte à volume variable (exemple I-3), on obtient une transformation réversible en faisant tendre la vitesse de déplacement du piston vers zéro. En effet, dans ces conditions, l'écoulement du fluide généré dans la chambre devient négligeable, et la pression tend vers une répartition uniforme. En contrepartie, la durée nécessaire pour obtenir un déplacement fini du piston devient infinie ; c'est pourquoi, en pratique, une telle transformation est impossible à réaliser.

Toutes les transformations réelles sont donc irréversibles. Comme nous le verrons par la suite, l'intérêt des transformations réversibles réside dans le fait que, le système étant toujours à l'équilibre, les variables d'état sont définies à chaque instant au cours de la transformation. Comme ces variables ne dépendent que de l'état du système, on sera toujours libre de calculer leur variation entre deux états d'équilibre distincts en imaginant une transformation réversible entre ces deux états même si, dans la réalité, la transformation est irréversible.

Remarque : le terme « réversible » vient de ce que, la transformation étant constituée d'une suite d'états d'équilibre, il est toujours possible, parti d'un état 1 pour aller vers un état 2, de revenir en arrière à l'état 1, en suivant exactement le même chemin qu'à l'aller. Pour de telles transformations, le sens d'écoulement du temps est indifférent. Nous reviendrons sur ce point lors de l'énoncé du 2^{ème} principe de la thermodynamique.

d) Différents types de transformations.

Transformation isotherme : transformation s'effectuant à température constante.

Transformation adiabatique : transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur.

Transformation isobare : transformation s'effectuant à pression constante.

Transformation isochore : transformation s'effectuant à volume constant.

Cycle thermodynamique : transformation telle que l'état final est le même que l'état initial. De ce fait, elle peut être répétée indéfiniment.

Remarque : une transformation isotherme suppose que la température reste constante tout au long de la transformation (il ne suffit pas que la température du système à la fin de la transformation soit la même qu'au début). Pour que cette condition soit réalisée, il faut nécessairement que la température soit définie à chaque instant de la transformation. Par ailleurs, on peut faire la même remarque sur la pression dans le cas d'une transformation isobare. En conséquence, transformation isotherme ou isobare supposent implicitement une transformation réversible.

I-5 Variables d'état

a) Définition et classification

Nous avons vu en introduction que les variables d'état étaient des grandeurs statistiques permettant de caractériser un système thermodynamique, en d'autres termes de le décrire à l'échelle macroscopique. Pour qu'une grandeur puisse être considérée comme une variable d'état, il est essentiel qu'elle puisse être déterminée à un instant donné, sans que l'on ait besoin pour cela de connaître l'histoire du système. Le volume, le nombre de moles, la pression, la température peuvent être choisis comme variables d'état. Si je veux connaître la pression d'un gaz à un instant donné, il me suffit de lire sa valeur sur le cadran d'un manomètre, à l'instant précis où je souhaite obtenir l'information (je n'ai nul besoin d'informations sur ce qui s'est passé avant cet instant). A l'opposé, nous verrons que le travail ou la quantité de chaleur échangés entre le système et le milieu extérieur ne peuvent pas prétendre au statut de variables d'état, car ces grandeurs dépendent généralement du « chemin » suivi par le système dans le passé.

Les variables d'états peuvent être classées en deux catégories : les grandeurs **extensives** et les grandeurs **intensives**. Supposons qu'un système thermodynamique soit « dupliqué », ainsi que son environnement. La réunion du système initial et de sa « copie » forment alors un nouveau système, dont la taille est multipliée par deux. Certaines variables d'état, telles que la pression, la température, la concentration, resteront inchangées par rapport au système initial : ce sont des variables intensives. D'autres variables, comme le volume, le nombre de moles, la masse, la charge électrique, verront leur valeur multipliée par deux : ce sont des variables extensives. En résumé, les variables extensives sont celles qui dépendent de l'étendue du système (autrement dit de sa taille), les variables intensives celles qui n'en dépendent pas.

Notons que le rapport de deux grandeurs extensives devient indépendant de la taille du système. On peut citer à titre d'exemple la masse volumique (rapport de la masse du système sur son volume), le volume molaire (rapport du volume du système sur le nombre de moles qu'il contient), etc.

L'expérience montre que l'on ne peut pas imposer arbitrairement la valeur de toutes les variables caractérisant l'état d'un système : seul un petit nombre d'entre elles sont indépendantes. L'état d'un système simple est complètement caractérisé si l'on connaît trois variables d'état, par exemple son volume, sa température, et le nombre de moles qui le composent (variables d'états V , T et N). Toutes les autres grandeurs caractéristiques de l'état du système, comme la pression p , pourront être calculées en fonction des variables, V , T et N une fois celles-ci connues. On parle alors de **fonctions d'état**. Il est important de noter que le choix des variables d'état indépendantes n'est pas unique : on peut très bien décider de décrire le système simple par les variables V , p et N , et en déduire la température T , qui devient alors une fonction d'état.

Enfin, signalons que pour un système simple fermé, le nombre de variables indépendantes se réduit à deux (le nombre de moles contenues dans le système étant alors constant).

b) La pression d'un fluide.

La pression d'un fluide est la force par unité de surface que le fluide exerce sur une surface élémentaire (réelle ou fictive), dans la direction normale à celle-ci. La relation suivante découle directement de cette définition :

$$d\vec{F} = p \vec{n} dS$$

$d\vec{F}$ est l'élément de force qui s'exerce sur l'élément de surface dS . La normale \vec{n} est orientée du fluide vers la surface dS . La pression p est donc un scalaire, généralement positif. Dans

le cas d'un gaz, il existe une interprétation microscopique simple : la pression exercée par le gaz sur une paroi résulte du « bombardement » de cette paroi par les molécules constituant le gaz.

L'unité SI de la pression est le Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$). En pratique, on emploie parfois d'autres unités :

- l'atmosphère : $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$.
- le bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- le millibar : $1 \text{ mbar} = 1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$.
- le torr, ou millimètre de colonne de mercure : $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg} = 133,3 \text{ Pa}$ et $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$.
- le millimètre de colonne d'eau : $1 \text{ mm H}_2\text{O} = 9,81 \text{ Pa}$.

La **pression** étant une force par unité de surface, elle caractérise l'**état mécanique** du fluide. Elle est de nature intensive.

c) La température.

Principe zéro de la thermodynamique.

On n'éprouve pas la même sensation en mettant sa main juste au-dessus d'une flamme, ou bien à un mètre au-dessus. Cela montre que, dans les deux cas, le gaz au contact de la main n'est pas dans le même état thermodynamique (puisque'il ne produit pas la même sensation), et que les seules variables d'état de nature mécanique (comme la pression) sont insuffisantes pour décrire un système thermodynamique. La nécessité d'introduire une variable décrivant l'état thermique va être démontrée ci-dessous.

Supposons qu'à l'instant $t=0$, on crée un système isolé S constitué de deux sous-systèmes A et B, séparés par une paroi immobile, rigide et diatherme (A et B peuvent donc échanger de la chaleur, mais pas du travail). Supposons également qu'à l'instant initial, l'état de A soit différent de celui de B. Chacun des deux sous-systèmes va voir son état évoluer pendant un laps de temps plus ou moins long, pour tendre finalement vers un état stationnaire. L'**équilibre thermique** est alors réalisé.

Le **principe zéro** de la thermodynamique s'énonce comme suit :

Si deux systèmes thermodynamiques A et B sont chacun en équilibre thermique avec un troisième système C, alors A et B sont en équilibre thermique entre eux.

Le principe zéro de la thermodynamique est établi de façon empirique, c'est à dire qu'il est basé sur des observations expérimentales. Il montre qu'il existe nécessairement une variable d'état commune aux trois systèmes A, B et C. Par définition, on appelle cette variable d'état la **température**, laquelle possède par conséquent les propriétés suivantes (qui découlent directement du principe zéro) :

- tous les systèmes en équilibre thermique ont la même température ;
- les systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique ont des températures différentes.

La température est donc bien la variable caractérisant l'**état thermique** d'un système thermodynamique.

Échelle de température.

Le principe zéro permet donc de savoir si deux systèmes ont même température ou pas, mais pas d'attribuer une valeur à une température donnée. Pour cela, il faut définir une échelle de

température, ce que l'on se propose de faire dans ce qui suit. Considérons deux systèmes A et B, de volumes quelconques V_A et V_B , isolés du milieu extérieur, et mis en contact par une paroi rigide diatherme (figure I-5). Supposons que chaque système A et B contiennent chacun le même nombre de moles N d'un gaz quelconque (les gaz constituant les systèmes A et B pouvant être de natures différentes). Pourvu que les pressions p_A et p_B soient suffisamment faibles (en d'autres termes, si l'hypothèse de gaz parfaits est valide²), on constate expérimentalement que, à l'équilibre thermique, la relation suivante est vérifiée :

$$p_A V_A = p_B V_B$$

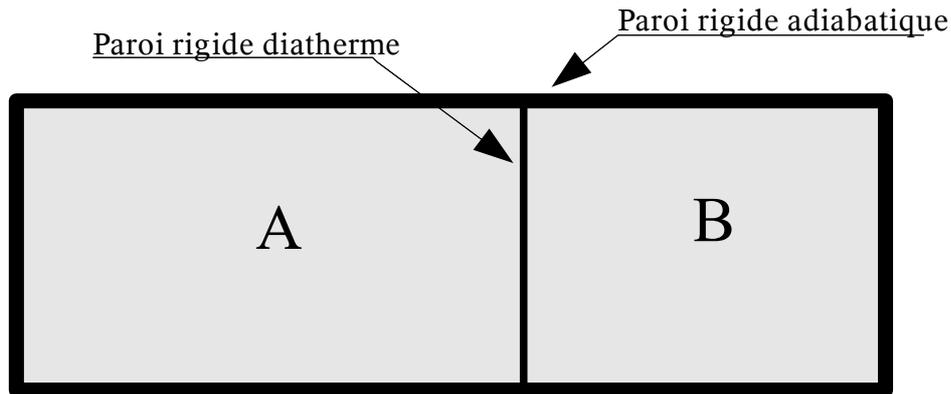


Figure I-5 : définition d'une échelle de température.

L'égalité des températures de A et de B (qui découle de l'équilibre thermique) entraînant l'égalité des produits (pV), on peut donc définir une échelle de température basée sur une relation de proportionnalité au produit (pV) d'un gaz parfait :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{pV}{p_0 V_0} \quad (\text{Eq. I-1})$$

Pour fixer la valeur de la constante de proportionnalité, il faut fixer arbitrairement un point de l'échelle. Le point triple de l'eau a alors été choisi comme référence, car il est facile à obtenir expérimentalement avec une grande précision³. On lui a attribué arbitrairement la valeur $273,16$. Cette valeur du point triple de l'eau ainsi que la relation I-1 définissent l'échelle de température absolue, en Kelvin.

L'unité du système SI pour la température est donc le Kelvin (abréviation K , et non $^{\circ}K$) ; elle est définie comme la $1/273,16$ partie de la température du point triple de l'eau. En pratique, deux autres échelles, antérieures à l'échelle absolue en Kelvin, sont encore utilisées.

- L'échelle Celsius ($^{\circ}C$), qui se déduit de l'échelle absolue par une simple translation : $\theta_c = T - 273,15$. Seule l'origine change : une variation de température de $1 K$ est égale à une variation de $1^{\circ}C$. Dans cette échelle, la température de fusion de la glace et la température d'ébullition de l'eau sont respectivement $0^{\circ}C$ et $100^{\circ}C$.
- L'échelle Fahrenheit ($^{\circ}F$): $\theta_f = \frac{9}{5}\theta_c + 32$, ou bien $\theta_f = \frac{9}{5}T - 459,67$. Dans cette

2 La notion de gaz parfait est développée au paragraphe II-3.

3 La notion de point triple d'un corps pur sera abordée au chapitre C, « Changement de phase ».

échelle, les températures $0^{\circ}F$ et $96^{\circ}F$ correspondent respectivement à la température de congélation de l'eau salée et à celle du corps humain.

En thermodynamique, l'échelle absolue en Kelvin est la seule qu'il convient d'utiliser.

Remarque 1 : la nature du gaz utilisé pour définir l'échelle absolue n'est pas fixée, ce qui lui donne un caractère universel. Il faut simplement que l'hypothèse de gaz parfait soit vérifiée.

Remarque 2 : on aurait pu fixer la valeur du point triple de l'eau à 10 , ou 1000 , ou toute autre valeur. Le choix de la valeur $273,16$ provient de la volonté de conserver un écart de température de 100 entre le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique, ce qui donne une simple translation entre l'échelle Celsius et l'échelle Kelvin (la première étant plus ancienne).

Remarque 3 : nous nous sommes limités dans tout ce qui précède à une approche macroscopique. A l'échelle microscopique, on pourrait montrer que la température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des centres de masses des particules.

A-II – Équations d'état.

II-1 Définition.

Une **équation d'état** est une relation qui relie entre elles les différentes variables d'état d'un système, à l'équilibre thermodynamique (condition nécessaire pour que les variables d'état intensives soient définies). A titre d'exemple, l'équation d'état d'une quantité déterminée de fluide (liquide ou gaz) sera de la forme $f(p, V, T) = 0$.

II-2 Coefficients thermoélastiques.

Ces coefficients permettent de caractériser le comportement des différents matériaux.

Coefficient de dilatation volumique : $\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Il représente la variation relative de volume résultant d'une variation de température. Il est homogène à l'inverse d'une température.

Coefficient relatif de pression : $\alpha_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

Il représente la variation relative de pression résultant d'une variation de température. Il est aussi homogène à l'inverse d'une température.

Coefficient de compressibilité isotherme : $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

Il représente la variation relative de volume résultant d'une variation de pression. Il est homogène à l'inverse d'une pression.

Ces trois coefficients ne sont pas indépendants. En effet, on a vu en TD la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$$

En utilisant cette relation et la définition des trois coefficients thermoélastiques, il vient :

$$\alpha_v = p \alpha_p k_T \quad (\text{Eq. II-1})$$

II-3 Équation d'état d'un gaz parfait.

a) Définition d'un gaz parfait.

L'étude expérimentale des gaz a conduit à définir le modèle du gaz parfait, très utilisé en thermodynamique. Pourvu que l'on opère à pression suffisamment faible, on observe expérimentalement les trois lois énoncées ci-dessous.

Loi de Boyle et Mariotte

A température constante, la pression p d'une masse donnée m de gaz est inversement proportionnelle à son volume V .

Ce qui revient à dire que le produit de la pression p d'un gaz par son volume V ne dépend que de la température. C'est cette loi que nous avons utilisée pour définir l'échelle de température au paragraphe I-5-c. Elle est a été énoncée en 1662 par Robert Boyle et Edme Mariotte.

Loi de Gay-Lussac

A pression constante p , le volume V occupé par une masse donnée m de gaz est proportionnel à sa température.

Cette loi a été énoncée en 1800 par Louis Joseph Gay-Lussac.

Loi d'Avogadro et Ampère

Des volumes égaux de gaz de nature différente, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment le même nombre de moles.

Cette loi a été émise comme hypothèse en 1811 par Amedeo Avogadro, et énoncée en 1814 par André-Marie Ampère.

Définition d'un gaz parfait

Par définition, un gaz parfait est un gaz qui suit exactement les lois de Boyle et Mariotte, de Gay-Lussac, et d'Avogadro et Ampère.

b) Loi des gaz parfaits.

Nous avons vu qu'un système simple fermé pouvait être complètement caractérisé par deux variables d'état indépendantes. On en déduit que, pour un gaz, il existe une relation reliant p , V et T . Pour un nombre de moles fixé, cette relation peut s'écrire, de façon très générale, sous forme différentielle :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

D'après la loi de Gay-Lussac, le volume est proportionnel à la température, à pression constante :

$$V = bT \text{ (à pression fixée)} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = b = \frac{V}{T}$$

D'après la loi de Boyle-Mariotte, le produit pV est constant à température constante :

$$pV = a \text{ (à température fixée)} \quad \Rightarrow \quad V = \frac{a}{p} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{a}{p^2} = -\frac{pV}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

On en déduit la relation suivante :

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p}$$

Après intégration, on a :

$$\ln(T) = \ln(V) + \ln(p) + C \quad \Rightarrow \quad pV = kT$$

Une conséquence des lois de d'Avogadro et Ampère et de Boyle et Mariotte est que, à température constante, le produit pV est proportionnel au nombre de moles. On en déduit que la constante d'intégration k est elle-même proportionnelle au nombre de moles. On peut donc écrire :

$$\boxed{pV = NRT} \quad (\text{Eq. II-2})$$

R est la **constante universelle des gaz parfaits** (universelle car elle ne dépend pas de la nature du gaz considéré). On trouve expérimentalement : $R=8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. On utilise souvent une version de cette loi faisant intervenir la masse m au lieu du nombre de moles N . En notant \mathcal{M} la masse molaire du gaz considéré, il vient :

$$\boxed{pV = mrT} \quad \text{avec : } r = R/\mathcal{M}$$

La constante r dépend alors de la nature du gaz : c'est la constante massique du gaz considéré.

Validité de la loi des gaz parfaits.

A l'échelle microscopique, un gaz parfait satisfait aux deux conditions suivantes :

- la taille des molécules de gaz est négligeable devant les distances qui les séparent, ce qui permet de les assimiler à des points matériels ;
- les forces d'interaction à distance entre les molécules sont négligeables (les molécules se comportent donc indépendamment les unes des autres). Ces forces d'interaction, de nature électrostatique, sont à très courte portée. Cette hypothèse sera donc valable si les distances moyennes entre molécules sont suffisamment grandes.

On déduit de ces considérations que, pour un nombre de moles de gaz N donné, le comportement d'un gaz réel pourra être approché par un gaz parfait si le volume qu'il occupe est suffisamment grand, ce qui se produira à basse pression et à température élevée (en fait, si l'on se trouve loin du point critique⁴). En pratique, le modèle du gaz parfait donne des résultats satisfaisants pour beaucoup de gaz usuels pris à la pression atmosphérique et à la température ambiante (azote, oxygène, vapeur d'eau,...).

Mélange de gaz parfaits.

Nous venons de voir que, dans un gaz parfait, chaque molécule se comportait indépendamment des autres. Cette propriété sera naturellement conservée dans un mélange de gaz parfaits. C'est pourquoi un mélange de gaz parfaits est lui même un gaz parfait. On peut alors définir une pression partielle pour chaque gaz :

Dans un mélange de n gaz parfaits, la pression partielle p_i du gaz i est la pression qu'il exercerait sur les parois du récipient, s'il était seul à occuper la totalité du volume V , à la même température T .

4 La notion de point critique sera abordée au chapitre C, « Changement de phase »

En notant N_i le nombre de moles du gaz i :

$$p_i = \frac{N_i R T}{V}$$

La pression totale du mélange est la somme des pressions partielles (loi de Dalton). En effet :

$$pV = \left(\sum_{i=1}^n N_i \right) RT = \sum_{i=1}^n (N_i RT) = \sum_{i=1}^n (p_i V) = \left(\sum_{i=1}^n p_i \right) V \Rightarrow p = \sum_{i=1}^n p_i$$

Par ailleurs, la pression partielle du gaz i est déterminée par la connaissance de sa fraction molaire $x_i = N_i / N$ et de la pression totale :

$$p_i = N_i \frac{RT}{V} = N_i \frac{p}{N} = x_i p$$

Enfin, si l'on utilise l'expression faisant intervenir la masse de gaz au lieu du nombre de moles, la masse molaire moyenne du mélange a pour expression :

$$\mathcal{M} = \frac{m}{N} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{N} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i \mathcal{M}_i}{N} = \sum_{i=1}^n (x_i \mathcal{M}_i)$$

Remarque 1 : l'air peut être assimilé à un mélange de 4/5 de moles d'azote (N_2) et de 1/5 de moles d'oxygène (O_2). Dans les conditions de température et de pression ambiante, il peut être considéré comme un gaz parfait, de masse molaire moyenne $\mathcal{M}_{air} = 0,8 \times 28 + 0,2 \times 32 \approx 29 \text{ g/mol}$.

Remarque 2 : la notion de pression partielle n'a de sens que pour un mélange de gaz parfaits. Elle n'est pas définie si cette hypothèse n'est pas satisfaite.

Remarque 3 : un mélange de gaz parfaits étant lui même un gaz parfait, on l'assimilera à un système simple bien que ce ne soit pas un corps pur, pourvu que le mélange soit homogène.

Coefficients thermoélastiques d'un gaz parfait

La loi des gaz parfaits (II-2) permet de déterminer les coefficients thermoélastiques d'un gaz parfait en fonction des ses variables d'état :

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}$$

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{pV}{pT} = \frac{1}{T}$$

D'après la relation II-1 :

$$\alpha_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \alpha_v = \frac{1}{T}$$

II-4 Gaz réels.

a) Développements du viriel.

Lorsque la température est trop basse ou la pression trop haute, il n'est plus possible d'approcher le comportement d'un gaz réel par le modèle des gaz parfaits, qui devient beaucoup trop imprécis. Une solution peut consister à développer le produit pV en puissances de $1/V$ ou de p . On obtient ainsi des relations de la forme :

$$pV = NRT \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right) \quad \text{ou} \quad pV = NRT (1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots)$$

Si l'on tronque ces développements à l'ordre zéro, on retrouve la loi des gaz parfaits.

b) Équation de van der Waals.

De nombreuses lois permettant la représentation des gaz réels ont été proposées depuis la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle. Elles ont généralement la forme suivante :

$$(p + \pi)(V - Nb) = NRT$$

Dans cette relation, π est appelée pression interne. Elle rend compte des forces d'attraction entre les molécules, qui s'ajoutent au sein du fluide aux forces de pression exercées sur une surface. Le paramètre b est le covolume, qui tient compte du fait que les molécules n'étant pas ponctuelles, elles occupent un volume fini. Il en résulte que la véritable variable de volume pour un gaz réel est $(V - Nb)$ et non V .

La plus célèbre des relations de ce type est celle de van der Waals :

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NRT$$

Les constantes a et b sont caractéristiques d'un fluide donné. L'équation de van der Waals permet de rendre compte du comportement de la plupart des gaz réels dans de larges gammes de température et de pression, au moins de façon qualitative. Beaucoup d'autres relations existent, plus précises dans tel ou tel cas particulier.

II-5 Équation d'état d'un liquide.

Les variables d'état d'un liquide étant son volume V , sa pression p et sa température T , son équation d'état peut se mettre sous la forme : $V = f(T, p)$. Sous forme différentielle, cela donne :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

En introduisant les coefficients thermoélastiques, il vient :

$$\frac{dV}{V} = \alpha_v dT - k_T dp$$

L'expérience montre que pour les liquides, les coefficients α_v et k_T varient très peu avec la température et la pression. On peut donc les supposer constants, pourvu que les variations de T et de p restent modérées. Comme par ailleurs les variations de volume d'un liquide sont très faibles, on peut faire l'approximation : $dV/V \approx dV/V_0$, V_0 étant un volume de référence constant. Compte tenu de ces remarques, on obtient par intégration :

$$V(T, p) = V_0 [1 + \alpha_v (T - T_0) - k_T (p - p_0)]$$

V_0 est le volume du liquide à la température T_0 et à la pression p_0 , choisies comme références. Pour l'eau à la pression atmosphérique et à la température ambiante (298 K), on a : $\alpha_v = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $k_T = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$.

Exemple : un réservoir de volume V , aux parois supposées indéformables, est complètement rempli d'eau. Le système constitué par l'eau est initialement à l'équilibre thermodynamique, à la pression $p_0 = 1 \text{ bar}$ et à la température $T_0 = 298 \text{ K}$. Après avoir reçu une certaine quantité de chaleur, il atteint un nouvel état d'équilibre thermodynamique, à la température $T = 398 \text{ K}$. Calculer la variation de pression dans le réservoir entre les deux états d'équilibre.

Solution : les parois du réservoir étant supposées rigides, la transformation est isochore. On a donc $V = V_0$ et l'équation d'état de l'eau donne :

$$p - p_0 = \frac{\alpha_v}{k_T} (T - T_0) \quad \text{AN : } p - p_0 = 5,8 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 0,58 \text{ bar et } p = 1,58 \text{ bar.}$$

Remarque : l'approximation d'un fluide incompressible, très utilisée en mécanique des fluides, consiste à supposer $\alpha_v = 0$ et $k_T = 0$. L'équation d'état dégénère alors en $V = V_0 = \text{constante}$.

II-6 Équation d'état d'un solide élastique.

Considérons une poutre (ou un fil), composée d'un solide élastique, et soumise à une tension F_t . Les variables d'état du système sont : sa longueur L , sa température T et sa tension F_t ($F_t > 0$ dans le cas de la traction, $F_t < 0$ dans celui de la compression). L'équation d'état se met donc sous la forme $L = f(T, F_t)$, ce qui donne sous forme différentielle :

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{F_t} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial F_t} \right)_T dF_t$$

Par analogie avec α_v , on définit un coefficient de dilatation linéique :

$$\alpha_l = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{F_t}$$

Par ailleurs, un essai de traction isotherme effectué sur un solide élastique donne la loi suivante :

$$\frac{dF_t}{S} = E \frac{dL}{L} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{ES} = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial F_t} \right)_T$$

S est la section de la poutre, E le module d'Young du matériau considéré. L'équation d'état d'un solide élastique s'écrit donc, sous forme différentielle :

$$\frac{dL}{L} = \alpha_l dT + \frac{dF_t}{ES} \quad (\text{Eq II-3})$$

Cette relation nous donne la variation d'allongement relatif correspondant à une variation infinitésimale de la tension F_t et de la température T , connaissant le coefficient de dilatation linéique α_l et le module d'Young E , caractéristiques du matériau constituant la poutre. A titre d'exemple, on a pour l'acier $\alpha_l = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $E = 2 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$. La relation II-3 ci-dessus s'intègre facilement en supposant que α_l , E et S sont des constantes :

$$L = L_0 \exp[\alpha_l(T - T_0)] \exp\left(\frac{F_t}{ES}\right)$$

L_0 est la longueur de la poutre à la température de référence T_0 , pour une tension F_t nulle.

Remarque 1 : les déformations dans les solides sont souvent très faibles (quelques pourcents). On peut alors intégrer la relation II-3 avec l'approximation $dL/L \approx dL/L_0$. On obtient alors la relation :

$$(L - L_0)/L_0 = \alpha_l(T - T_0) + \frac{F_t}{ES} \quad (\text{Eq. II-4})$$

Remarque 2 : l'approximation du solide rigide consiste à supposer $\alpha_l = 0$ et $E \rightarrow +\infty$. L'équation d'état dégénère alors en : $L = L_0 = \text{constante}$.

Remarque 3 : il existe une relation simple entre le coefficient de dilatation linéique α_l , et le coefficient de dilatation volumique α_v . Prenons un cube de matière de côté a dont la température varie de T à $(T+dT)$ entre deux états d'équilibre thermodynamique, alors que la tension reste constante. Lors de la transformation, les côtés du cube varient de da . Le coefficient de dilatation volumique s'écrit donc :

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{F_t} = \frac{1}{a^3} \frac{(a+da)^3 - a^3}{dT}$$

En développant le numérateur, et en négligeant les termes au-delà du 2^{ème} ordre, il vient :

$$\alpha_v = \frac{1}{a^3} \frac{3a^2 da}{dT} = 3 \frac{1}{a} \frac{da}{dT} = 3 \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_{F_t} \Rightarrow \boxed{\alpha_v = 3\alpha_l}$$

Exemple : une poutre cylindrique en acier, de diamètre $D=30 \text{ mm}$, est initialement dans un état d'équilibre thermodynamique caractérisé par une longueur $L_0=1 \text{ m}$, une température $T_0=300 \text{ K}$, et une tension $F_t=0$. La poutre est chauffée, jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre, pour lequel sa température est égale à $T=400 \text{ K}$. Calculer la longueur de la poutre et sa tension dans ce nouvel état, pour les deux cas suivants :

- 1- La poutre est encastrée à une extrémité, et libre à l'autre.
- 2- La poutre est encastrée à ses deux extrémités.

Solution : Dans le cas n° 1, la poutre est soumise à une tension nulle. La relation II-4 donne l'allongement relatif : $(L - L_0)/L_0 = \alpha_l(T - T_0) = 12 \cdot 10^{-4} K^{-1} = 0,12 \% \Rightarrow L = 1,0012 m$.

Dans le cas n°2, c'est l'allongement qui est nul. La même relation donne : $F_t = -\alpha_l(T - T_0)ES = -17\,000 daN$. On voit là un phénomène bien connu en construction mécanique : la déformation d'origine thermique d'un solide est généralement très faible, mais l'empêcher peut générer des efforts énormes, susceptibles de détruire un mécanisme.

II-7 Équation d'état d'un diélectrique.

Lorsqu'un matériau diélectrique est placé dans un champ électrique \vec{E} , il se polarise. La polarisation \vec{P} est définie à partir du moment dipolaire $\vec{\mu}$ d'un élément de volume dV :

$$\vec{P} = \frac{d\vec{\mu}}{dV}$$

Pour un diélectrique isotrope, l'équation d'état s'écrit :

$$\boxed{\vec{P} = \chi \vec{E}}$$

χ est la susceptibilité diélectrique du matériau étudié. On peut la supposer indépendante du champ électrostatique si celui-ci n'est pas trop intense (approximation du diélectrique linéaire). De façon générale, elle dépend de la température.

A-III – Travail échangé entre un système et son environnement.

L'objectif de ce chapitre est d'expliciter le travail échangé entre un système et son environnement, et de l'exprimer en fonction des variables d'état du système chaque fois que cela est possible.

III-1 Travail mécanique reçu par une poutre.

Travail mécanique élémentaire reçu par la poutre.

Le système thermodynamique considéré ici est la poutre représentée sur la figure III-1, d'axe (O, \vec{x}) , encastrée à l'une de ses extrémités O dans un bâti indéformable, et soumise à l'autre extrémité A à une force exercée par le milieu extérieur $\vec{F}_{ex} = F_{ex} \vec{x}$. Cette force peut être un effort de traction ($F_{ex} > 0$) ou de compression ($F_{ex} < 0$).

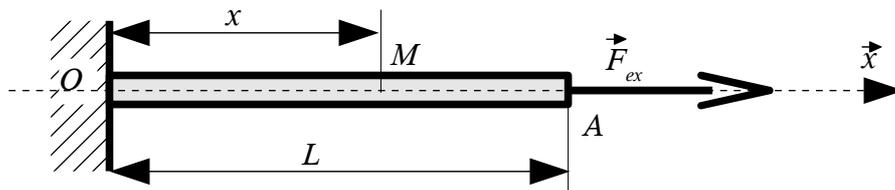


Figure III-1 : poutre encastrée dans un bâti (le cas représenté est celui de la traction).

Appelons L la longueur de la poutre et T sa température. Soit dL la variation de longueur de la poutre lors d'une transformation élémentaire. Le travail δW fourni à la poutre par le milieu extérieur au cours de cette transformation est le produit scalaire de \vec{F}_{ex} par le déplacement de son point d'application A , au cours de cette même transformation :

$$\delta W = \vec{F}_{ex} \cdot dL \vec{x} = F_{ex} dL \quad (\text{Eq. III-1})$$

δW est positif si F_{ex} et dL sont de même signe, c'est à dire lorsqu'un effort de traction s'accompagne d'un allongement, ou lorsqu'un effort de compression s'accompagne d'un raccourcissement. Compte-tenu de ce que nous avons dit au paragraphe I-3, un travail positif correspond à un gain d'énergie pour le système, au détriment de l'environnement. Pour s'en convaincre sur ce cas précis, il suffit de raisonner par analogie avec un ressort : traction/allongement ou compression/raccourcissement conduisent en effet à stocker de l'énergie dans un ressort. δW est négatif si F_{ex} et dL sont de signes contraires (effort de traction s'accompagnant d'un raccourcissement, effort de compression d'un allongement). Dans l'analogie avec le ressort, nous sommes dans le cas où celui-ci restitue à l'environnement l'énergie qu'il avait stocké, et le travail est donc bien négatif.

Équilibre mécanique.

Soit M le point de la poutre situé à une abscisse x quelconque. Le système initial peut-être scindé en deux sous-systèmes : le tronçon OM et le tronçon MA . On définit la tension $\vec{F}_t = F_t(x) \vec{x}$ dans la poutre à l'abscisse x comme l'effort exercé par le tronçon MA sur le tronçon OM . Si l'on suppose que l'équilibre mécanique est réalisé, la somme des forces appliquées au tronçon MA est nulle, et il vient :

$$-\vec{F}_t + \vec{F}_{ex} = \vec{0} \quad \Rightarrow \quad F_t(x) = F_{ex}$$

Le choix de l'abscisse x étant arbitraire, la tension dans la poutre est une constante, notée F_t , et l'on a :

$$\boxed{F_t = F_{ex}} \quad (\text{Eq. III-2})$$

La tension F_t est la variable d'état intensive qui permet de décrire l'état mécanique de la poutre. Il est important de noter que, pour la définir, nous avons dû supposer que l'équilibre mécanique était réalisé.

Remarque : Dans ce cas simple, on peut démontrer de façon formelle que la variable d'état intensive F_t n'est pas définie si le système est hors d'équilibre. Considérons un nouveau sous-système, constitué d'un élément de poutre de longueur dx , de masse dm , situé au point M à l'abscisse x , ayant une accélération $\vec{y} = \gamma(M)\vec{x}$. Le théorème de la résultante dynamique appliqué à ce système nous donne :

$$F_t(x+dx) - F_t(x) = \gamma(M) dm \quad \Rightarrow \quad dF_t(x) = \gamma(M) dm$$

1^{er} cas : le système est à l'équilibre mécanique. Dans ce cas, l'accélération est nulle en tout point, et on retrouve bien : $dF_t(x) = 0 \Rightarrow F_t(x) = \text{constante}$.

2^{ème} cas : le système est hors d'équilibre. L'accélération n'est plus nulle, $dF_t(x) \neq 0$, et la tension dépend alors de l'abscisse x . Dans ces conditions, on ne peut plus attribuer une valeur unique à F_t : il n'est donc plus possible de définir une tension pour la poutre.

Expression du travail élémentaire reçu au cours d'une suite d'états d'équilibre mécanique.

Supposons à présent que, lors d'une transformation élémentaire, la poutre évolue entre deux états d'équilibre mécanique infiniment voisins, ce qui se produira si l'évolution du système est infiniment lente, de façon à ce que l'accélération des différents éléments constituant la poutre soit toujours nulle. La tension F_t est alors définie pendant la totalité de la transformation, et les relations III-1 et III-2 nous permettent d'exprimer le travail δW échangé avec l'extérieur à partir des seules variables d'état du système, la tension F_t et la longueur L :

$$\boxed{\delta W = F_t dL} \quad (\text{Eq. III-3})$$

Il est très important de noter qu'il n'a été possible d'exprimer le travail mécanique reçu par la poutre à partir des variables d'état de celle-ci, qu'en supposant l'équilibre mécanique réalisé en permanence. Si tel n'est pas le cas, il faut se contenter de l'expression III-1 pour calculer δW , laquelle fait intervenir l'effort extérieur \vec{F}_{ex} , qui lui est toujours défini.

III-2 Travail mécanique reçu par un fluide.

Expression générale du travail élémentaire reçu par un fluide

Considérons le système thermodynamique constitué du fluide emprisonné dans une enceinte dont le volume peut être modifié à l'aide d'un piston, lequel peut se déplacer selon un axe (O, \vec{x}) (cf. figure III-2). On souhaite déterminer l'expression du travail δW fourni au fluide lors d'une transformation élémentaire au cours de laquelle le piston s'est déplacé d'une longueur dx . Soit $\vec{F}_{p \rightarrow f}$ la force exercée par le piston sur le fluide, et $F_{x,p \rightarrow f}$ sa projection sur l'axe (O, \vec{x}) . Le travail δW fourni au fluide est donné par le produit scalaire de la force exercée sur la frontière du système, par le déplacement de celle-ci :

$$\delta W = \vec{F}_{p \rightarrow f} dx \vec{x} = F_{x, p \rightarrow f} dx = -\frac{F_{x, p \rightarrow f}}{S} \cdot dV \quad \text{avec} \quad dV = -S dx$$

S est la surface du piston, et dV la variation de volume de la chambre pendant l'intervalle de temps dt . On définit la pression extérieure de la façon suivante : $p_{ex} = \frac{F_{x, p \rightarrow f}}{S}$, on obtient :

$$\boxed{\delta W = -p_{ex} dV} \quad (\text{Eq. III-4})$$

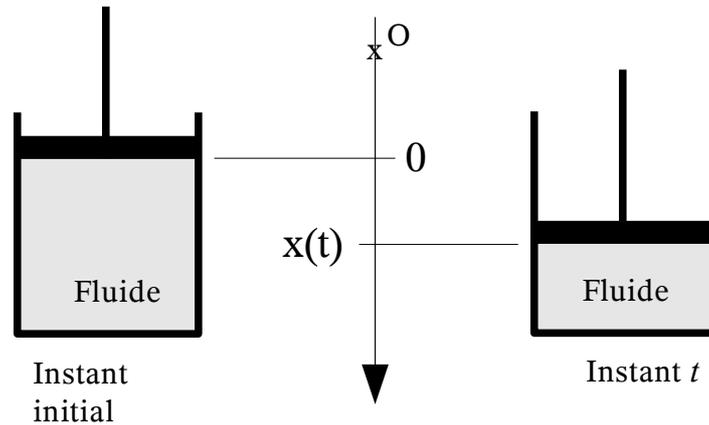


Figure III-2 : fluide contenu dans une enceinte de volume variable.

Remarque : la pression extérieure p_{ex} peut être déterminée en appliquant le théorème de la résultante dynamique au piston. Effectuons l'inventaire des actions mécaniques qui s'exercent sur le piston :

- la force exercée sur le piston par le fluide situé dans l'enceinte : $\vec{F}_{f \rightarrow p} = -\vec{F}_{p \rightarrow f}$
- le poids du piston $\vec{P} = m \vec{g}$
- la force de pression ambiante, en supposant que l'ensemble du dispositif baigne dans un fluide à la pression p_0 (par exemple de l'air à la pression $p_0 = 1 \text{ atm}$) $\vec{F}_{amb \rightarrow p} = p_0 S \vec{x}$
- une force ponctuelle $\vec{F}_{ponc.}$, exercée par un dispositif quelconque (par exemple un mécanisme de type bielle-manivelle actionné par un moteur).
- la résultante des forces de frottements entre l'enceinte et le piston, notée $\vec{F}_{frot.}$.

En notant $\vec{y} = y \vec{x}$ l'accélération du centre d'inertie du piston, et m sa masse, le théorème de la résultante dynamique appliqué au piston s'écrit :

$$-\vec{F}_{p \rightarrow f} + m \vec{g} + p_0 S \vec{x} + \vec{F}_{ponc.} + \vec{F}_{frot.} = m \vec{y}$$

En effectuant le produit scalaire des deux membres par le vecteur \vec{x} , il vient :

$$\boxed{p_{ex} = (mg + p_0 S + F_{x, ponc.} + F_{x, frot.} - m y) / S}$$

Dans le cas où l'on peut négliger la masse du piston ainsi que les forces de frottement, la relation précédente se simplifie en :

$$\boxed{p_{ex} = p_0 + \frac{F_{x, ponc.}}{S}}$$

Expression du travail échangé au cours d'une suite d'états d'équilibre mécanique.

La pression p du fluide (à ne pas confondre, dans le cas général, avec la pression p_{ex} exercée sur la frontière du système par le milieu extérieur) n'est définie que si le système thermodynamique constitué par le fluide est à l'équilibre mécanique. Dans ce cas, et si l'on néglige l'effet de champs extérieurs tels que la pesanteur, l'équilibre mécanique impose $p=p_{ex}$. Imaginons à présent que l'évolution du système se fasse entre deux états d'équilibre mécanique infiniment proches, la pression p du fluide est alors définie pendant la totalité de la transformation, et l'égalité $p=p_{ex}$ demeure toujours vraie. Dans ce cas, le travail fourni au fluide peut alors s'exprimer en fonction de la variable d'état p :

$$\boxed{\delta W = -p dV} \quad (\text{Eq. III-5})$$

La pression étant positive, le fluide reçoit un travail s'il est comprimé (réduction du volume), il en cède à l'environnement s'il est dilaté (augmentation du volume).

Il est important de se rappeler que si l'hypothèse d'équilibre mécanique n'est pas réalisée, la pression p n'est pas définie, et il faut alors se contenter de l'équation III-4 pour calculer le travail δW .

La relation III-5 est en fait très générale : elle reste valable dans le cas d'une géométrie quelconque (cf. figure III-3). Il suffit pour s'en convaincre de découper la frontière du système en éléments de surfaces dS . Soit M un point de la frontière, situé au centre de l'élément de surface dS , et \vec{n} la normale à la frontière au point M , orientée vers l'extérieur du système. On note \vec{MM}' le vecteur déplacement du point M lors d'une transformation élémentaire. Il vient :

$$\delta W = - \iint_S p dS \vec{n} \cdot \vec{MM}' = -p \iint_S dS \|\vec{MM}'\| \cos(\theta)$$

Dans cette relation, θ est l'angle formé par la normale à la surface \vec{n} et le vecteur déplacement. Ce déplacement de la surface a donc engendré une variation de volume dV du système :

$$dV = \iint_S dS \|\vec{MM}'\| \cos(\theta) \quad \text{et on a donc toujours : } \boxed{\delta W = -p dV}$$

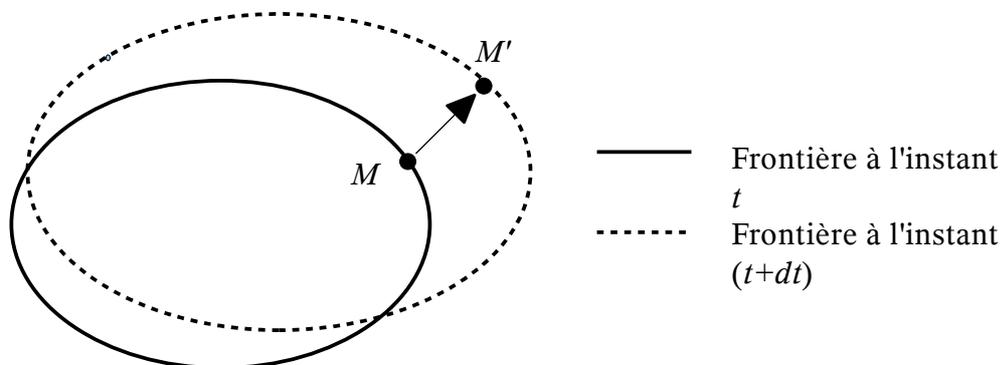


Figure III-3 : frontière de géométrie quelconque.

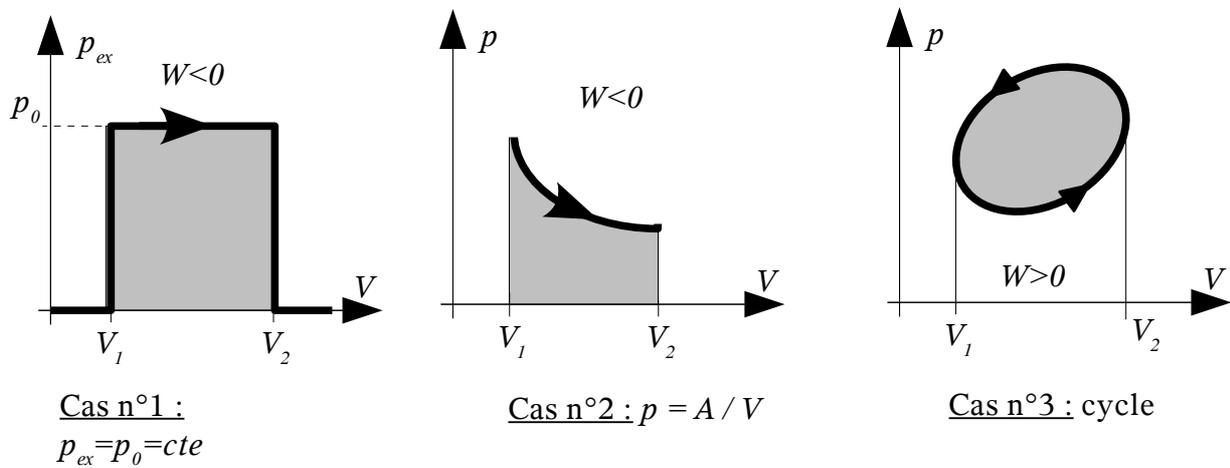


Figure III-4 : évolution de l'état d'un fluide sur le diagramme de Clapeyron.

III-3 Travail électrique reçu par un dipôle électronique passif.

Par définition, la différence de potentiel électrique entre deux points est le travail correspondant au déplacement d'une charge électrique unité entre ces deux points. On montre en électricité que le travail électrique fourni à un dipôle passif soumis à une différence de potentiel U_{AB} , et parcouru par un courant électrique I_{AB} s'écrit :

$$\delta W = U_{AB} I_{AB} dt = U_{AB} dq$$

Dans cette relation, dq est la charge électrique traversant le dipôle pendant le temps dt (il s'agit donc d'un système ouvert).

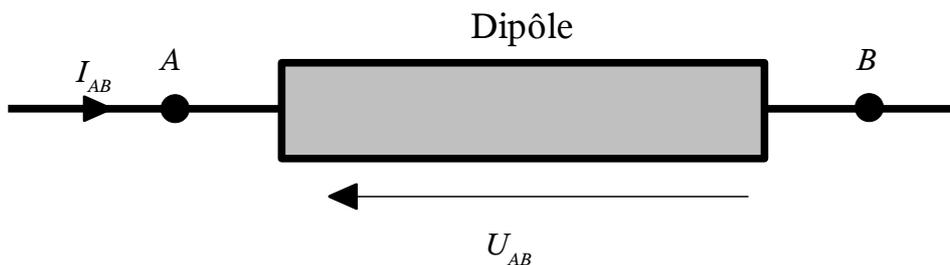


Figure III-5 : dipôle électronique.

III-4 Polarisation d'un diélectrique.

Reprenons le cas d'un matériau diélectrique placé dans un champ électrique, vu au paragraphe II-7. Lorsque la polarisation d'un élément de volume est modifiée, il reçoit, au cours de l'intervalle de temps dt , le travail électrique :

$$\delta^2 W = \vec{E} d\vec{P} dV$$

Le travail fourni à l'ensemble du diélectrique s'obtient par intégration sur le volume :

$$\delta W = \int_V \vec{E} d\vec{P} dV$$

Si le champ électrostatique est uniforme, il vient :

$$\delta W = \vec{E} d\vec{\mu}'$$

Avec $\vec{\mu}'$, moment dipolaire total du diélectrique : $\vec{\mu}' = \int_V \vec{P} dV$

III-5 Remarque générale sur l'expression du travail.

Récapitulons l'expression obtenue pour le travail, dans les différents cas cités déjà cités.

Poutre :	$\delta W = F_l dL$	(III-6a)
Fluide :	$\delta W = -p dV$	(III-6b)
Dipôle électrique :	$\delta W = U_{AB} dq$	(III-6d)
Milieu diélectrique :	$\delta W = \vec{E} d\vec{\mu}'$	(III-6e)

On voit que dans tous les cas, le travail échangé s'exprime comme le produit d'une variable d'état intensive (tension, pression, potentiel électrique, champ électrostatique) par la variation d'une variable d'état extensive (longueur, volume, charge électrique, moment dipolaire total). Ce résultat est très général, et s'applique aussi bien à l'échange d'énergie par le travail (quelle que soit la nature de la force qui en est la cause), qu'à l'échange d'énergie par la chaleur. En effet, nous avons déjà vu que la variable d'état intensive associée à la chaleur était la température. Nous verrons ultérieurement, lors de l'étude du 2^{ème} principe de la thermodynamique, que la variable extensive qui lui est associée est l'entropie.

Par ailleurs, on peut déduire des relations III-6 ci-dessus que le travail δW échangé aux cours d'une transformation réversible élémentaire n'est pas une différentielle totale exacte. En effet, si l'on a choisi les variables X et Y pour décrire l'état d'un système, et si X et Y ont varié respectivement de dX et dY au cours de la transformation, on a nécessairement la relation générale :

$$\delta W = A(X, Y) dX + B(X, Y) dY$$

Or, toutes les relations III-6 ci-dessus peuvent se mettre sous la forme : $\delta W = Y dX$. Par identification, il vient :

$$A(X, Y) = Y \quad \text{et} \quad B(X, Y) = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_X = 1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_Y = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_X \neq \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_Y$$

Les conditions de Schwarz n'étant pas vérifiées, il n'existe pas de fonction $W(X, Y)$ donnant le travail en fonction des variables d'état X et Y , ce qui revient à dire que le travail n'est pas une fonction d'état. La conséquence très importante est que l'intégrale suivante, qui donne le travail échangé lors d'une transformation réversible allant d'un état initial 1 à un état final 2 :

$$W = \int_C \delta W = \int_C X dY$$

ne dépend pas uniquement de l'état 1 et de l'état 2, mais aussi du chemin suivi entre ces deux états (noté C ci-dessus), c'est à dire du type de transformation subie par le système (ce dont on peut se convaincre facilement par la représentation graphique de différentes transformations sur le diagramme de Clapeyron, du type de celles de la figure III-4).

Remarque : conformément à la convention généralement adoptée en thermodynamique, on réserve le symbole d aux différentielles totales exactes, donc aux variables d'état et aux fonctions d'état (dT, dp, dV, \dots). Pour les formes différentielles qui ne dérivent pas d'une fonction, on utilise la notation δ (δW). Dans le même ordre d'idée, lors d'une transformation non élémentaire, on réserve le symbole Δ aux variations de variables d'état ou de fonctions d'état ($\Delta T, \Delta p, \Delta V$, alors que le travail est noté W , et non ΔW).

B – Premier et deuxième principes appliqués à un système fermé.

B-I Premier principe de la thermodynamique.

I-1 Rappel sur l'énergie mécanique.

Le théorème de l'énergie cinétique se démontre à partir du principe fondamental de la dynamique. Son énoncé est le suivant :

$$dE_c = \delta W_i + \delta W_e$$

La variation de l'énergie cinétique E_c d'un système au cours d'un intervalle de temps élémentaire dt est égale à la somme des travaux des actions mécaniques intérieures (δW_i) et extérieures (δW_e). En remarquant que certaines actions mécaniques dérivent d'un potentiel et d'autres pas, on peut récrire la relation ci-dessus en introduisant l'**énergie mécanique** E_m , somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du système :

$$\boxed{dE_m = \delta W_i^{np} + \delta W_e^{np}} \quad (\text{Eq.I-1}) \quad \text{avec} \quad E_m = E_c + Ep_i + Ep_e = E_c + E_p$$

Ep_i : énergie potentielle associée aux actions mécaniques intérieures.

Ep_e : énergie potentielle associée aux actions mécaniques extérieures.

Ep : énergie potentielle totale ($E_p = Ep_i + Ep_e$).

δW_i^{np} : travaux des actions mécaniques intérieures ne dérivant pas d'un potentiel.

δW_e^{np} : travaux des actions mécaniques extérieures ne dérivant pas d'un potentiel.

La relation I-1 montre que l'énergie mécanique n'est pas une grandeur conservative : en général, la variation d'énergie mécanique d'un système n'est pas égale au travail échangé avec le milieu extérieur, comme on peut le constater sur l'exemple suivant.

Exemple I-1 : chute d'une bille dans un fluide visqueux.

Une bille de masse m est située dans une cuve remplie d'un fluide. La bille est à la hauteur h par rapport au fond de la cuve. La bille et le fluide forment un système thermodynamique isolé (la cuve est étanche, ses parois sont rigides et adiabatiques). On suppose dans tout ce qui suit que la masse volumique de la bille est très supérieure à celle du fluide (on négligera donc l'effet de la poussée d'Archimède, ainsi que les variations d'énergie potentielle dues au déplacement du fluide). Avant le début de l'expérience, la bille et le fluide sont immobiles, et le système est à l'équilibre thermodynamique. A l'instant $t=0$, on lâche la bille, qui tombe au fond de la cuve. Après un certain temps, le fluide et la bille finissent par s'immobiliser, et le système atteint un nouvel état d'équilibre (cf. figure I-1).

La variation d'énergie mécanique du système entre les deux états initial et final se réduit à la variation de l'énergie potentielle de pesanteur de la bille :

$$\Delta E_m = -mgh$$

Le système a perdu de l'énergie mécanique, alors qu'il n'a rien échangé avec l'extérieur. L'énergie mécanique n'est donc pas conservative. La relation I-1 nous dit que la variation d'énergie mécanique est due au travail des forces de frottement internes au système (puisque $W_e^{np}=0$) :

$$\Delta E_m = W_i^{np} \quad (\text{Eq. I-2})$$

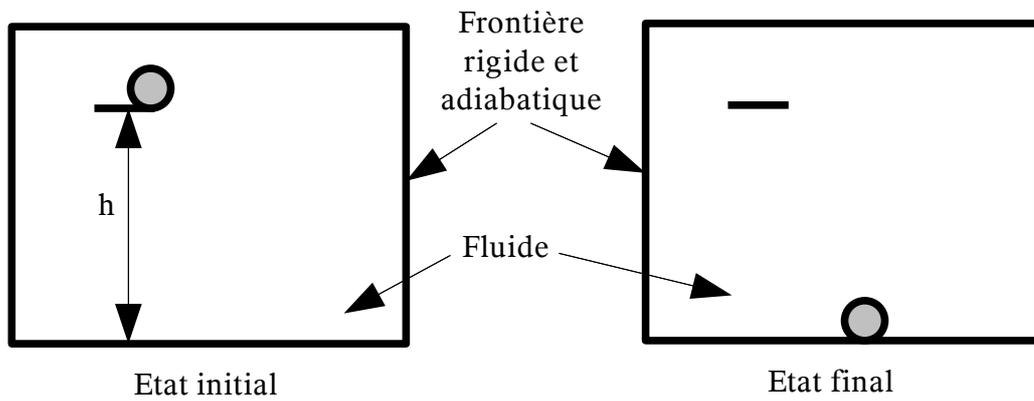


Figure I-1 : chute d'une bille dans un fluide.

Historiquement, le premier principe de la thermodynamique, qui va être énoncé au paragraphe suivant, provient d'une volonté de construire une grandeur reflétant l'énergie du système, qui soit conservative.

I-2 Énoncé du premier principe de la thermodynamique.

Le premier principe de la thermodynamique postule qu'il existe une fonction des variables d'état extensive, appelée **énergie totale**, qui est conservative : sa variation est égale à l'énergie reçue par le système du milieu extérieur, sous forme de travail et de chaleur.

$$dE_{tot} = \delta W_e^{np} + \delta Q \quad (\text{Eq.I-3})$$

L'énergie totale peut se décomposer en somme de l'énergie mécanique E_m (déjà définie au paragraphe précédent) et de l'**énergie interne** U :

$$E_{tot} = E_m + U$$

L'énergie mécanique est l'énergie stockée dans le système à l'échelle macroscopique, sous forme d'énergie cinétique (résultant d'un mouvement d'ensemble des particules) et d'énergie potentielle (pesanteur, ressort, ...). Par définition, l'énergie interne est la différence entre l'énergie totale du système et l'énergie perceptible à l'échelle macroscopique : elle représente l'énergie stockée à l'échelle microscopique (énergie cinétique due aux mouvements désordonnés des particules constituant le système, et énergie potentielle d'interaction entre ces particules).

Remarque 1 : il ressort de l'équation I-3 que la chaleur, comme le travail, n'est pas une fonction d'état.

Remarque 2 : par contre, l'énergie totale et l'énergie mécanique étant des fonctions d'état, l'énergie interne est aussi une fonction d'état. On notera donc dE_{tot} une variation élémentaire d'énergie totale et dU une variation élémentaire d'énergie interne. Pour la même raison, on utilisera les notations suivantes pour une transformation entre deux états d'équilibre quelconques :

$$\Delta E_{tot} = W_e^{np} + Q \quad \text{avec} \quad \Delta E_{tot} = \Delta E_m + \Delta U$$

Remarque 3 : l'énergie interne, comme l'énergie potentielle, est définie à une constante additive près, ce qui ne pose pas de problème, car nous serons amenés à calculer des variations d'énergie interne au cours des transformations étudiées.

Remarque 4 : seul le travail δW_e^{np} , dû aux actions mécaniques extérieures ne dérivant pas d'un potentiel, provoque un transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Dans la suite, on le notera simplement δW pour alléger la notation (cette notation a déjà été utilisée implicitement dans tout le chapitre A).

Application du 1^{er} principe à un système simple.

Compte-tenu de la définition donnée au paragraphe I-3b, l'énergie totale d'un système simple se réduit à son énergie interne, et l'on a donc :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Par ailleurs, on rappelle que dans le cas d'un système simple, δW se réduit au seul travail mécanique.

Application à un cycle thermodynamique.

Un cycle est une transformation telle que l'état final du système est égal à son état initial. L'énergie totale étant une fonction d'état, sa variation au cours d'un cycle est donc nulle. On a donc, sur un cycle :

$$W + Q = 0$$

Application à un système mécanique.

En soustrayant membre à membre le premier principe de la thermodynamique (Eq. I-3) du théorème de l'énergie mécanique (Eq. I-1), il vient :

$$\delta W_i^{np} = \delta Q - dU \quad (\text{Eq I-4})$$

Le travail des actions mécaniques intérieures ne dérivant pas d'un potentiel contribue donc à faire varier l'énergie interne du système, ou à échanger de la chaleur avec l'extérieur.

Reprenons l'exemple I-1 (chute d'une bille dans un fluide) : le système constitué du fluide et de la bille étant isolé, on a :

$$W = 0 \text{ et } Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta E_{tot} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = -\Delta E_m \quad \Rightarrow \quad \Delta U = +mgh$$

Après la chute de la bille, l'énergie mécanique du système a été convertie en énergie interne. Cette conversion s'est faite par l'intermédiaire des forces de frottement internes au système (cf. relations I-2 et I-4). Par ailleurs, l'énergie totale est restée constante, alors que le transfert d'énergie avec l'extérieur est nul. L'énergie totale est donc bien une grandeur conservative.

I-3 Calorimétrie.

a) Définition des coefficients calorimétriques.

La calorimétrie est la mesure des quantités de chaleur. Soit un système simple fermé ; si, au cours d'une transformation réversible élémentaire α , le système reçoit une quantité de chaleur δQ_{rev} alors que sa température varie de dT , on appelle capacité calorifique du système dans la

transformation α la grandeur C_α telle que :

$$\delta Q_{rev} = C_\alpha dT$$

On voit d'après cette relation que C_α est une grandeur extensive, qui s'exprime en J/K. Si le système considéré comporte 1 mole, on parlera de capacité calorifique molaire (unité : $J.K^{-1}.mol^{-1}$) et on la notera \bar{C}_α . Si sa masse est de 1 kg, on aura une capacité calorifique massique ($J.K^{-1}.kg^{-1}$) notée c_α .

Il est important de comprendre que, comme δQ_{rev} n'est pas une fonction d'état, C_α dépend aussi bien du système étudié que de la nature de la transformation qu'il subit. On peut ainsi définir une capacité calorifique à volume constant C_v , correspondant à une transformation isochore, ainsi qu'une capacité calorifique à pression constante C_p , correspondant à une transformation isobare. Dans le cas général, $C_v \neq C_p$.

Nous avons vu au chapitre A que l'état d'un système simple fermé pouvait être décrit par deux variables indépendantes. Si l'on choisit la température et le volume, la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur peut s'exprimer, de façon très générale, par la forme différentielle suivante :

$$\delta Q_{rev} = C_v dT + l_v dV \quad (\text{Eq. I-5})$$

Si l'on choisit la température et la pression comme variables indépendantes, on aura alors :

$$\delta Q_{rev} = C_p dT + l_p dp \quad (\text{Eq. I-6})$$

Les deux expressions ci-dessus représentent la même quantité de chaleur, reçu par le même système lors de la même transformation. Seul le choix des variables d'états indépendantes est différent. Pour une transformation isotherme, elles se réduisent à :

$$\delta Q_{rev} = l_v dV \quad \text{et} \quad \delta Q_{rev} = l_p dp \quad (\text{Eq. I-7})$$

Remarque : insistons bien sur le fait que les relations I-5 à I-7 ne sont valables que pour une transformation réversible, condition sans laquelle les variables d'état intensives T et p ne seraient pas définies.

b) Relations entre les coefficients calorimétriques et les coefficients thermoélastiques.

Des deux relations I-7 valables pour une transformation isotherme, on tire :

$$\frac{l_p}{l_v} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V k_T \quad (\text{Eq. I-8})$$

A partir des relations I-5 et I-6, on tire la relation suivante en supposant une transformation isobare :

$$C_p - C_v = l_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha_v V l_v \quad (\text{Eq. I-9})$$

A partir de ces mêmes relations, mais pour une transformation isochore, on obtient :

$$C_p - C_v = -l_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -\alpha_p p l_p \quad (\text{Eq. I-10})$$

Seules deux de ces trois relations sont indépendantes : en faisant le rapport de la deuxième sur la troisième, on obtient la première après avoir utilisé la relation II-1 du chapitre A, qui relie les coefficients thermoélastiques entre eux. A ce stade, une fois les coefficients thermoélastiques connus, il suffit donc de connaître deux coefficients calorimétriques pour que les quatre soient déterminés. En réalité, nous verrons dans le chapitre sur le 2^{ème} principe (paragraphe B-III-3) qu'il est possible d'obtenir une troisième relation.

c) Variation d'énergie interne d'un système simple.

Le but de ce paragraphe est de chercher à exprimer l'énergie interne d'un système simple (donc d'un fluide) en fonction des variables d'état que l'on est capable de mesurer lors d'une expérience, qui sont la température le volume et la pression. On a vu que, pour un système simple, le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

En supposant une transformation réversible, il vient :

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = C_v dT + (l_v - p) dV$$

On a dû supposer une transformation réversible pour obtenir cette relation. On pourrait penser qu'il s'agit là d'une condition restrictive. En réalité, il n'en est rien : l'énergie interne étant une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non du chemin suivi. Il est donc toujours possible d'imaginer une transformation réversible entre ces deux états, même si la transformation réelle ne l'est pas, ceci sans changer le résultat du calcul.

Par ailleurs, dU est une différentielle totale exacte, et l'on peut écrire :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad l_v = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Si l'on adopte à présent une description de l'état du système basée sur T et p , on a :

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = C_p dT + l_p dp - p dV$$

Afin de se ramener à deux variables indépendantes, on introduit une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie H :

$$H = U + pV$$

On a alors :

$$dH = C_p dT + (l_p + V) dp$$

$$\text{On en déduit : } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad l_p = -V + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

L'enthalpie est mieux adaptée que l'énergie interne au traitement de problèmes dans lesquels l'état du système est décrit à partir de T et p .

I-4 Application à un fluide incompressible.

On a vu que dans certains cas, on pouvait négliger les variations de volume d'un liquide, et supposer $\alpha_v = 0$ et $k_t = 0$. Lors d'une transformation réversible, un tel liquide n'échange pas de travail mécanique avec l'extérieur, puisque $dV=0$. On déduit sans difficulté de ce qui précède :

$$dU = C dT \quad \text{avec } C = C_v = C_p$$

$$dH = C dT + V dp$$

Remarque : ces relations sont aussi valables pour un solide rigide, pour les mêmes raisons.

Revenons une fois de plus sur l'exemple I-1. En supposant que le fluide contenu dans l'enceinte est un liquide incompressible de capacité calorifique C_1 , et la bille un solide rigide de capacité calorifique C_2 , on obtient :

$$\Delta U = mgh \quad \text{et} \quad \Delta U = (C_1 + C_2) \Delta T \quad \Rightarrow$$

$$\Delta T = \frac{mgh}{(C_1 + C_2)} > 0$$

La chute de la bille a contribué à augmenter la température du système constitué du liquide et de la bille de la valeur ΔT .

I-5 Application aux gaz parfaits.

a) Détente de Joule et Gay-Lussac.

On reprend le dispositif qui a déjà fait l'objet de l'exemple I-2 du chapitre A. Deux réservoirs sont mis en communication, alors que l'un contient un gaz, et que l'autre est initialement vide. On suppose que les deux réservoirs sont entourés d'un isolant thermique. A l'issue d'une transformation irréversible, on atteint un nouvel état d'équilibre thermodynamique pour lequel la pression et la température sont les mêmes dans les deux compartiments.

Le système étudié est constitué de la totalité du gaz contenu dans les deux réservoirs. Dans un premier temps, le gaz initialement contenu dans le premier réservoir se répand dans le vide, et la pression extérieure exercée sur sa frontière est nulle ($p_{ex}=0$). Dans un deuxième temps, la frontière du système se confond avec les parois intérieures des réservoirs, lesquelles sont supposées indéformables. En conséquence, aucun travail n'est jamais échangé avec l'extérieur ($W=0$). Comme par ailleurs, les parois peuvent être supposées adiabatiques, il n'y a pas d'échange de chaleur non plus ($Q=0$). En ajoutant qu'il n'y a pas de variation d'énergie mécanique entre l'état initial et l'état final, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\Delta U = U_{fin} - U_{init} = 0$$

Or, on constate expérimentalement que, si le système est constitué d'un gaz parfait, la température finale est égale à la température initiale, alors que la pression et le volume du gaz ont changé. On en déduit que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend ni de son volume, ni de sa pression, ce qui se traduit par les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

En conclusion, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

b) Coefficients calorimétriques d'un gaz parfait.

D'après les constatations expérimentales du paragraphe précédent et les relations du paragraphes I-3c, il vient :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = l_v - p = 0 \Rightarrow \boxed{l_v = p} \quad \text{et} \quad \boxed{dU = C_v dT}$$

On a vu par ailleurs que l'enthalpie était la somme de l'énergie interne et du produit pV . Chacune de ces deux fonctions ne dépendant que de la température, l'enthalpie ne dépend donc elle-même que de la température, et l'on a $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$. On en déduit de la même façon :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = l_p + V = 0 \Rightarrow \boxed{l_p = -V} \quad \text{et} \quad \boxed{dH = C_p dT}$$

Les relations entre coefficients calorimétriques et thermoélastiques fournissent une expression supplémentaire :

$$C_p - C_v = \alpha_v V l_v = -\alpha_p p l_p = \frac{pV}{T} \Rightarrow \boxed{C_p - C_v = NR}$$

La thermodynamique ne permet pas d'aller plus loin, et de déterminer la valeur de C_p ou de C_v . Par contre, on démontre en théorie cinétique des gaz que :

- Pour un gaz monoatomique : $C_v = 3/2 NR$
- Pour un gaz diatomique : $C_v = 5/2 NR$

On en déduit la valeur de C_p , ainsi que du rapport $\gamma = C_p / C_v$:

- Pour un gaz monoatomique : $C_p = 5/2 NR$ et $\gamma = 5/3 \approx 1,67$
- Pour un gaz diatomique : $C_p = 7/2 NR$ et $\gamma = 7/5 \approx 1,40$

De façon générale, $C_p > C_v \Rightarrow \gamma > 1$.

Exemple I-2 : quelle quantité de chaleur faut-il fournir à 1 mole d'air (considéré comme un mélange de gaz parfaits diatomiques) pour élever sa température d'une valeur $\Delta T = 1K$:

- lors d'une transformation réversible isochore (1^{er} cas) ;
- lors d'une transformation isobare¹ (2^{ème} cas).

Dans le premier cas (volume constant), le gaz reçoit un travail nul. Le premier principe s'écrit donc : $\delta Q_{rev} = dU \Rightarrow Q_{rev} = \Delta U \Rightarrow Q_{rev} = C_v \Delta T = 21 J$

Dans le deuxième cas (pression constante), il faut tenir compte du travail échangé lors de la dilatation du gaz :

$$\delta Q_{rev} = dU + p dV = dU + d(pV) = dH \Rightarrow Q_{rev} = \Delta H \Rightarrow Q_{rev} = C_p \Delta T = 29 J$$

Le chauffage à pression constante consomme plus d'énergie qu'à volume constant (40% pour un gaz parfait diatomique) car, dans le premier cas, en plus d'élever l'énergie interne du gaz, il faut aussi lui fournir l'équivalent du travail des forces de pression. La quantité de chaleur nécessaire à l'échauffement n'est alors plus égale à la variation d'énergie interne du gaz, mais à sa variation d'enthalpie.

1 On rappelle qu'une transformation isobare est implicitement réversible.

c) Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.

Avec $\delta Q_{rev} = 0$, le premier principe appliqué à un gaz parfait subissant une transformation adiabatique réversible s'écrit :

$$dU = \delta W_{rev} \quad \Rightarrow \quad C_v dT + p dV = 0 \quad \Rightarrow \quad C_v \frac{dT}{T} + NR \frac{dV}{V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{T} + \frac{(C_p - C_v)}{C_v} \frac{dV}{V} = 0$$

Or, en prenant la différentielle logarithmique de la loi des gaz parfaits, on obtient par ailleurs :

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

En supposant constant le rapport des capacités calorifiques C_p sur C_v , on trouve donc par intégration :

$$\ln(PV^\gamma) = Constante \quad \Rightarrow \quad \boxed{PV^\gamma = Constante}$$

d) Transformation polytropique réversible d'un gaz parfait.

Transformations isotherme et adiabatique réversible constituent deux cas limites opposés. Dans le cas de l'évolution isotherme, la frontière du système est supposée conduire parfaitement la chaleur, alors que c'est l'inverse dans le cas adiabatique (isolation thermique parfaite). Une transformation polytropique est intermédiaire entre ces deux cas limites : les parois conduisent la chaleur, mais imparfaitement. Si l'on appelle C_{poly} la capacité calorifique associée à une telle transformation, on a :

$$\delta Q_{rev} = C_{poly} dT$$

Après une démonstration similaire à celle menée au paragraphe c), il vient :

$$pV^k = Constante \quad \text{avec} \quad k = \frac{(C_p - C_{poly})}{(C_v - C_{poly})} \quad (1 \leq k \leq \gamma)$$

Ce modèle décrit une transformation isotherme avec $k=1$, adiabatique avec $k=\gamma$ ($C_{poly} \rightarrow +\infty$ pour une transformation isotherme et $C_{poly} \rightarrow 0$ pour un transformation adiabatique). En pratique, la valeur de k qu'il convient d'adopter pour un problème donné est déterminée de façon empirique.

B-II Deuxième principe de la thermodynamique.

II-1 Introduction

Reprenons l'exemple I-1 de la chute de la bille dans un fluide. L'application du premier principe, basé sur la conservation de l'énergie totale, nous a permis de montrer que la chute de la bille provoquait une diminution de l'énergie mécanique du système (supposé isolé), compensée par une augmentation de son énergie interne, laquelle se traduisait par une élévation de sa température. La question que nous nous posons à présent est la suivante : une fois la bille au fond de la cuve, peut-elle spontanément remonter à sa position initiale, à la hauteur h ?

Si l'on applique le premier principe à cette transformation, la même démarche conduit à :

$$\Delta E_m = +mgh > 0 \quad \text{et} \quad \Delta T = \frac{-mgh}{(C_1 + C_2)} < 0$$

La transformation envisagée (remontée spontanée de la bille) n'est donc pas interdite par le premier principe : l'augmentation d'énergie mécanique provoquée par la montée de la bille serait alors compensée par une diminution équivalente de l'énergie interne, se traduisant ici par une baisse de la température du système. Or, nous sentons qu'une telle transformation est impossible, ce que le premier principe ne nous dit pas. Il est donc nécessaire de lui ajouter un principe d'évolution, qui nous permette de déterminer dans quel sens une transformation va se faire. C'est précisément l'objet du deuxième principe de la thermodynamique.

II-2 Énoncé du 2^{ème} principe de la thermodynamique.

Pour tout système fermé, il existe une fonction des variables d'état, extensive, non conservative, telle que sa variation au cours d'une transformation élémentaire s'écrit :

$$dS = \delta S_{tr} + \delta S_{pr} \quad \text{avec} \quad \delta S_{tr} = \frac{\delta Q}{T_f} \quad \text{et} :$$

$$\delta S_{pr} > 0 \quad \text{pour une transformation irréversible ;}$$

$$\delta S_{pr} = 0 \quad \text{pour une transformation réversible.}$$

S est appelée **entropie** du système. Les autres notations sont les suivantes :

δS_{tr} : entropie reçue par le système, en provenance du milieu extérieur.

δS_{pr} : entropie produite (créée) à l'intérieur du système, lors de la transformation.

δQ : quantité de chaleur reçue par le système, en provenance du milieu extérieur.

T_f : température de la frontière du système.

Remarque 1 : on a supposé que la température était uniforme sur la frontière. Si ce n'est pas le cas, il faut calculer δS_{tr} par intégration.

Remarque 2 : il ne faut pas confondre la variation d'entropie du système dS , l'entropie transférée δS_{tr} , et l'entropie produite δS_{pr} . En particulier, seule la variation d'entropie du système est une différentielle totale exacte. L'entropie transférée et l'entropie produite dépendent quant à elles du type de transformation suivie par le système.

Remarque 3 : les relations ci-dessus s'appliquent à une transformation élémentaire. Pour une transformation entre deux états d'équilibre quelconques, on a :

$$\Delta S = S_{tr} + S_{pr} \quad \text{avec} \quad S_{tr} = \int_c \frac{\delta Q}{T_f} \quad \text{et :} \quad \begin{array}{l} S_{pr} > 0 \text{ pour une transformation irréversible ;} \\ S_{pr} = 0 \text{ pour une transformation réversible.} \end{array}$$

Si la transformation est irréversible, elle conduit nécessairement à produire de l'entropie ($\delta S_{pr} > 0$). Dans le cas limite idéal d'une transformation réversible (que l'on sait impossible à atteindre dans la réalité), la production d'entropie s'annule ($\delta S_{pr} = 0$). Enfin, une transformation qui aboutirait à une production d'entropie négative est impossible. C'est en cela que le deuxième principe est un principe d'évolution : son application nous dira si une transformation est possible ou pas, et dans quel sens elle se fera.

En résumé, l'entropie est créable (donc non conservative), mais indestructible. En pratique, toutes les transformations réelles sont irréversibles, et conduisent donc à créer de l'entropie.

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation ΔS lors d'une transformation quelconque entre deux états d'équilibre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, et non du chemin suivi entre les deux. Le calcul de la variation d'entropie du système est basé sur cette propriété ; en effet, si l'on imagine une transformation réversible entre le même état initial et le même état final que la transformation réelle, on obtient :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

δQ_{rev} est la quantité de chaleur reçue dans le cas de la transformation réversible « imaginaire ». On voit d'après cette relation que la fonction $1/T$ est un facteur intégrant de la forme différentielle δQ_{rev} .

Remarque : nous avons déjà vu que le travail reçu lors d'une transformation réversible pouvait s'exprimer comme le produit d'une variable d'état intensive par la variation d'une variable d'état extensive. La similitude entre l'expression $\delta Q_{rev} = T dS$ et les relations du chapitre A-III-5 est évidente : la grandeur intensive associée à la chaleur est la température, alors que la grandeur extensive est l'entropie. Le caractère non conservatif de cette dernière justifie la distinction qui a été faite au chapitre A entre transfert d'énergie par le travail et transfert d'énergie par la chaleur : alors que ces deux modes d'échange jouent le même rôle dans l'expression du premier principe, ils sont clairement différenciés par le deuxième.

II-3 Mécanismes de création de l'entropie.

Barreau en contact avec des milieux de températures différentes.

Revenons sur l'exemple du barreau (exemple I-4 du chapitre A) dont l'une des extrémités est au contact d'un milieu 1, à la température T_1 , et l'autre au contact d'un milieu 2, à la température T_2 . On supposera pour fixer les idées que $T_1 \geq T_2$. Entre deux instants t_1 et t_2 quelconques, le système reçoit une quantité de chaleur en provenance de 1, notée Q_1 , et une autre en provenance de 2, notée Q_2 . Une fois le régime stationnaire atteint, le premier principe se réduit à :

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_2 = -Q_1$$

En effet, le barreau est supposé indéformable (travail nul) et sa variation d'énergie interne au cours du temps est nulle, car aucune fonction d'état ne varie plus en régime stationnaire. L'entropie étant elle-même une fonction d'état, sa variation est également nulle : $\Delta S = 0$. Le premier principe s'écrit donc :

$$S_{tr} + S_{pr} = 0 \quad \text{et} \quad S_{pr} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad S_{tr} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leq 0 \quad (\text{Eq.II-1})$$

Or, comme $T_1 \geq T_2$, on en déduit : $Q_1 \geq 0$ et par conséquent : $Q_2 \leq 0$.

1^{er} cas : $S_{pr} > 0$

C'est la cas de la transformation irréversible. On a alors : $S_{tr} < 0$, et par conséquent :

$$T_1 > T_2, \quad Q_1 > 0, \quad Q_2 < 0,$$

Le barreau reçoit de la chaleur du milieu le plus chaud (le milieu 1) et en cède au plus froid (le milieu 2). Ce que nous dit ici le deuxième principe, c'est que la chaleur va nécessairement du corps le plus chaud vers le corps le plus froid : dans le cas contraire, la production d'entropie serait négative, ce qui est impossible.

Remarque 1 : Le terme « irréversible » est ici facilement compréhensible : une fois le transfert de chaleur effectué pendant un certain laps de temps du chaud vers le froid, revenir en arrière en passant par les mêmes états du système nécessiterait de faire transiter la chaleur dans l'autre sens, c'est à dire du froid vers le chaud, ce qui est impossible.

Remarque 2 : nous avons vu au chapitre A que dans cet exemple, l'état stationnaire n'était pas un état d'équilibre. Il est donc naturel de constater qu'il s'accompagne d'une production d'entropie.

2^{ème} cas : $S_{pr} = 0$

La transformation est alors réversible. On déduit de la relation II-1 que :

$$Q_1 = Q_2 = 0 \quad \text{ou} \quad T_1 = T_2$$

L'hypothèse d'état stationnaire fait que, si $T_1 = T_2$, la température est uniforme dans tout le barreau. Nous verrons au chapitre sur la conduction thermique que si la température est uniforme, le flux est nul, et réciproquement. On aura donc en fait : $Q_1 = Q_2 = 0$ et $T_1 = T_2$

Dans ce cas, le système est à l'équilibre thermodynamique, et il est donc normal de trouver une production d'entropie nulle.

Brassage d'un fluide.

Un liquide, contenu dans une enceinte aux parois diathermes, est brassé par une hélice, elle-même actionnée par un moteur. La température du milieu extérieur est égale à T_a . Prenons comme système le liquide, le premier principe donne, en régime stationnaire :

$$W + Q = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = -W \quad \text{avec} \quad W > 0 \quad \text{et} \quad Q < 0$$

W est le travail mécanique fourni par l'hélice au liquide, Q la quantité de chaleur transférée (négative, donc cédée au milieu extérieur). D'après le premier principe, l'intégralité du travail mécanique fourni au système est convertie en chaleur. Ceci est dû aux frottements au sein du fluide.

Voyons à présent ce que donne le deuxième principe. Soit T_f la température de la frontière du système, le deuxième principe s'écrit, compte-tenu de l'hypothèse de régime stationnaire :

$$\Delta S = S_{tr} + S_{pr} = 0 \quad \Rightarrow \quad S_{pr} = -S_{tr} = -\frac{Q}{T_f} > 0$$

La production d'entropie est donc strictement positive, ce qui indique une transformation irréversible.

Les deux exemples ci-dessus montrent les deux mécanismes qui, généralement, conduisent à une production d'entropie : la non-uniformité d'une variable d'état (exemple du barreau), et les frottements (exemple du brassage d'un fluide). Dans les deux cas, la production d'entropie vient de ce que la transformation suivie par le système n'est pas une suite d'états d'équilibre thermodynamique (irréversibilité).

II-4 Application du 2^{ème} principe à un cycle thermodynamique.

Définition d'une source thermique.

Une source thermique est un milieu extérieur particulier, tel que sa capacité calorifique est très grande devant celle du système étudié, et qui possède une température uniforme dans l'espace et constante dans le temps.

Système échangeant de la chaleur avec une seule source thermique.

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'un cycle est nulle, de même que celle de l'énergie interne. Pour un système échangeant une quantité de chaleur Q au cours d'un cycle non nulle, avec une seule source thermique à la température T , le premier et le deuxième principe donnent respectivement :

$$W + Q = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q}{T} < 0$$

W est le travail échangé au cours du cycle. On en déduit $Q < 0$ et par conséquent : $W > 0$.

Ce cas est représenté schématiquement sur la figure II-1.

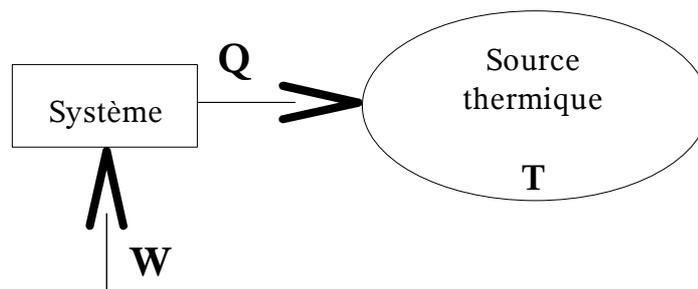


Figure II-1 : système échangeant de la chaleur avec une seule source thermique (exemples : compresseur ou radiateur électrique).

On en déduit qu'un système thermodynamique subissant une transformation cyclique, et n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source thermique, ne peut pas produire de travail : il ne peut qu'en recevoir du milieu extérieur (c'est ce qui se passe dans un compresseur). En d'autres termes, un tel système ne peut pas se comporter comme un moteur. Historiquement, cette constatation expérimentale a contribué à l'énoncé du 2^{ème} principe au milieu du 19^{ème} siècle.

Système échangeant de la chaleur avec deux sources thermiques.

Supposons à présent un système mis successivement en contact avec deux sources thermiques, de températures T_1 et T_2 . (avec, par exemple, $T_1 > T_2$). Le système échange une quantité de chaleur Q_1 avec la source à la température T_1 , et Q_2 avec la source à la température T_2 . Le premier et le deuxième principe donnent respectivement :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

1^{er} cas : $Q_1 > 0$ et $Q_2 > 0$

Transformation impossible d'après le deuxième principe.

2^{ème} cas : $Q_1 < 0$ et $Q_2 < 0$

Transformation possible d'après le deuxième principe ; le premier principe impose alors :

$$W = -Q_1 - Q_2 > 0$$

Le système ne peut que recevoir du travail, comme dans le cas d'un échange de chaleur avec une source thermique unique.

3^{ème} cas : $Q_1 < 0$ et $Q_2 > 0$

Le système prend de la chaleur à la source froide, et en donne à la source chaude. En se souvenant que $T_1 > T_2$, on montre sans difficulté que le deuxième principe impose :

$$|Q_1| > |Q_2|$$

Et d'après le premier, il vient : $W = -Q_1 - Q_2 > 0$

On obtient une fois de plus un travail positif ; mais ce cas est plus intéressant : c'est celui de la machine frigorifique (ou pompe à chaleur). Nous avons vu avec l'exemple du barreau entre deux sources thermiques que la chaleur allait naturellement de la source chaude vers la source froide. Ce que nous dit à présent le deuxième principe, c'est qu'il est possible de transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude, mais qu'il faut pour cela fournir un travail au système ($W > 0$).

4^{ème} cas : $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$

Ici, le travail peut être indifféremment positif ou négatif. Le cas du travail négatif est celui du moteur thermique, qui reçoit de la chaleur de la source chaude (combustion des gaz), convertit une partie de cette chaleur en travail mécanique, et cède le reste à la source froide (l'environnement à la température ambiante). Il s'agit d'un résultat extrêmement important : la conversion de chaleur en travail ne peut se faire de façon cyclique que si l'on dispose d'au moins deux sources thermiques à des températures différentes.

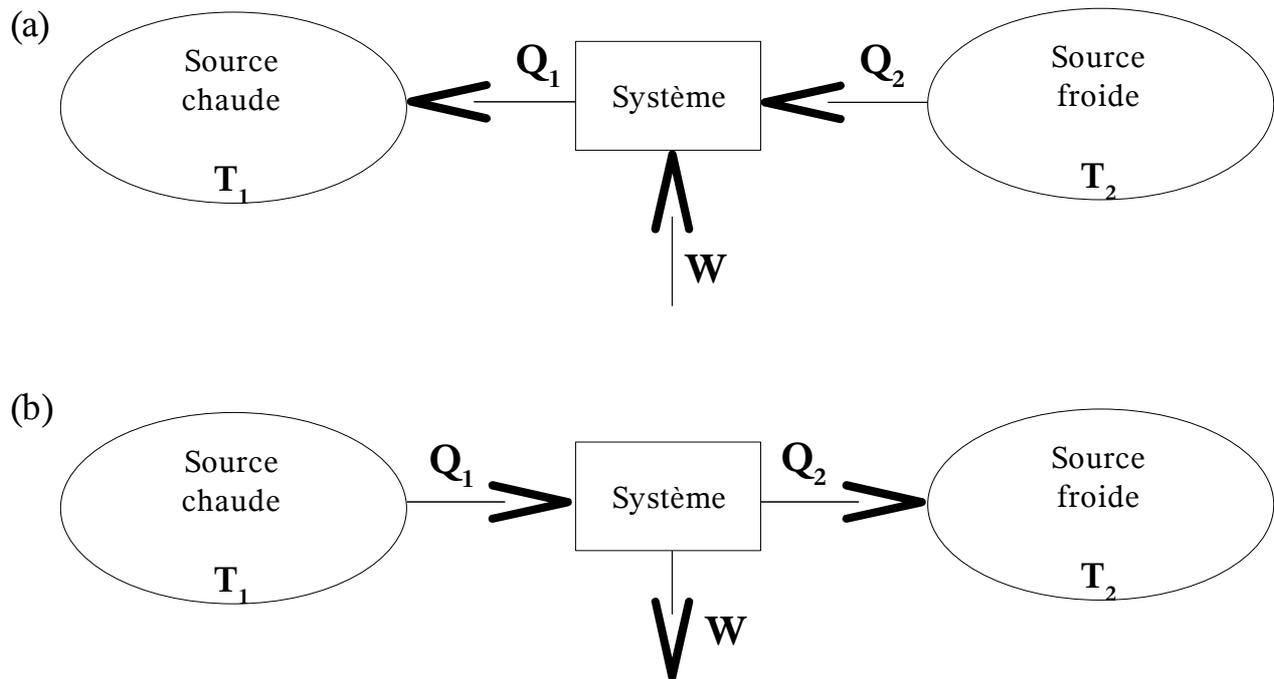


Figure II-2 : système échangeant de la chaleur avec deux sources : pompe à chaleur (a) et moteur (b)

II-5 Variation d'entropie d'un système simple.

a) Cas général (fluide quelconque).

Exprimons la quantité de chaleur reçue par un système simple lors d'une transformation réversible, d'une part à partir de sa variation d'entropie, d'autre part à partir des coefficients calorimétriques :

$$\delta Q_{rev} = T dS = C_v dT + l_v dV$$

$$\delta Q_{rev} = T dS = C_p dT + l_p dp$$

L'entropie d'un système simple peut donc s'exprimer des deux façons suivantes, selon que l'on a fait le choix des variables d'état T et V ou T et p :

$$\boxed{dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l_v}{T} dV} \quad (\text{Eq. II-2a}) \quad \text{et} \quad \boxed{dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{l_p}{T} dp} \quad (\text{Eq. II-2b})$$

Ces relations ont été établies en supposant une transformation réversible. Une fois de plus, insistons sur le fait que ce n'est pas restrictif puisque, l'entropie étant une fonction d'état, on est libre, pour calculer une variation d'entropie, d'imaginer n'importe quelle transformation (et pourquoi pas réversible) entre un état initial et un état final donnés.

Enfin, en exprimant que dS est une différentielle totale exacte, on obtient les quatre relations :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T} \quad (\text{Eq. II-3a}) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{l_v}{T} \quad (\text{Eq. II-3b})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (\text{Eq. II-3c}) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{l_p}{T} \quad (\text{Eq. II-3d})$$

b) Cas d'un fluide incompressible.

Le volume d'un liquide incompressible étant constant, l'expression de l'entropie se simplifie :

$$dS = C \frac{dT}{T} \quad \text{avec } C = C_v = C_p$$

Cette relation est également valable pour un solide rigide.

Reprenons l'exemple de la chute de la bille dans un fluide. L'application du 1^{er} principe a montré que la chute de la bille provoquait une augmentation de température du système (bille + liquide) :

$$\Delta T = T_1 - T_0 = \frac{mgh}{(C_1 + C_2)} > 0$$

Avec T_0 température initiale et T_1 température finale. Commençons par calculer la variation d'entropie. Pour ce faire, on imagine une transformation réversible amenant le système de la température T_0 à la température T_1 . Il vient :

$$dS = (C_1 + C_2) \frac{dT}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S = (C_1 + C_2) \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} = (C_1 + C_2) \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

Le système étant isolé, l'entropie transférée est nulle ($S_{tr}=0$). On en déduit l'expression de la production d'entropie :

$$S_{pr} = \Delta S - S_{tr} = (C_1 + C_2) \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) > 0 \quad \text{car} \quad T_1 > T_0$$

On en déduit que la chute de la bille, qui provoque une augmentation de la température du système, est possible, et qu'il s'agit d'une transformation irréversible (production d'entropie strictement positive). Par contre, la transformation inverse (remontée spontanée de la bille) est impossible : elle conduirait à une destruction d'entropie (production négative).

c) Cas d'un gaz parfait.

On rappelle l'expression des coefficients calorimétriques d'un gaz parfait :

$$l_v = p \quad \text{et} \quad l_p = -V$$

La connaissance des coefficients calorimétriques isothermes permet d'exprimer la variation d'entropie en fonction des variables d'état qui sont généralement mesurées dans une expérience : la température, la pression et le volume. D'après l'équation II-2a :

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{p}{T} dV = C_v \frac{dT}{T} + NR \frac{dV}{V} \Rightarrow \boxed{\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + NR \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)}$$

D'après l'équation II-2b :

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dp = C_p \frac{dT}{T} - NR \frac{dp}{p} \Rightarrow \boxed{\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - NR \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right)}$$

Remarque : en intégrant les relations ci-dessus, on a supposé que les capacités calorifiques C_p et C_v étaient constantes, hypothèse souvent vérifiée pour des variations de température modérées.

II-6 Transformation adiabatique réversible.

Une transformation adiabatique réversible vérifie les conditions suivantes :

- $\delta S_{ir} = 0$ car elle est adiabatique ;
- $\delta S_{pr} = 0$ car elle est réversible.

On déduit directement du deuxième principe que ce type de transformation vérifie :

$$dS = 0$$

Une transformation adiabatique réversible s'effectuant à entropie constante, on dit qu'elle est **isentropique**. Il est important de noter que cette constatation est très générale, puisque nous n'avons fait aucune hypothèse spécifique pour l'établir.

Remarque : il ne suffit pas que l'entropie finale du système soit égale à son entropie initiale pour que la transformation soit qualifiée d'isentropique. Il faut que l'entropie du système demeure constante tout au long de la transformation.

B-III Fonctions thermodynamiques.

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir l'expression générale des coefficients calorimétriques d'un fluide quelconque en fonction de ses coefficients thermoélastiques, condition nécessaire au calcul de l'énergie interne, de l'entropie, et des fonctions d'état en général (calcul que nous avons limité jusqu'à présent aux cas du fluide incompressible et du gaz parfait).

III-1 Équation fondamentale de Gibbs.

L'entropie, variable d'état ou fonction d'état, permet d'exprimer la variation d'énergie interne d'un système d'une autre façon que celle vue précédemment. En effet, pour une transformation réversible, l'utilisation conjointe des deux principes donne :

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \Rightarrow \quad \boxed{dU = T dS - p dV}$$

L'énergie interne d'un système peut s'exprimer en fonction des variables S et V : $U=U(S,V)$. C'est l'équation fondamentale de Gibbs.

Remarque : L'entropie est ici considérée comme une variable d'état, et non plus comme une fonction d'état. Cette façon de faire peut paraître déroutante à première vue car, lors d'une expérience, les variables que l'on mesure sont généralement la température, la pression ou le volume, mais pas l'entropie. Toutefois, comme on va le voir par la suite, cette formulation permet d'obtenir des relations extrêmement utiles.

L'énergie interne étant une fonction d'état, dU est une différentielle totale exacte. On obtient alors les relations suivantes :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V}$$

Cette dernière relation, obtenue en écrivant l'égalité des dérivées croisées (conditions de Schwarz), est appelée relation de Maxwell liée à l'énergie interne.

III-2 Transformations de Legendre.

On peut effectuer la même démarche avec l'enthalpie. Pour une transformation réversible, on a :

$$H = U + pV \quad \Rightarrow \quad dH = T dS - p dV + d(pV) \quad \Rightarrow \quad \boxed{dH = T dS + V dp}$$

Dans cette relation, l'enthalpie est exprimée en fonction des variables d'état S et p : l'équation fondamentale s'écrit à présent : $H=H(S,p)$. On obtient de la même façon que précédemment les relations suivantes :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p}$$

La dernière de ces expressions est la relation de Maxwell liée à l'enthalpie. On obtient un nouveau jeu de relations en introduisant l'énergie libre F , définie ci-dessous :

$$F = U - TS \quad \Rightarrow \quad dF = T dS - p dV - d(TS) \quad \Rightarrow \quad \boxed{dF = -SdT - p dV}$$

On en déduit les trois relations suivantes, dont la dernière est la relation de Maxwell liée à l'énergie libre :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$$

Enfin, en introduisant l'enthalpie libre G , il vient :

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad dG = T dS + V dp - d(TS) \quad \Rightarrow \quad \boxed{dG = -SdT + V dp}$$

dG étant une différentielle totale exacte, on a :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

La dernière de ces relations est la relation de Maxwell liée à l'enthalpie libre.

III-3 Application aux coefficients calorimétriques.

a) Fluide quelconque.

Revenons sur les relations II-3b et II-3d, établies en écrivant que dS est une différentielle totale exacte :

$$l_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \text{et} \quad l_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

En appliquant les relations de Maxwell liées à l'énergie libre et à l'enthalpie libre, on obtient directement l'expression des coefficients calorimétriques en fonction des coefficients thermoélastiques, lesquels sont accessibles via l'équation d'état :

$$l_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \Rightarrow \quad \boxed{l_v = T p \alpha_p} \quad (\text{Eq. III-1a})$$

$$l_p = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \Rightarrow \quad \boxed{l_p = -T V \alpha_v} \quad (\text{Eq. III-1b})$$

Nous avons déjà trouvé deux relations indépendantes entre coefficients calorimétriques et thermoélastiques, les relations I-8 et I-9 du paragraphe B-I-3b. On retrouve la relation I-8 en faisant le rapport des deux relations ci-dessus. La relation I-9 donne quant à elle :

$$C_p - C_v = \alpha_v V l_v \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_p - C_v = T p V \alpha_v \alpha_p} \quad (\text{Eq. III-1c})$$

On déduit de ces relations l'expression des différentes fonctions d'état :

$$dU = C_v dT + (l_v - p) dV = C_v dT + p(T \alpha_p - 1) dV \quad (\text{Eq. III-2a})$$

$$dH = C_p dT + (l_p + V) dp = C_p dT + V(1 - T \alpha_v) dp \quad (\text{Eq. III-2b})$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{l_v}{T} dV = C_v \frac{dT}{T} + p \alpha_p dV \quad \text{ou} \quad dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{l_p}{T} dp = C_p \frac{dT}{T} - V \alpha_v dp$$

On peut encore obtenir d'autres informations sur C_v et C_p , en appliquant les conditions de Schwarz aux relations III-2a et III-2b :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (\text{Eq.III-3a}) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (\text{Eq.III-3b})$$

On obtient par intégration l'expression de C_p et C_v , à une fonction de la température près.

Les relations III-1a-b-c et III-3a-b sont tout ce que la thermodynamique macroscopique peut apporter sur la connaissance des coefficients calorimétriques. Pour aller plus loin, il faut avoir recours à la mesure, ou à des modèles microscopiques.

b) Retour sur les gaz parfaits.

Connaissant l'expression des coefficients thermoélastiques d'un gaz parfait ($\alpha_v = \alpha_p = 1/T$ et $k_t = 1/p$), on retrouve à partir des relations III-1 les expressions déjà établies au paragraphe B-I-5 :

$$l_v = p \quad l_p = -V \quad C_p - C_v = NR$$

Contrairement à la démarche adoptée au paragraphe B-I-5, nous n'avons pas eu besoin ici de supposer que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendait que de la température. Au contraire : c'est devenu une conséquence des relations ci-dessus (le deuxième principe a apporté une troisième relation entre coefficients calorimétriques et thermoélastiques, qui faisait défaut au chapitre B-I).

Par ailleurs, la relation III-3-a nous apporte une information supplémentaire sur C_v :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = T \left(\frac{\partial(p\alpha_p)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(NR/V)}{\partial T}\right)_V = 0$$

La capacité calorifique à volume constant C_v d'un gaz parfait ne peut donc dépendre que de la température, et pas du volume ou de la pression. La différence entre C_p et C_v étant constante, cette remarque s'applique aussi à C_p .

c) Liquide réel.

On rappelle que pour un liquide réel, les coefficients thermoélastiques α_v et k_t peuvent être supposés constants pour des variations modérées de température et de pression (mais pas α_p , puisque $\alpha_p = \alpha_v / (p k_t)$ en vertu de la relation II-1 du chapitre A). D'après les relations III-1 ci-dessus, on obtient pour un liquide :

$$l_v = \frac{\alpha_v}{k_t} T \quad l_p = -\alpha_v T V \quad C_p - C_v = \frac{\alpha_v^2}{k_t} T V$$

La relation III-3-a donne quant à elle :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = T \left(\frac{\partial(p\alpha_p)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(\alpha_v/k_t)}{\partial T}\right)_V = 0$$

La capacité calorifique à volume constant C_v d'un liquide ne peut donc dépendre que de la température, et pas du volume ou de la pression. Par contre, il n'en va pas de même, en toute rigueur, de la capacité calorifique à pression constante C_p , puisque l'on a :

$$C_p(T, V) = C_v(T) + \frac{\alpha_v^2}{k_t} T V$$

III-4 Remarques sur les fonctions thermodynamiques.

La notion d'énergie interne est la plus facile à appréhender, car elle est directement liée au 1^{er} principe. Le sens physique des autres fonctions thermodynamiques est plus difficile à cerner. Pour ce qui est de l'enthalpie, on a déjà vu que, pour une transformation isobare, au cours de laquelle le travail échangé avec l'extérieur est exclusivement d'origine mécanique, le premier principe permet d'aboutir à :

$$\Delta H = Q$$

Démonstration : $dH = dU + d(pv) = \delta Q + \delta W + d(pV) = \delta Q - pdV + pdV + Vdp = \delta Q + vdp = \delta Q$

On en déduit la remarque suivante :

La quantité de chaleur reçue par un système fermé lors d'une transformation isobare⁽¹⁾ est égale à sa variation d'enthalpie.

Cette interprétation est conforme à l'étymologie, puisque le mot enthalpie provient du grec « thalpein », qui signifie chauffer. L'enthalpie joue un grand rôle dans l'étude des systèmes ouverts, qui seront vus en L3.

Supposons maintenant une transformation isotherme ; l'utilisation conjointe des deux principes permet d'écrire :

$$\Delta F = W$$

Démonstration : $dF = dU - d(TS) = \delta Q + \delta W - d(TS) = TdS + \delta W - TdS - SdT = \delta W - SdT = \delta W$

On en déduit l'interprétation suivante :

Le travail reçu par un système fermé lors d'une transformation isotherme⁽¹⁾ est égal à sa variation d'énergie libre.

Enfin, supposons un système qui, lors d'une transformation isotherme et isobare⁽²⁾, échange avec le milieu extérieur un travail mécanique W_p , ainsi qu'un travail W_U , appelé travail utile, et dû quant à lui à des forces autres que mécaniques (c'est à dire d'origine électrique, magnétique,...). On obtient alors pour l'enthalpie libre :

$$\Delta G = W_U$$

Démonstration : $dG = dU + d(pV) - d(TS) = \delta Q + \delta W_p + \delta W_U + d(pV) - d(TS)$
 $= TdS - pdV + \delta W_U + pdV + Vdp - TdS - SdT = \delta W_U + Vdp - SdT = \delta W_U$

(1) Donc réversible. Je ne veux plus avoir à le répéter !

(2) Une telle transformation n'a évidemment pas de sens pour un système simple. Le chapitre C suivant, portant sur le changement de phase, fournira un exemple de transformation isotherme et isobare.

Ce qui donne :

Le travail utile reçu par un système fermé lors d'une transformation isotherme et isobare est égal à sa variation d'enthalpie libre.

Par conséquent, dans le cas d'une transformation isotherme et isobare, si le travail utile est nul, c'est à dire si le travail échangé avec l'extérieur est exclusivement d'origine mécanique, alors l'enthalpie libre du système demeure constante tout au long de la transformation, puisque dans ce cas, on a :

$$dG=0$$

C – Changement de phase d'un corps pur.

C-I Étude expérimentale du changement de phase.

I-1 Mise en évidence du changement de phase.

a) Définition.

On rappelle qu'un corps pur est constitué d'une seule espèce chimique (dans le cas contraire, on parle d'un mélange). Définissons à présent une phase :

Une **phase** est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des variables d'espace.

Un système **monophasique** (constitué d'une seule phase) est homogène. Un système **polyphasique** (constitué de plusieurs phases) est hétérogène. L'ensemble formé par de l'eau liquide et des glaçons constitue un exemple de système diphasique : une phase est constituée par l'eau liquide, et l'autre par la glace. En effet, la masse volumique subit une variation discontinue lorsque l'on passe du liquide au solide, de même que les caractéristiques mécaniques, l'indice de réfraction, etc.

Remarque 1 : si le système est à l'équilibre thermodynamique, et en l'absence de champs extérieurs, toutes les grandeurs intensives sont uniformes au sein d'une même phase.

Remarque 2 : un système polyphasique étant par définition hétérogène, il ne répond pas à la définition que nous avons donnée d'un système simple. Par ailleurs, il ne faut pas confondre corps pur et système monophasique : l'eau salée ou bien l'air ne sont pas des corps purs, mais ils sont constitués d'une seule phase. Le système formé par de l'eau liquide et de la glace cité ci-dessus est polyphasique, mais il est constitué d'un corps pur (l'eau, dans deux états différents). Nous ne traiterons dans ce chapitre que le cas des corps purs.

Il y a changement de phase (ou transition de phase, ou changement d'état) lorsque, un système évoluant d'un état d'équilibre à un autre, certaines des grandeurs intensives qui le caractérisent subissent une variation soudaine au cours de la transformation. Des exemples sont donnés au paragraphe suivant.

b) Exemples

Vaporisation de l'eau.

De l'eau liquide mise dans une casserole sur un réchaud se vaporise. Si l'on attend suffisamment longtemps, la casserole finit par se vider : la totalité du liquide s'est transformé en gaz, et a diffusé dans l'atmosphère. S'il y a une surface froide à proximité (comme les vitres d'une fenêtre en hiver), une partie de cette vapeur peut retourner à l'état liquide à son contact, et former de la buée.

Fusion de l'étain

Si l'on met de l'étain dans une coupelle, et qu'on la chauffe, on assiste à la fusion du métal vers 505 K. Au-delà de cette température, le métal est entièrement liquide.

Transition du fer pur

Prenons un fil de fer pur, tendu à l'horizontale, une masse étant fixée au milieu du fil. On envoie un courant électrique dans le fil, de façon à élever sa température. Vers 1200K, le fil se déforme de façon soudaine, et la masse accrochée en son centre descend. Lorsque la température est abaissée par réduction de l'intensité électrique, le fil se contracte et la masse remonte. Il s'agit d'une transition entre le fer α (réseau cristallin cubique centré) et le fer γ (réseau cristallin cubique à faces centrées).

c) Interprétation qualitative du changement de phase.

On sait que la matière peut se présenter principalement dans trois états : solide, liquide ou gazeux. On a vu que dans le modèle du gaz parfait, valable à haute température et grand volume spécifique, on néglige les forces d'interaction entre molécules, lesquelles sont très mobiles. Au contraire, à faible température et faible volume, ces forces sont prépondérantes, et assurent la cohésion de l'ensemble : c'est l'état solide. Entre ces deux états (solide et gaz parfait), on trouve des états intermédiaires, qui sont le liquide et le gaz réel.

Dans l'état solide, les atomes sont régulièrement disposés dans un réseau cristallin, et se contentent de vibrer autour d'une position moyenne fixe. Plus on fournit de l'énergie au système, plus ces vibrations sont importantes. Si l'on en fournit suffisamment, le réseau finit par se disloquer, et le solide se transforme en liquide. Le même phénomène se produit entre liquide et gaz : si l'on fournit suffisamment d'énergie au liquide, certaines molécules arrivent à vaincre les forces d'attraction des autres molécules, et franchissent la surface séparant le liquide du gaz (vaporisation). Il faut noter que le passage direct de l'état solide à l'état de vapeur est possible : il s'agit de la sublimation. La figure I-1 donne le nom des différentes transitions de phase possibles entre les états solide, liquide et gazeux.

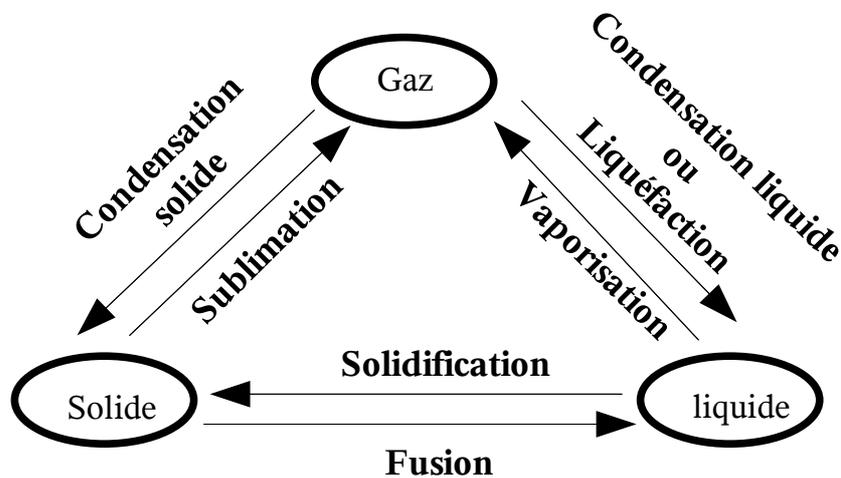


Figure I-1 : transitions entre les états solide, liquide et gazeux.

Pour finir, mentionnons que l'exemple cité plus haut, relatif au fer pur, montre qu'un solide peut exister sous plusieurs phases. Il est donc possible de rencontrer des transitions de phase de solide à solide : c'est le cas de la transition du fer α en fer γ , qui correspond à une simple réorganisation du réseau cristallin, alors que la fusion est une destruction de celui-ci. Il n'en demeure pas moins que c'est aussi une transition de phase. On peut également citer le cas de l'étain (étain blanc au-dessus de 291K, étain gris au-dessous de cette température).

Contrairement aux solides, les gaz ne peuvent exister que dans une phase unique. Il en va de même des liquides, à l'exception notable de l'hélium, pour lequel il existe deux phases liquides différentes (l'hélium I et l'hélium II).

I-2 Équilibre liquide-vapeur.

a) Isothermes d'Andrews

L'expérience d'Andrews consiste à enfermer une vapeur sèche (c'est à dire exempte de liquide), constituée par un corps pur, dans une enceinte de volume variable, à une température fixée, et à lui faire subir une compression isotherme, par réduction très lente du volume de la chambre (suffisamment lente pour pouvoir supposer que le système est à l'équilibre thermodynamique à chaque instant de la transformation).

Le chemin suivi par le système pour une température fixée T_i a été représenté sur le diagramme de Clapeyron (figure I-2). Prenons comme point de départ le point A. Au début de l'expérience, on observe le comportement attendu pour un gaz : réduire son volume à température constante provoque une augmentation de la pression. Par contre, une fois atteinte une certaine pression, on voit se former de la buée sur les parois de la chambre (point V sur la courbe) : c'est l'apparition de la phase liquide, qui coexiste à présent avec la phase vapeur (on parle alors de **vapeur saturante**, par opposition à **vapeur sèche**). Si l'on continue à réduire le volume, la proportion de liquide dans la chambre va en augmentant (point M), jusqu'à ce que l'intégralité du contenu de la chambre soit devenu liquide (point L). Une observation extrêmement importante est que, tant qu'il y a coexistence entre phases liquide et vapeur, c'est à dire depuis l'apparition des premières gouttes de liquide, jusqu'à la disparition des dernières bulles de vapeur, la pression n'a pas varié : c'est le plateau représenté sur la figure I-2, allant du point V au point L. La pression ne recommence à augmenter qu'une fois la totalité du contenu de la chambre passé à l'état liquide (chemin de L à B).

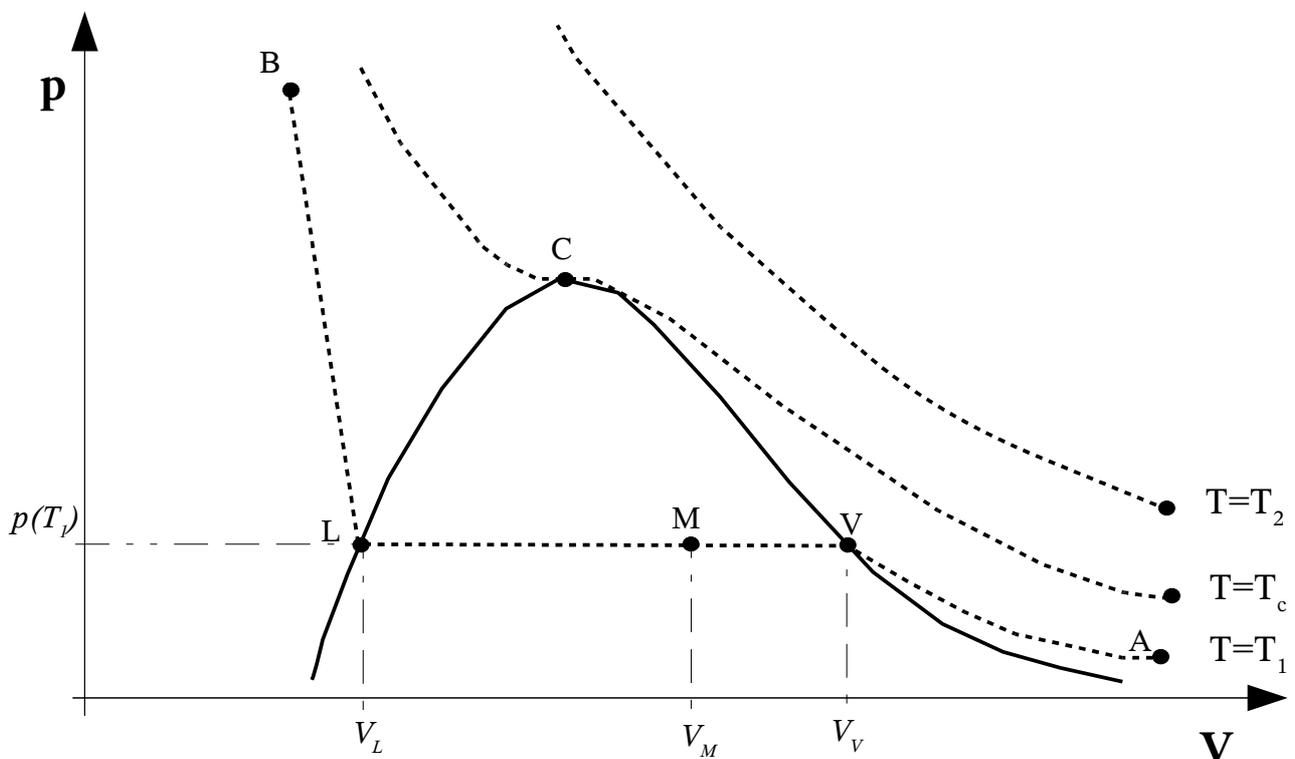


Figure I-2 : isothermes d'Andrews.

Remarque : la transformation étant réversible, l'expérience peut très bien être effectuée en partant du point B (système complètement liquide), pour finir au point A (vapeur sèche). Les premières bulles de vapeur apparaissent alors au point L, et les dernières gouttes de liquide disparaissent au point V.

Si l'on recommence la même expérience, mais cette fois-ci à une température T_2 supérieure à la précédente T_1 , il est possible d'obtenir une évolution monophasique de bout en bout, pourvu que l'on ait choisi une température T_2 suffisamment élevée. Dans ce cas, il n'y a plus de transition de phase : les grandeurs intensives qui caractérisent le système (notamment sa masse volumique) évoluent de façon continue du début à la fin de la transformation. Par définition, l'**isotherme critique** est l'isotherme qui marque la limite entre les deux types de comportement. La température correspondante T_c est la **température critique** du système : c'est la température au-delà de laquelle il n'y a plus de transition de phase, mais un seul état.

Le lieu des points du diagramme de Clapeyron pour lesquels apparaissent les premières gouttes de liquide, lorsque l'isotherme d'Andrews est parcourue de A vers B, est appelé **courbe de rosée** (cf. figure I-3). Le lieu des points correspondant à l'apparition des premières bulles de vapeur (si l'on parcourt l'isotherme d'Andrews de B vers A) est appelé **courbe d'ébullition**. Ces deux courbes se rejoignent au point critique C, où elles admettent toutes deux une tangente commune horizontale, qu'elles partagent par ailleurs avec l'isotherme critique. Au-dessus de l'isotherme critique existe donc un seul état : le gaz. Sous l'isotherme critique existe donc un seul état : le gaz. Sous l'isotherme critique, on trouve :

- la vapeur sèche, à droite de la courbe de rosée ;
- le liquide, à gauche de la courbe d'ébullition ;
- sous ces deux courbes, la zone diphasique, dans laquelle coexistent les deux phases, liquide et vapeur saturante.

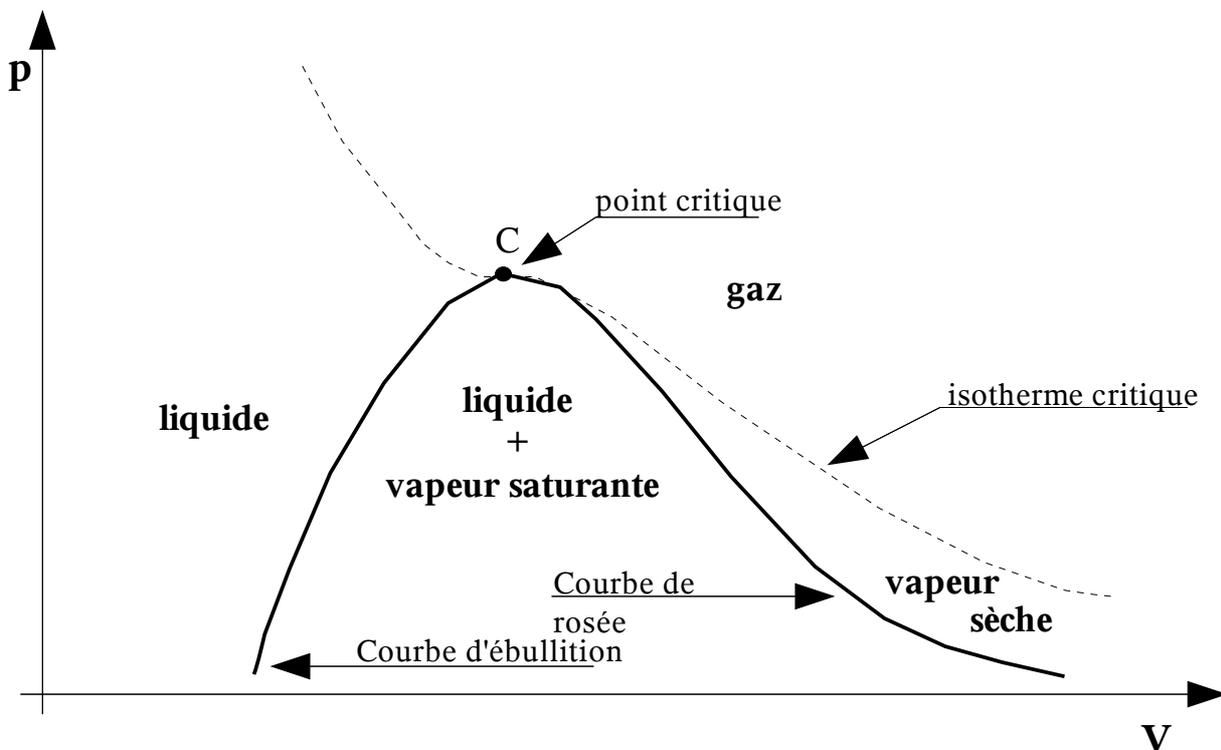


Figure I-3 : représentation des phases sur le diagramme de Clapeyron.

Le tableau I-1 donne les coordonnées du point critique de quelques corps purs.

	N₂	O₂	H₂O	CO₂	He
T_c (K)	126,2	155	647	304,2	5,2
p_c (bar)	34	51	221	74	2,3

Tableau I-1 : point critique de quelques corps purs.

Remarque 1 : la distinction entre vapeur et gaz n'est pas clairement établie dans la littérature. Nous avons ici adopté les définitions suivantes : le gaz est la phase fluide unique obtenue pour une température supérieure à la température critique. La vapeur est la phase fluide légère obtenue à une température inférieure à la température critique, par opposition à la phase fluide lourde qu'est le liquide. Mais il s'agit là d'un point de détail : en pratique, la confusion entre vapeur et gaz ne prête pas à conséquence, puisqu'il s'agit d'une seule et même phase.

Remarque 2 : l'existence d'un point critique pour la transition liquide-vapeur fait qu'il est possible de convertir une vapeur en liquide (et réciproquement) sans transition de phase. Partant du point A de la figure I-2, il faut effectuer les opérations suivantes, que le lecteur est invité à représenter sur le diagramme de Clapeyron :

- apport de chaleur isochore, qui a pour effet d'augmenter la température (et donc la pression), jusqu'à atteindre une température supérieure à la température critique ;
- compression isotherme, de façon à descendre sous le volume du point critique ;
- retrait de chaleur isochore, pour amener la température du système sous la température critique.

Ces trois opérations permettent de contourner le point critique. Le système reste donc monophasique du début à la fin : le passage de la vapeur au liquide s'effectue de façon continue.

b) Règle des moments.

La règle des moments permet de calculer la façon dont se répartit la matière dans chacune des phases, en fonction de la position du point M sur le graphe de la figure I-2. On notera x_l la fraction massique du liquide, et x_v la fraction massique de la vapeur. Toute la matière contenue dans le système étant soit liquide, soit vapeur, on a la relation :

$$x_l + x_v = 1 \quad (\text{Eq. I-1})$$

Dans ce qui suit, on note v_M le volume massique de l'ensemble du système au point M (rapport de son volume total sur toute la masse qu'il contient), v_l le volume massique de la phase liquide, et v_v le volume massique de la phase vapeur. Les deux phases occupant la totalité du volume du système, on peut écrire (en notant m_l la masse de la phase liquide, m_v la masse de la phase vapeur et m la masse totale) :

$$v_M = v_M m = v_l m_l + v_v m_v \quad \Rightarrow \quad v_M = v_l x_l + v_v x_v \quad (\text{Eq. I-2})$$

Or, l'évolution du système dans la zone diphasique étant isotherme et isobare, le volume massique de chaque phase est constant, entre le point V et le point L. L'application de la relation ci-dessus en $x_l=1$, puis en $x_l=0$ nous donne alors : $v_l=v_L$ et $v_v=v_V$, avec v_L volume massique de tout le système au point L, et v_V volume massique de tout le système au point V. L'application des relations I-1 et I-2 permet ensuite d'obtenir la règle des moments, qui nous donne les fractions massiques de chaque phase en fonction de la position du point M :

$$x_l = \frac{v_M - v_V}{v_L - v_V} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LV}} \quad \text{et} \quad x_v = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L} = \frac{\overline{LM}}{\overline{LV}}$$

La même démonstration peut être entreprise en remplaçant les fractions massiques par les fractions molaires, et les volumes massiques par les volumes molaires, pour arriver au même résultat.

c) Pression de vapeur saturante.

On peut compléter la description de la transition de phase liquide/vapeur en portant sur un graphe, pour chaque température T , la pression à laquelle les deux phases coexistent : c'est la **pression de vapeur saturante**, qui est une fonction croissante de la température. On obtient alors la courbe de saturation, ou courbe d'équilibre liquide-vapeur (figure I-4). Une transformation isotherme est ici représentée par une droite verticale. Pour faciliter la compréhension, on a reporté sur ce nouveau graphe les points A, V, M, L et B de la figure I-2, correspondant à l'isotherme T_1 .

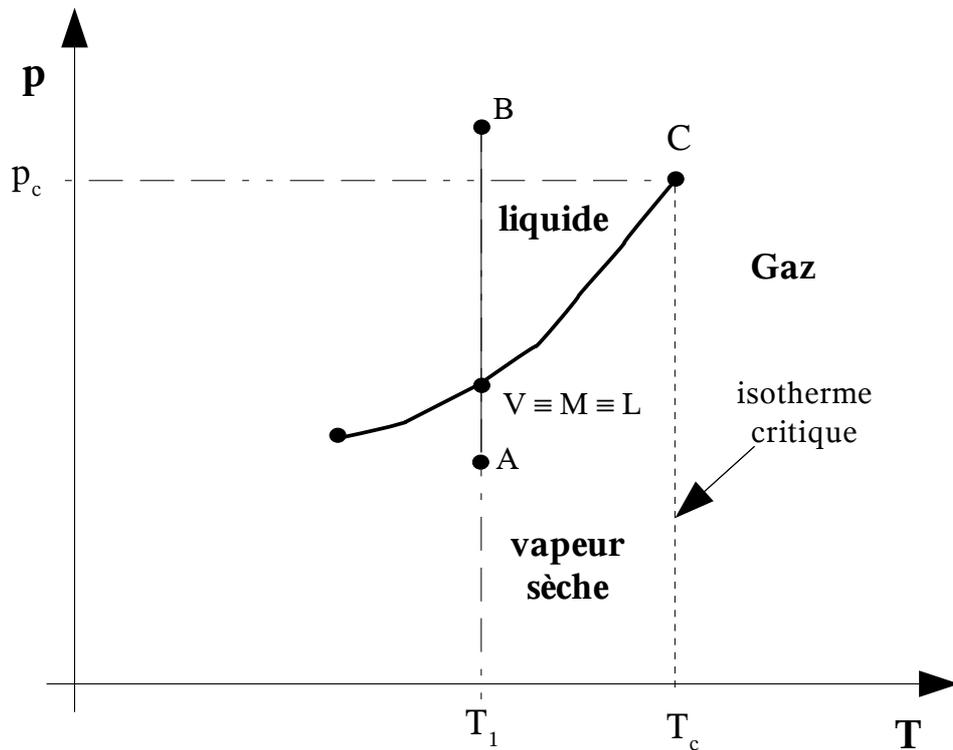


Figure I-4 : courbe de saturation.

I-3 Autres équilibres.

Repartons des isothermes d'Andrews de la figure I-2 : si la compression d'une vapeur sèche est effectuée à une température suffisamment basse, ce n'est plus un liquide que l'on forme en arrivant dans la zone diphasique, mais des cristaux (condensation solide). Là encore, si l'on continue à réduire le volume, la proportion de phase solide va en augmentant, alors que la pression demeure constante (même type de palier que lors de la liquéfaction). La pression recommence à augmenter lorsque tout le système est passé à l'état solide. Le même type d'expérience pouvant être répété pour la transition liquide-solide, on peut compléter le diagramme de Clapeyron en ajoutant les nouvelles zones de coexistence entre deux phases (figure I-5). On constate alors que la zone diphasique solide/liquide n'est pas bornée vers le haut. En effet, cette transition n'admet pas de point critique, et il n'y a donc pas de possibilité de passage continu du liquide au solide.

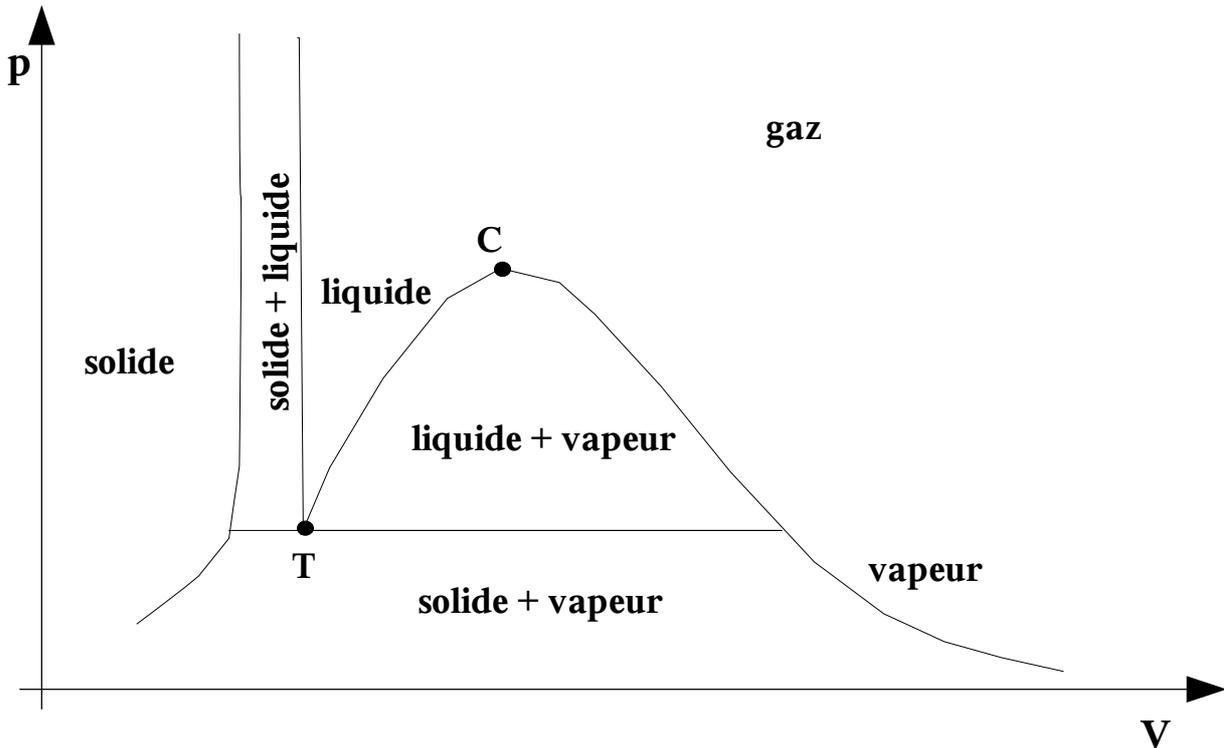


Figure I-5 : représentation des phases d'un corps pur sur le diagramme de Clapeyron.

On peut adopter pour l'équilibre liquide-solide et l'équilibre solide-vapeur la même démarche que pour l'équilibre liquide-vapeur, et représenter pour chaque zone diphasique, la pression en fonction de la température (figure I-6). Les trois courbes d'équilibre se rencontrent au point triple T : c'est le point où les trois phases coexistent à l'équilibre thermodynamique. Les coordonnées du point triple sont données pour quelques corps purs dans le tableau I-2.

	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂
T_T (K)	63,146	54,4	273,16	216,58
p_T (kPa)	12,5	0,146	0,613	517,3

Tableau I-2 : point triple de quelques corps purs.

I-4 Règle de la variance.

La variance ν d'un système thermodynamique est le nombre minimal de paramètres intensifs que l'on doit connaître si l'on veut pouvoir déterminer tous les autres paramètres intensifs de ce système.

La variance d'un système simple est égale à deux, car il est complètement décrit par la connaissance de la température et de la pression. Si l'on considère à présent un système diphasique, comme par exemple, un liquide en équilibre avec sa vapeur, la courbe de saturation (figure I-4)

impose une relation entre la pression et la température. De ce fait, il ne suffit plus que de connaître l'une ou l'autre (la pression ou bien la température) pour que l'état intensif du système soit parfaitement déterminé. Dans le cas d'un système diphasique constitué d'un corps pur, la variance a donc été réduite à un.

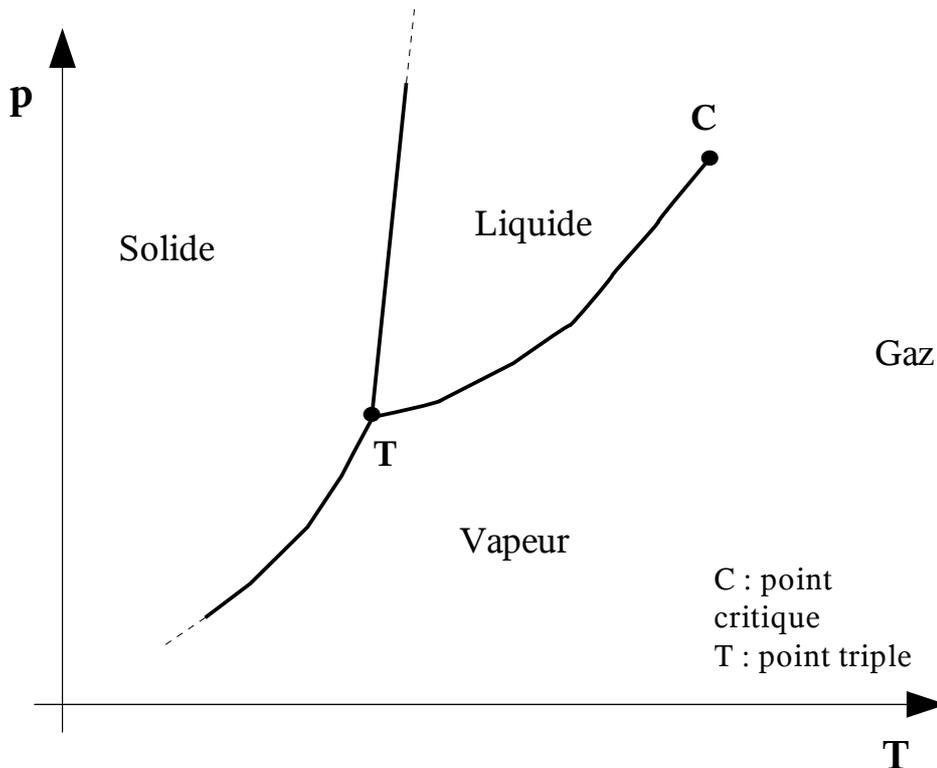


Figure I-6 : diagramme d'équilibre du corps pur.

On peut généraliser ce raisonnement. Abandonnons exceptionnellement l'hypothèse de corps pur, et considérons un système constitué de N_c espèces chimiques, et de N_ϕ phases. Son état intensif peut alors être décrit par les variables suivantes :

- la pression et la température (2 variables) ;
- la fraction massique (ou molaire) de chaque espèce chimique à l'intérieur de chaque phase, soit $(N_c N_\phi)$ variables.

Voyons à présent les équations disponibles :

- dans chaque phase, la somme des fractions massiques doit être égale à 1, soit N_ϕ équations ;
- $(N_\phi - 1)$ relations d'équilibre entre les phases, pour chaque espèce chimique, soit au total $N_c(N_\phi - 1)$ relations.

La variance est la différence entre le nombre de variables et le nombre d'équations :

$$v = (2 + N_c N_\phi) - [N_\phi + N_c(N_\phi - 1)] \Rightarrow \boxed{v = 2 + N_c - N_\phi}$$

Pour un corps pur, $N_c = 1$, et il vient : $v = 3 - N_\phi$

On retrouve bien :

- $\nu=2$ pour un système monophasique ; la pression et la température sont deux variables indépendantes.
- $\nu=1$ pour un système diphasique ; la pression et la température sont liées : imposer la pression revient à imposer la température, et vice-versa.
- $\nu=0$ pour un système constitué de trois phases ; c'est le point triple : il n'y a qu'une seule valeur de la température et de la pression qui autorisent la coexistence des trois phases à l'équilibre thermodynamique.

Le fait que la variance soit nulle lorsque les trois phases d'un corps pur coexistent a une très grande importance pratique. En effet, un expérimentateur qui aperçoit ces trois phases connaît du même coup très précisément la pression et la température du système qu'il étudie, sans avoir besoin de les mesurer. C'est pourquoi le point triple de l'eau a été utilisé pour fixer l'échelle de température en Kelvin (cf. chapitre A-I-5c). Lorsque la glace, le liquide et la vapeur sont présents en même temps, nous savons que la température du système est obligatoirement $273,16\text{ K}$.

C-II Équation de Clapeyron.

II-1 Chaleur latente de changement de phase.

De l'éther s'évaporant au contact de la main procure une sensation de froid. Les transitions de phases décrites ci-dessus s'accompagnent donc d'un transfert d'énergie.

On appelle **chaleur latente massique de changement de phase d'un corps pur**, de la phase α à la phase β , la chaleur $L_{\alpha\beta}$ nécessaire pour faire passer l'unité de masse de ce corps pur de la phase α à la phase β , de façon réversible, à une température et une pression constantes.

Les chaleurs latentes massiques s'expriment en J/kg (mais on peut de la même façon définir des chaleurs latentes molaires en J/mol). La chaleur latente étant définie pour une transformation isobare, elle est égale à la variation d'enthalpie du système (cf. paragraphe B-III-4) :

$$L_{\alpha\beta} = \int_{\alpha}^{\beta} \delta Q = \int_{\alpha}^{\beta} [dU + pdV] = \int_{\alpha}^{\beta} [dU + d(pV)] = \Delta h_{\alpha\beta}$$

C'est pourquoi on parle couramment d'enthalpie de changement de phase : la chaleur latente de changement de phase comprend non seulement la variation d'énergie interne du système, mais également le travail des forces de pression induit par sa variation de volume lors de la transition. Par ailleurs, la transformation étant isotherme, on a également : $L_{\alpha\beta} = T\Delta s_{\alpha\beta}$ avec $\Delta s_{\alpha\beta}$ variation d'entropie massique lors du changement de phase. En résumé :

$$\boxed{L_{\alpha\beta} = \Delta h_{\alpha\beta} = T \Delta s_{\alpha\beta}} \quad (\text{Eq.II-1})$$

La fusion, la vaporisation, la sublimation provoquent une augmentation de l'enthalpie et de l'entropie du système : il faut lui fournir de la chaleur pour réaliser ces opérations. Inversement, la solidification, la condensation solide ou liquide, s'accompagnent d'une diminution de l'enthalpie et de l'entropie : il faut alors retirer de la chaleur au système. L'enthalpie et l'entropie étant des fonctions d'état, on a évidemment : $\Delta h_{\alpha\beta} = -\Delta h_{\beta\alpha}$ et $\Delta s_{\alpha\beta} = -\Delta s_{\beta\alpha}$.

Remarque 1 : on parle de chaleur « latente » au sens de « cachée » ; la chaleur étant absorbée par le changement de phase, elle n'entraîne pas de variation de la température du système. A l'opposé, on parle de chaleur sensible lorsque l'apport de chaleur modifie la température du système.

Remarque 2 : les chaleurs latentes de changement de phase sont des fonctions de la température.

Exemple : la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 373 K et 1 atm vaut 2257 kJ/kg. La capacité calorifique à pression constante de l'eau liquide dans les mêmes conditions est égale à 4,217 kJ/kg. En supposant que l'énergie nécessaire à la vaporisation de 1kg d'eau soit fournie à une masse identique d'eau liquide sans changement de phase (et à pression constante), quelle serait la variation de température ΔT obtenue ? En admettant que la capacité calorifique dépend peu de la température (hypothèse correcte dès lors que l'on se contente d'un ordre de grandeur du résultat), on obtient :

$$\Delta T = \frac{L_{lv}}{c_p} = \frac{2257}{4,217} \approx 500 \text{ K}$$

C'est à dire une variation de température considérable. Cet exemple montre que les transferts d'énergie mis en jeu lors du changement de phase sont très élevés. Cette caractéristique est mise à profit dans de nombreuses applications, comme nous le verrons dans le chapitre suivant consacré aux machines thermiques.

Cycle autour du point triple.

En effectuant un cycle au voisinage du point triple, il vient (en notant s , l et v les phases solide, liquide et vapeur) :

$$\Delta h_{sl} + \Delta h_{lv} + \Delta h_{vs} = 0$$

On en déduit qu'à proximité immédiate du point triple, les enthalpies de sublimation (Δh_{sv}), de fusion (Δh_{sl}) et de vaporisation (Δh_{lv}) vérifient la relation :

$$\boxed{\Delta h_{sv} = \Delta h_{sl} + \Delta h_{lv}} \quad (\text{Eq.II-2})$$

Insistons bien sur le fait que cette relation n'est valable qu'au voisinage immédiat du point triple !

II-2 Équilibre entre phases.

Nous allons à présent chercher l'équation des courbes d'équilibre entre phases représentées sur la figure I-6. Nous avons vu que, lorsque l'on suit une isotherme d'Andrews, le changement de phase se fait non seulement à température constante, mais aussi à pression constante. Considérons le système Σ constitué de deux phases quelconques α et β , évoluant selon une transformation isotherme et isobare, sous l'effet d'une variation de volume infiniment lente (c'est le cas dans l'expérience d'Andrews lorsque le système se trouve au point M, sur la figure I-2). Comme dans cette expérience le travail échangé avec l'extérieur est uniquement d'origine mécanique (déplacement du piston), l'enthalpie libre du système Σ demeure constante tout au long de la transformation (cf. démonstration au paragraphe B-III-4), et l'on vérifie en permanence :

$$\boxed{dG = 0} \quad (\text{Eq. II-3})$$

La règle des moments nous indique que les fractions massiques x_α et x_β des phases α et β évoluent avec le volume total du système. Le système Σ étant fermé, la conservation de la masse implique :

$$dm_\alpha = -dm_\beta \quad (\text{Eq.II-4})$$

m_α et m_β sont respectivement les masses des phases α et β . Par ailleurs, l'enthalpie libre étant une grandeur extensive, l'enthalpie libre G du système Σ est la somme des enthalpies libres des deux phases :

$$G = g_\alpha(T, p)m_\alpha + g_\beta(T, p)m_\beta$$

g_α est l'enthalpie libre massique de la phase α et g_β l'enthalpie libre massique de la phase β . Chaque phase prise séparément peut être considérée comme un système simple ouvert, dont l'état est complètement décrit par la connaissance de la température T , de la pression P , et de la masse m_α ou bien m_β , selon la phase considérée. L'enthalpie libre massique étant une grandeur intensive, elle ne dépend que de la température et de la pression, comme nous l'avons indiqué dans la relation ci-dessus. Or, la température et la pression étant constantes tout au long de la transformation considérée, les enthalpies libres massiques g_α et g_β le sont aussi.

Appliquons à présent la relation II-3, suivie de la relation II-4 :

$$dG = g_\alpha(T, p)dm_\alpha + g_\beta(T, p)dm_\beta = 0 \quad \Rightarrow \quad [g_\alpha(T, p) - g_\beta(T, p)]dm_\alpha = 0$$

Or, comme la variation de volume imposée au système provoque nécessairement une variation de la masse de chaque phase (règle des moments), $dm_\alpha \neq 0$. On en déduit qu'à l'équilibre thermodynamique, la relation suivante doit nécessairement être vérifiée :

$$\boxed{g_\alpha(T, p) = g_\beta(T, p)}$$

Remarque : en effectuant une démonstration analogue, on montre qu'au point triple, où coexistent trois phases α , β et γ la condition d'équilibre s'écrit :

$$g_\alpha(T, p) = g_\beta(T, p) = g_\gamma(T, p)$$

II-3 Établissement de l'équation de Clapeyron.

Considérons à présent une transformation réversible élémentaire qui amène un système composé de deux phases α et β de l'état initial (T, p) à l'état final $(T+dT, p+dp)$. La transformation suivie cette fois-ci n'est ni isotherme, ni isobare. Cependant, l'équilibre étant réalisé à chaque instant, les relations suivantes sont nécessairement vérifiées :

$$g_\alpha(T, p) = g_\beta(T, p) \quad \text{et} \quad g_\alpha(T+dT, p+dp) = g_\beta(T+dT, p+dp)$$

Si l'on effectue la différence membre à membre des deux équations ci-dessus, il vient :

$$dg_\alpha = dg_\beta$$

Or, d'après la définition de l'enthalpie libre massique g on a, de façon générale :

$$g = u - Ts + pv$$

Avec u l'énergie interne massique, s l'entropie massique et v le volume massique. Par ailleurs, l'application conjointe du premier et du 2^{ème} principe à l'unité de masse subissant une transformation réversible permet d'écrire :

$$du = Tds - pdv$$

Des trois relations ci-dessus, on tire :

$$-s_{\alpha} dT + v_{\alpha} dp = -s_{\beta} dT + v_{\beta} dp \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{(s_{\beta} - s_{\alpha})}{(v_{\beta} - v_{\alpha})} = \frac{\Delta s_{\alpha\beta}}{(v_{\beta} - v_{\alpha})}$$

On obtient finalement l'équation de Clapeyron en utilisant la relation II-1 :

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T(v_{\beta} - v_{\alpha})}} \quad (\text{Eq. II-5})$$

Cette équation relie la pente de la courbe de saturation à la température, à la chaleur latente, et à la différence des volumes massiques entre les deux phases.

II-4 Application de l'équation de Clapeyron.

a) Équilibre solide-vapeur.

La sublimation ne peut se produire qu'à une température inférieure à celle du point triple, donc nécessairement très inférieure à la température critique. On en déduit que les deux hypothèses suivantes sont toujours vérifiées :

- le volume massique du solide est négligeable devant celui de la vapeur ($v_s \ll v_v$) ;
- la vapeur est un gaz parfait ; son volume massique vérifie donc : $v_v = \frac{rT}{p}$.

Compte-tenu de ces hypothèses, l'équation de Clapeyron s'écrit, pour la transition solide-vapeur :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pL_{sv}}{rT^2}$$

La chaleur latente de sublimation L_{sv} étant positive, on voit que la pente de la courbe de saturation est elle aussi positive : la pression de vapeur saturante est une fonction croissante de la température.

Il ne reste plus qu'à intégrer cette relation pour obtenir une forme approchée de l'équation de la courbe d'équilibre solide-vapeur. Si l'on explore un domaine de température peu important, en restant proche du point triple, la chaleur latente peut alors être supposée constante, et égale à sa valeur au point triple (donnée par la relation II-2). On obtient alors par intégration :

$$\boxed{p = p_0 \exp\left[\frac{L_{sv}}{r} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right]}$$

Pour fixer la constante d'intégration, il faut connaître la pression p_0 à une certaine température T_0 (on peut par exemple adopter les coordonnées du point triple : $T_0 = T_T$ et $p_0 = p_T$).

b) Équilibre solide-liquide.

L'équation de Clapeyron s'écrit à présent :
$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{sl}}{T(v_l - v_s)} \quad (\text{Eq. II-6})$$

Les volumes spécifiques des phases en présence (solide et liquide) sont maintenant du même ordre, ce qui explique la très forte pente de la courbe d'équilibre (courbe en gras sur la figure II-1). Cette fois-ci, la pente de la courbe d'équilibre peut-être positive ou négative, selon que le volume du liquide est plus grand ou plus petit que celui du solide. Si le liquide est plus volumineux (donc plus léger), la pente est positive : c'est le cas le plus fréquent. Inversement, si le volume du liquide est inférieur à celui du solide (liquide plus lourd que le solide), la pente de la courbe est négative. Ce deuxième cas, plus rare, est toutefois celui de l'eau (en effet, les glaçons flottent à la surface d'un verre d'eau).

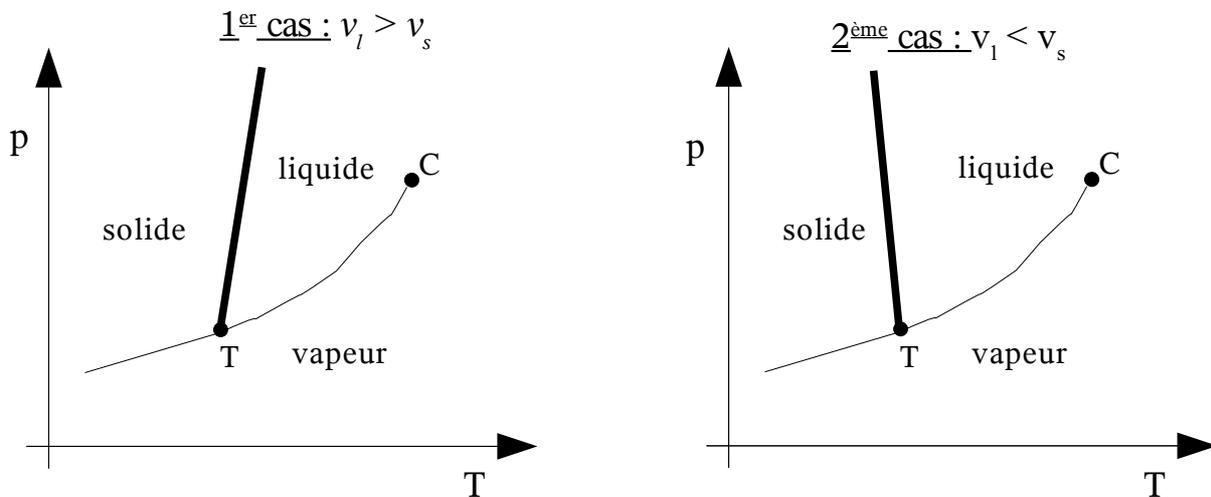


Figure II-1 : pente de la courbe solide-liquide.

Remarque : dans le premier cas ($v_l > v_s$), à cause de la forte pente de la courbe d'équilibre, transformer le liquide en solide par compression isotherme (expérience d'Andrews) oblige à atteindre des pressions très élevées dès que la température à laquelle on travaille est trop grande par rapport à celle du point triple (l'opération devient d'ailleurs techniquement impossible pour des températures supérieures à la température critique). Dans le deuxième cas ($v_l < v_s$), la transformation est évidemment impossible quelle que soit la température. Par contre, on peut faire fondre le solide en augmentant la pression (principe du fil à couper la glace).

Là encore, une forme approchée de l'équation de la courbe d'équilibre peut être obtenue par intégration de l'équation de Clapeyron. On fera les hypothèses suivantes :

- les volumes massiques des solides et des liquides variant peu avec la pression et la température, on les supposera constants ;
- La très forte pente de la courbe d'équilibre fait que, même pour de fortes variations de pression, la température varie peu. On supposera donc la chaleur latente constante.

Avec ces hypothèses, l'intégration de la relation II-6 aboutit à :

$$p = p_0 + \frac{L_{sl}}{(v_l - v_s)} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

c) Équilibre liquide-vapeur.

Variation de la chaleur latente avec la température.

L'équation de Clapeyron permet de déterminer comment varie la chaleur latente au voisinage du point critique. En effet, l'équation II-5 permet d'écrire :

$$L_{lv} = \frac{dp}{dT} T (v_v - v_l)$$

La chaleur latente s'annule donc au point critique, puisque $v_v = v_l$ en ce point (par définition, le point critique est l'intersection des courbes d'ébullition et de rosée). Poursuivons en dérivant la relation ci-dessus par rapport à la température :

$$\frac{dL_{lv}}{dT} = \left(\frac{d^2 p}{dT^2} T + \frac{dp}{dT} \right) (v_v - v_l) + \frac{dp}{dT} T \left(\frac{dv_v}{dT} - \frac{dv_l}{dT} \right)$$

Cette relation se simplifie au point critique (car ni la dérivée de p par rapport à T ni sa dérivée seconde ne divergent au point critique) :

$$\frac{dL_{lv}}{dT} = \frac{dp}{dT} T \left(\frac{dv_v}{dT} - \frac{dv_l}{dT} \right) \quad \Rightarrow \quad \frac{dL_{lv}}{dT} = \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 T \left(\frac{dv_v}{dp} - \frac{dv_l}{dp} \right)$$

Or, au point critique, la tangente commune aux courbes d'ébullition et de rosée est horizontale. On en déduit qu'en ce point :

$$\frac{dv_l}{dp} \rightarrow +\infty \quad \text{et} \quad \frac{dv_v}{dp} \rightarrow -\infty \quad \Rightarrow \quad \frac{dL_{lv}}{dT} \rightarrow -\infty .$$

L'allure générale de la fonction $L_{lv}(T)$ est représentée sur la figure II-2. Elle admet une tangente verticale au point critique. Loin du point critique, on peut généralement supposer que la chaleur latente de vaporisation est une fonction linéaire de la température ($L_{lv} = L_0 - BT$).

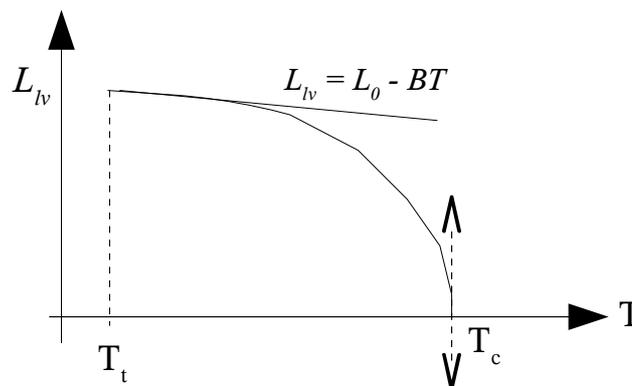


Figure II-2 : allure générale de la fonction $L_{lv}(T)$.

Intégration de l'équation de Clapeyron..

Loin du point critique ($T \ll T_c$), le volume spécifique du liquide est négligeable devant celui de la vapeur, qui peut par ailleurs être considérée comme un gaz parfait. Si l'on travaille sur un domaine de température réduit (typiquement $\Delta T < 30K$), on peut supposer la chaleur latente constante, et on obtient le même type de relation que pour la sublimation :

$$p = p_0 \exp\left[\frac{L_{lv}}{r} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

Si, cherchant une relation valable sur un plus grand domaine de température, on admet que la chaleur latente est une fonction linéaire de la température ($L_{lv} = L_0 - BT$), on obtient alors la formule de Dupré :

$$p = p_0 \exp\left[\frac{L_0}{r} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{B}{r} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)\right]$$

Enfin, si l'on travaille à des pressions élevées, la vapeur ne se comporte plus comme un gaz parfait, et le volume du liquide n'est plus forcément négligeable devant celui de la vapeur. On utilise alors des relations empiriques, adaptées à tel ou tel type de système et de gamme de température. On se bornera à citer la formule d'Antoine, très utilisée pour l'eau et les solvants organiques :

$$p = \exp\left[A - \frac{B}{(T - C)}\right]$$

On donne dans le tableau II-1 les valeurs des coefficients A, B et C pour quelques corps purs.

	A	B	C	Tmin/Tmax (K)
Eau	23,196 4	3816,44	46,13	285/490
Éthanol	23,804 1	3 803,98	41,68	270/370
Acétone	21,545 7	2940,46	35,93	240/350
Toluène	20,903 4	3094,54	53,77	265/320

Tableau II-1 : coefficients de la formule d'Antoine (T en K, p en Pa) et domaine de validité.

II-5 Transitions de 1^{ère} et de 2^{ème} espèce.

Une transition est dite de 1^{ère} espèce lorsqu'elle provoque une discontinuité des dérivées premières de l'enthalpie libre, qui sont l'entropie et le volume. c'est le cas des exemples traités ci-dessus. Elle est d'ordre supérieur à un lorsque ce sont les dérivées d'ordre supérieur qui subissent cette variation, par exemple la capacité calorifique, comme dans le cas de la transition hélium I-hélium II (figure II-3).

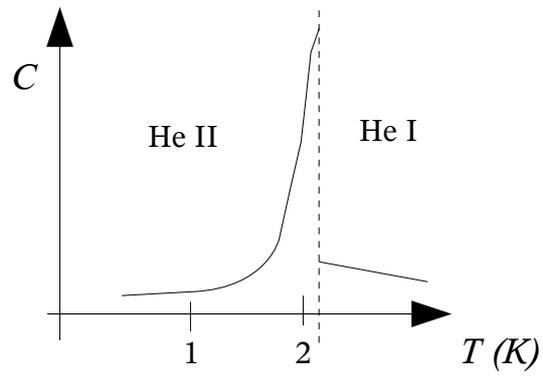


Figure II-3 : transition de phase hélium I-hélium II

D – Machines thermiques.

D-I Introduction.

Une machine thermique est un ensemble plus ou moins complexe destiné à faire en sorte qu'un système thermodynamique (en général un fluide) échange de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

Une machine thermique doit pouvoir fonctionner pendant une durée indéfinie. Ce n'est possible que si le système thermodynamique utilisé effectue des cycles, c'est à dire s'il revient périodiquement à son état initial. Lorsque la machine échange de la matière avec son environnement, elle est dite **ouverte** (c'est le cas du moteur à combustion interne qui équipe les automobiles). Dans le cas contraire, elle est dite à **cycle fermé** (c'est le cas du moteur à combustion externe, tel que la machine à vapeur).

Une machine est dite **motrice** si, à l'issue d'un cycle, elle a fourni un travail au milieu extérieur (machine à vapeur, centrale de production d'électricité) ; elle est dite **réceptrice** dans le cas contraire (compresseur, machine frigorifique).

Enfin, les machines **monothermes** n'échangent de la chaleur qu'avec une seule source thermique, alors que les machines **dithermes** échangent de la chaleur avec deux sources thermiques, à des températures différentes. Nous avons vu au chapitre B-II-4 que les machines monothermes (compresseur, radiateur électrique,...) ne pouvaient être que réceptrices, et non motrices. Comme il n'y a rien à ajouter à ce que nous avons déjà dit sur ce type de machines, nous les laisserons de côté dans ce chapitre, pour nous consacrer aux machines dithermes, en nous limitant cette année aux machines à cycle fermé.

Remarque : on peut toujours imaginer des machines fonctionnant avec plus de deux sources thermiques. De telles machines ne sont guère utilisées en pratique, à l'exception du réfrigérateur à absorption (trois sources thermiques, à des températures différentes).

D-II Les machines dithermes motrices.

II-1 Principe général.

Les machines motrices à cycle fermé utilisent la plupart du temps un fluide diphasique. Le transfert de l'énergie entre les différents organes de la machine repose ainsi sur la chaleur latente de changement de phase, ce qui permet à débit de fluide égal un transfert d'énergie beaucoup plus important que celui qui serait basé sur la chaleur sensible d'un fluide monophasique. Le schéma de principe d'une telle machine est représenté sur la figure II-1. Dans ce qui suit, les bilans d'énergie (chaleur et travail) sont faits sur un cycle effectué par l'unité de masse de fluide.

La source chaude est constituée des gaz brûlés issus de la combustion de charbon, de fuel, etc, ou bien par le circuit d'eau primaire d'une centrale nucléaire. La chaleur Q_1 est transférée de la source chaude au fluide dans le bouilleur (également appelé générateur de vapeur). La source froide est constituée soit par une circulation d'air à la température ambiante, soit par de l'eau circulant en circuit fermé et refroidie par de l'air, soit par de l'eau prélevée et rejetée dans un cours d'eau. Le fluide est mis en contact avec la source froide dans le condenseur, dans lequel on lui retire la chaleur Q_2 . Enfin, le fluide cède un travail W_i à la turbine. Une partie de ce travail est récupéré pour actionner la pompe, qui ramène le fluide dans son état initial. En supposant que la pompe cède un

travail W_p au fluide, l'installation délivre le travail net W_{net} défini comme suit :

$$W_{net} = |W_t| - |W_p| = -(W_t + W_p)$$

Le rendement η_{th} de la machine est le rapport du travail net fourni par l'installation sur la chaleur reçue de la source chaude :

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_1}$$

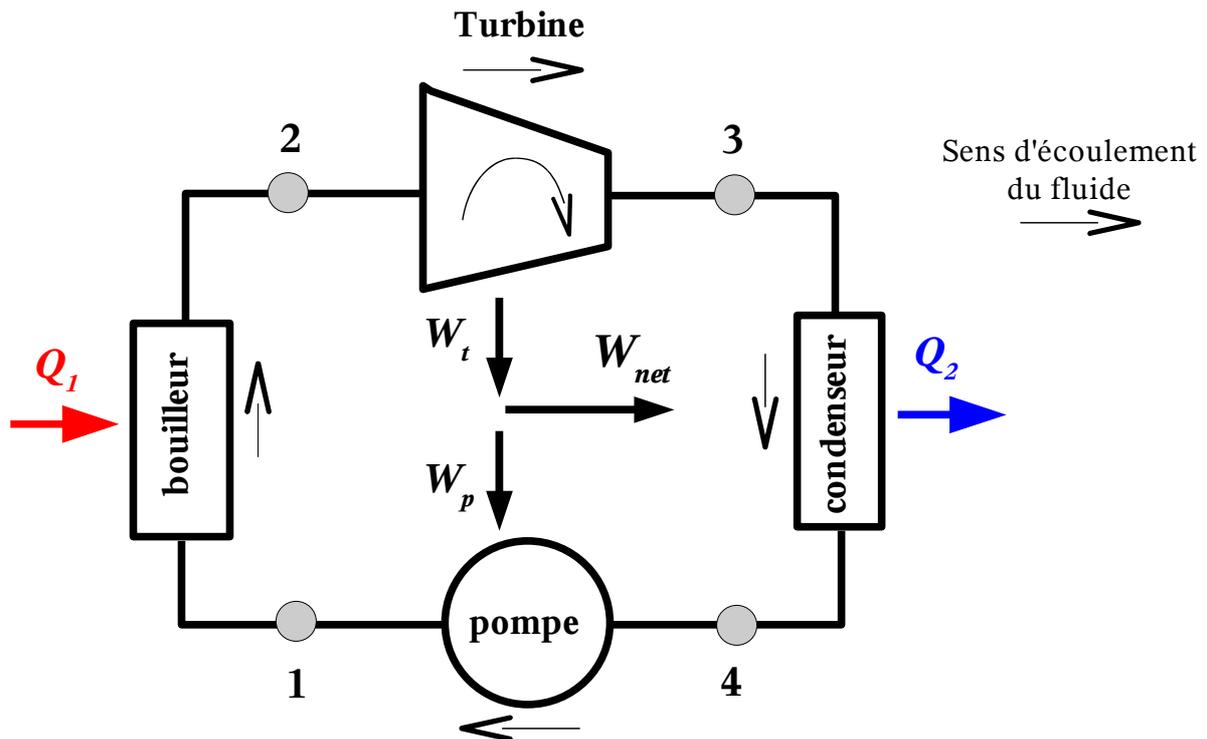


Figure II-1 : schéma de principe d'une machine motrice à circuit fermé.

Remarque 1 : une turbine simple est constituée d'une roue mobile qui récupère le travail issu de la détente de la vapeur d'eau dans les aubages. Une turbine étagée est composée de plusieurs roues, calées sur le même arbre. Dans les anciennes machines à vapeur, dites alternatives, la détente de la vapeur actionnait un piston en mouvement dans un cylindre.

Remarque 2 : ce type de machines motrices est dit à combustion externe, car la combustion est faite à l'extérieur du fluide. Les moteurs utilisés sur les automobiles modernes sont à combustion interne, pour la raison inverse.

II-2 Cycle de Carnot.

C'est le cycle de référence pour ce type de machines. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- la détente dans la turbine et la compression dans la pompe sont adiabatiques réversibles ;
- l'apport de chaleur dans le bouilleur et le retrait de chaleur dans le condenseur se font de façon réversible, à température constante.

Par conséquent, le cycle de Carnot est par définition un cycle réversible (donc idéal), composé de deux transformations isentropiques (2-3 et 4-1) et de deux transformations isothermes (1-2 et 3-4). Initialement, la machine de Carnot fonctionnait avec un fluide monophasique (de l'air) ce qui, outre le fait qu'elle ne délivrait qu'une faible puissance, posait des problèmes techniques pour la réalisation des transformations isothermes 1-2 et 3-4. Travailler avec un fluide diphasique permet de résoudre cette difficulté. En effet, si l'on néglige les pertes de charge (dues au frottements dans le fluide, lesquels sont supposés nuls si l'on suppose une évolution réversible), la pression est uniforme dans le bouilleur d'une part, et dans le condenseur d'autre part. Or, tant que les phases liquide et vapeur sont en présence, toute transformation isobare est également isotherme. Pour que les transformations 1-2 et 3-4 soient isothermes, il suffit donc d'inscrire la totalité du cycle dans la zone diphasique du diagramme de Clapeyron, comme c'est le cas sur la figure II-2.

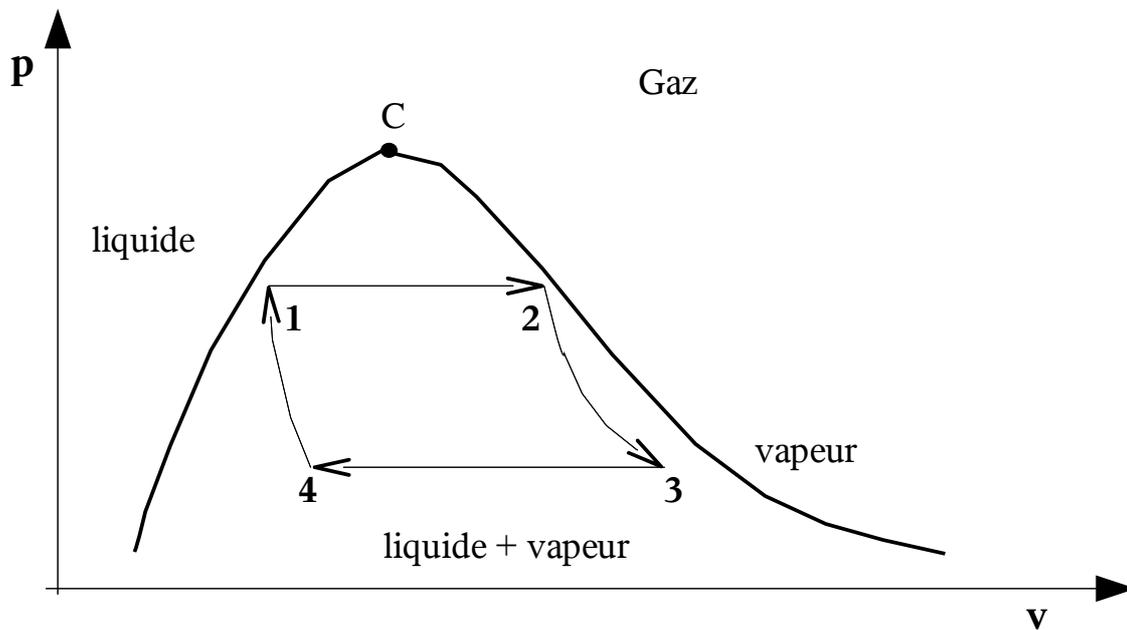


Figure II-2 : représentation du cycle de Carnot sur le diagramme de Clapeyron (volume massique en abscisse).

Remarque : l'aire du cycle est égale au travail échangé avec l'extérieur par une masse de fluide égale à l'unité. On a donc :

$$W_t + W_p = - \int_{\text{cycle}} p dv \quad \Rightarrow \quad W_{\text{net}} = \int_{\text{cycle}} p dv$$

Le travail net échangé au cours d'un cycle par l'unité de masse est égal à la valeur absolue de l'aire du cycle. La puissance nette de l'installation est égale au produit de ce travail net par le débit de fluide (lequel est égal à la masse de fluide utilisé, divisée par la durée d'un cycle).

Le cycle de Carnot se représente facilement sur un diagramme entropique (entropie massique en abscisse et température en ordonnée). Les isothermes étant des droites horizontales, et les isentropiques des droites verticales, il prend la forme d'un rectangle (figure II-3). Le rendement η_c du cycle de Carnot peut être déduit de l'application successive des deux principes de la thermodynamique. En effet, le premier principe donne :

$$Q_1 + Q_2 + W_t + W_p = 0 \quad \Rightarrow \quad W_{\text{net}} = Q_1 + Q_2$$

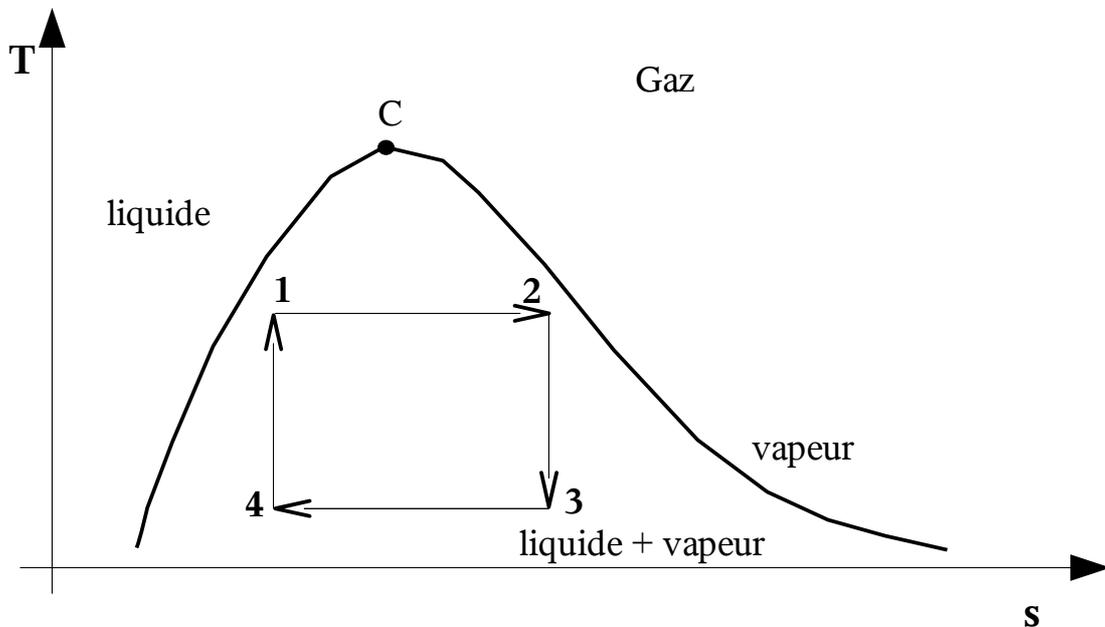
D'après la définition générale donnée pour le rendement d'une machine ditherme motrice, on en déduit :

$$\eta_c = -\frac{W_t + W_p}{Q_1} = \frac{(Q_1 + Q_2)}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

En tenant compte de la réversibilité du cycle, le deuxième principe permet d'écrire :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Le rendement d'une machine fonctionnant selon le cycle de Carnot ne dépend que de l'écart de température entre les deux sources thermiques, et s'annule avec lui. En effet, dans le cas de deux sources à températures égales, on se trouve ramené au cas d'une machine monotherme, incapable de produire un travail au cours d'un cycle.



Figure

II-3 : représentation du cycle de Carnot sur le diagramme entropique.

Remarque : l'aire du cycle sur le diagramme entropique est égale à la chaleur échangée avec l'extérieur. En effet :

$$Q_1 = T_1 (s_2 - s_1) \quad \text{et} \quad Q_2 = T_2 (s_4 - s_3) \quad \Rightarrow \quad Q_1 + Q_2 = (T_1 - T_2)(s_2 - s_1)$$

qui n'est autre que l'aire du rectangle. Or, comme d'après le premier principe, on a :

$$Q_1 + Q_2 = -(W_t + W_p) = W_{net}$$

On en déduit que l'aire du cycle sur le diagramme entropique est aussi égale au travail net.

Effet des irréversibilités sur le rendement.

On sait qu'un cycle réversible est idéal. Considérons le cycle réel suivant, constitué de transformations toutes irréversibles :

- Apport de la chaleur Q'_1 au fluide en le mettant en contact avec une source thermique à la température T_1 .
- Détente adiabatique dans une turbine, au cours de laquelle le travail W'_t est transféré.
- Retrait de la chaleur Q'_2 en mettant le fluide en contact avec une source à la température T_2 ($T_2 < T_1$).
- Compression adiabatique, au cours de laquelle le travail W'_p est cédé au fluide.

Le premier principe appliqué à l'unité de masse au cours d'un cycle s'écrit encore :

$$Q'_1 + Q'_2 + W'_t + W'_p = 0$$

Par contre, le deuxième principe donne à présent : $\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = -S_{pr}$

On en déduit l'expression du rendement du cycle réel :

$$\eta_{irr\acute{e}v} = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 S_{pr}}{Q'_1} = \eta_c - \frac{T_2 S_{pr}}{Q'_1}$$

Comme $Q'_1 > 0$ (chaleur reçue de la source chaude), et que $S_{pr} > 0$ en vertu du deuxième principe, on en déduit que les irréversibilités ne peuvent que dégrader le rendement :

$$\eta_{irr\acute{e}v} < \eta_c$$

En d'autres termes, le rendement du cycle réel est nécessairement inférieur à celui du cycle réversible idéal.

II-3 Modifications du cycle de Carnot : cycles de Rankine et de Hirn.

Dans le cycle de Carnot, c'est un fluide diphasique qui circule dans la pompe, ce qui pose un certain nombre de problèmes techniques. La puissance consommée pour un débit de fluide donné est élevée, le rendement effectif de la pompe est mauvais, et ses parties mécaniques subissent une érosion prématurée. Le cycle de Rankine (figure II-4) permet de remédier à cela : le condenseur est dimensionné de façon à condenser la totalité du fluide, et c'est un liquide exempt de vapeur qui se présente à l'entrée de la pompe (point 4 du nouveau cycle). En contrepartie, il faut ajouter une transformation isobare 1-1' dans la première partie du bouilleur, pour amener le liquide à la saturation, avant de commencer à produire de la vapeur.

Dans le même ordre d'idée, le cycle de Hirn (figure II-5) permet d'éviter la présence d'un fluide diphasique dans la turbine en dimensionnant le bouilleur de façon à surchauffer la vapeur dans la transformation isobare 2'-2. De cette façon, le fluide ne revient dans la zone diphasique qu'à la sortie de la turbine.

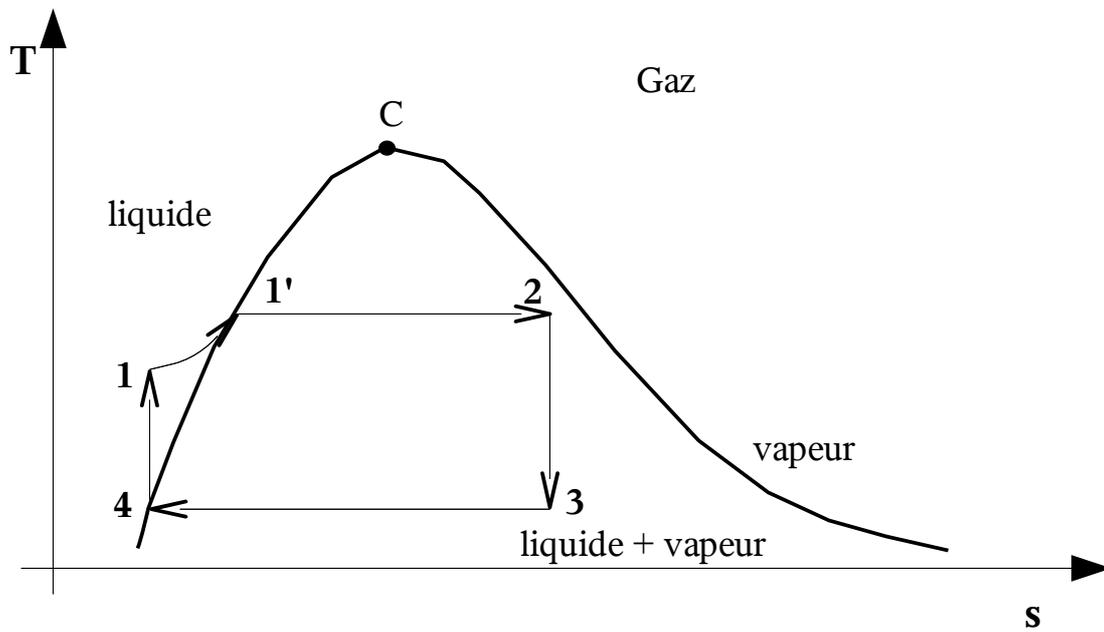


Figure II-4 : cycle de Rankine.

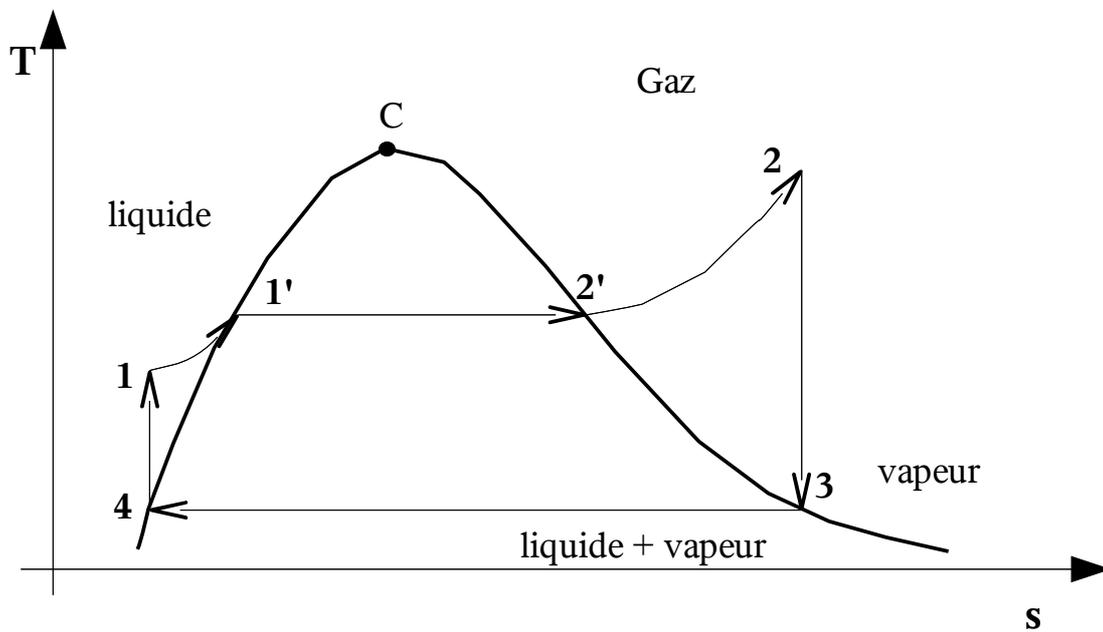


Figure II-5 : cycle de Hirn.

Remarque : les transformations 1-1' et 2'-2 sont isobares, mais pas isothermes, puisqu'elles concernent des fluides monophasiques (liquide pour la première, vapeur pour la deuxième).

Comparaison entre les rendements du cycle de Hirn et du cycle de Carnot.

Pour tout cycle réversible, la chaleur Q_1 reçue par l'unité de masse de fluide est l'aire sous la courbe 1-2 :

$$Q_1 = \int_{1-2} T ds$$

On montre de la même façon que le travail net est égal à l'aire du cycle :

$$W_{net} = Q_1 + Q_2 = \int_{1-2} T ds + \int_{3-4} T ds = \int_{cycle} T ds$$

En repérant par la lettre H les grandeurs relatives au cycle de Hirn, et par la lettre C celles relatives au cycle de Carnot opérant entre les mêmes températures extrêmes que celui de Hirn, l'application des observations précédentes donne :

$$\eta_H = \frac{W_{net}^H}{Q_1^H} = \frac{W_{net}^C - |X|}{Q_1^C - |X|}$$

X est l'aire hachurée sur la figure II-6. En utilisant les inégalités suivantes : $0 < |X| < W_{net}^C < Q_1^C$

On démontre facilement que :

$$\frac{W_{net}^H}{Q_1^H} < \frac{W_{net}^C}{Q_1^C} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\eta_H < \eta_C}$$

Le cycle de Hirn a donc un rendement inférieur au cycle de Carnot. Cette démonstration se généralise sans peine à n'importe quel cycle réversible. On en déduit que le cycle de Carnot est celui qui a le meilleur rendement possible. C'est pour cela qu'il sert de référence pour les machines à cycle fermé même si, en pratique, c'est le cycle de Hirn qui est utilisé, à cause des problèmes techniques évoqués ci-dessus.

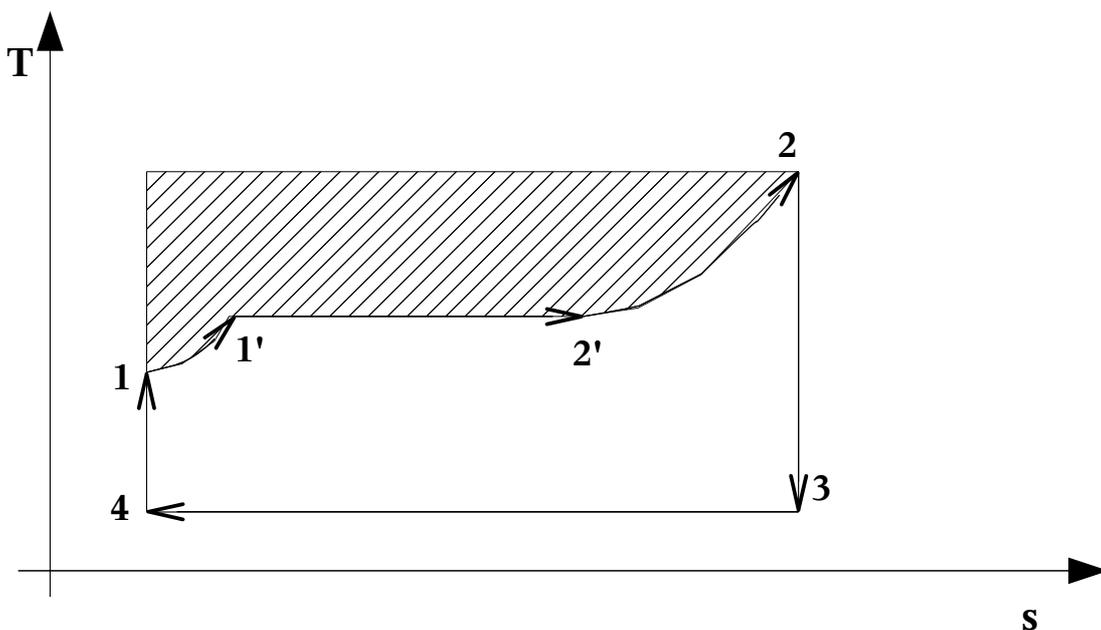


Figure II-6 : comparaison entre les cycles de Hirn et de Carnot.

La conclusion sur les machines motrices à cycle fermé peut donc se résumer de la façon suivante :

- aucun cycle réversible ne peut avoir de rendement supérieur à celui de Carnot ;
- toute irréversibilité ne peut que dégrader le rendement.

On en déduit que, une fois les températures des sources chaude et froide fixées, le rendement du cycle de Carnot est le rendement le plus élevé que l'on puisse atteindre, quelle que soit la machine envisagée.

II-4 Rendement isentropique.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que le fonctionnement de la pompe et de la turbine était isentropique, ce qui correspond à un fonctionnement idéal. Le fonctionnement réel s'écarte de ce fonctionnement idéal à cause des irréversibilités et des pertes thermiques. On chiffre cet écart par un paramètre appelé rendement isentropique, dont la définition varie selon que l'appareil considéré est moteur ou récepteur. Pour une turbine, on a :

$$\eta_{is} = \frac{\text{Travail récupéré}}{\text{Travail isentropique}}$$

Et pour une pompe :

$$\eta_{is} = \frac{\text{Travail isentropique}}{\text{Travail fourni}}$$

Dans tous les cas, le rendement isentropique est compris entre 0 et 1.

D-III Les machines dithermes réceptrices.

III-1 Coefficient de performance.

Les machines réceptrices dithermes peuvent se classer en deux catégories, qui se distinguent par l'utilisation qui en est faite :

- les pompes à chaleur, destinées à apporter la chaleur Q_1 à la source chaude ;
- les machines frigorifiques, destinées à retirer la chaleur Q_2 à la source froide.

Il n'y a pas de différence de principe entre ces deux types de machines. On définit non pas un rendement, mais un coefficient de performance, appelé COP :

$$COP = \frac{|\text{Chaleur utile}|}{\text{Travail fourni}}$$

On en déduit que, pour une pompe à chaleur et une machine frigorifique, on a respectivement :

$$\boxed{COP_{PAC} = \frac{-Q_1}{W}} \quad \text{et} \quad \boxed{COP_{FRIG} = \frac{Q_2}{W}}$$

Remarque : le coefficient de performance d'une pompe à chaleur est nécessairement supérieur à 1.

Celui d'un réfrigérateur peut être supérieur ou inférieur à 1.

III-2 Machines à air : cycle de Joule.

On a vu que la température d'un gaz augmente lorsqu'il subit une compression isentropique, alors qu'il se refroidit lors d'une détente isentropique. Le cycle de Joule est basé sur ce principe. C'est un cycle réversible, qui utilise un système monophasique (gaz). Il est représenté sur la figure III-1, et défini de la façon suivante :

- une compression isentropique 1-2 ;
- une transformation isobare 2-3, au cours de laquelle le gaz cède de la chaleur à la source chaude ;
- une détente isentropique 3-4 ;
- 1 transformation isobare 4-1, au cours de laquelle le gaz reçoit de la chaleur de la source froide.

Le cycle de Joule est représenté sur la figure III-1.

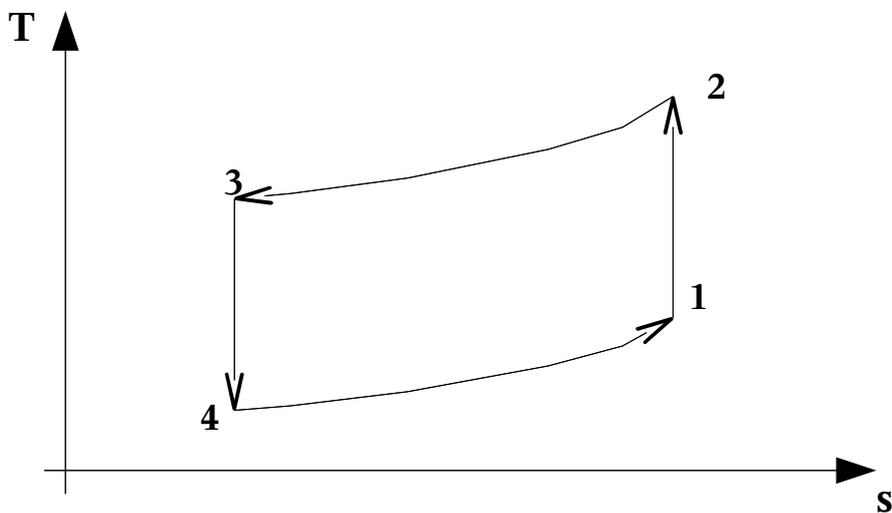


Figure III-1 : cycle de Joule.

III-3 Machines à fluide condensable.

On peut appliquer aux machines réceptrices la même remarque qu'aux machines motrices : le soucis de réaliser des machines compactes, utilisant des quantités réduites de fluide pour un flux thermique transféré donné, font que l'on préfère généralement opérer avec un fluide diphasique plutôt qu'avec un gaz comme dans le cas précédent.

L'architecture générale des machines à fluide condensable est donnée sur la figure III-2. Le fluide passe dans l'évaporateur, dans lequel il reçoit la chaleur Q_2 de la source froide. Il est ensuite comprimé (le compresseur lui communique le travail W), puis passe dans le condenseur, dans lequel il cède la chaleur Q_1 à la source chaude. Le cycle est bouclé grâce au détendeur, qui rabaisse la pression à son niveau initial, sans échange de travail ni de chaleur avec l'extérieur.

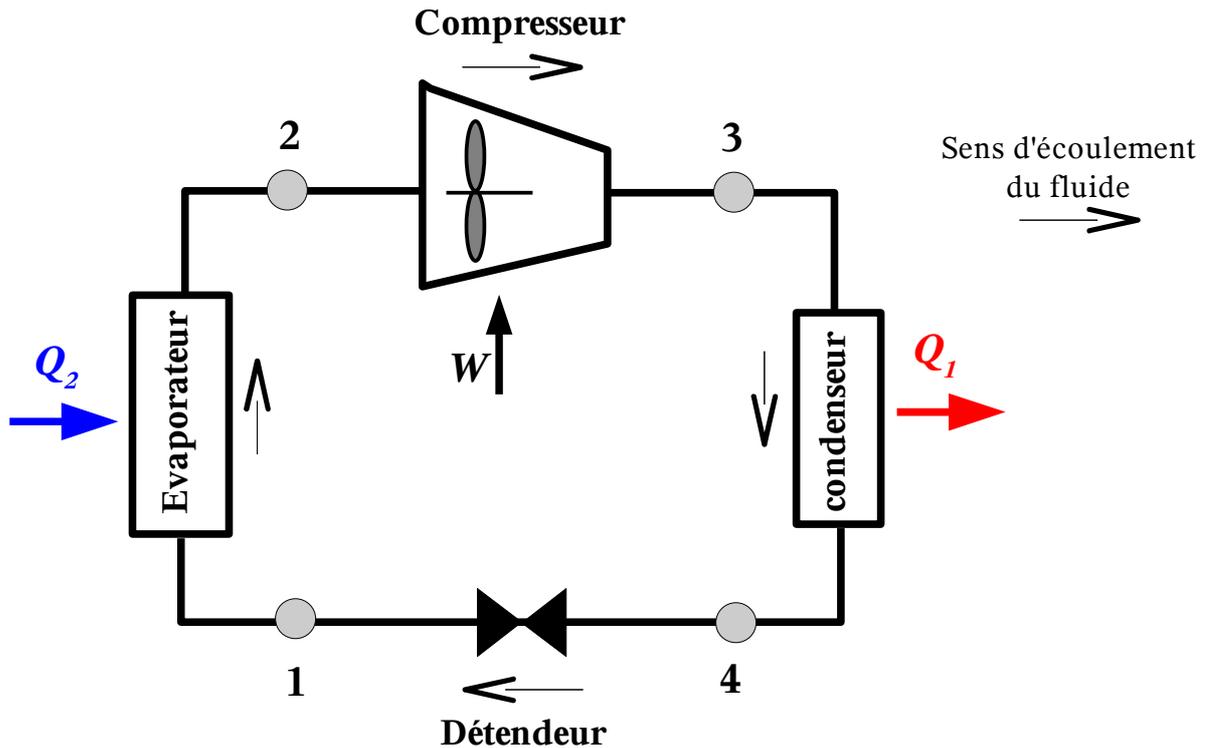


Figure III-2 : cycle de Joule.

On peut refaire la même démarche que pour les machines motrices, et définir un cycle de Carnot entièrement inscrit dans la zone diphasique du diagramme de Clapeyron ou du diagramme entropique. En pratique, pour des raisons techniques, on fait en sorte d'alimenter le compresseur en vapeur saturante, exempte de liquide. On obtient alors le cycle suivant :

- Transformation 1-2 isobare et isotherme, de façon à convertir l'intégralité du fluide en vapeur, en l'amenant sur la courbe de saturation.
- Compression isentropique 2-3 de la vapeur.
- Transformation 3-4 isobare, qui peut se décomposer en deux parties : une transformation 3-3' destinée à ramener le fluide sur la courbe de saturation (évolution isobare mais non isotherme, car le fluide est alors monophasique), suivie d'une transformation 3'-4 isobare et isotherme.
- Détente 4-1, au cours de laquelle le système n'échange ni travail ni chaleur avec l'extérieur. On montrera dans le cours de L3, lors de l'étude des systèmes ouverts, qu'une telle transformation se fait à enthalpie constante.

Remarque : sur un réfrigérateur domestique, le condenseur se présente généralement sous la forme d'une grille noire située au dos de l'appareil. On peut s'assurer en mettant la main dessus qu'il cède effectivement de la chaleur au milieu extérieur.

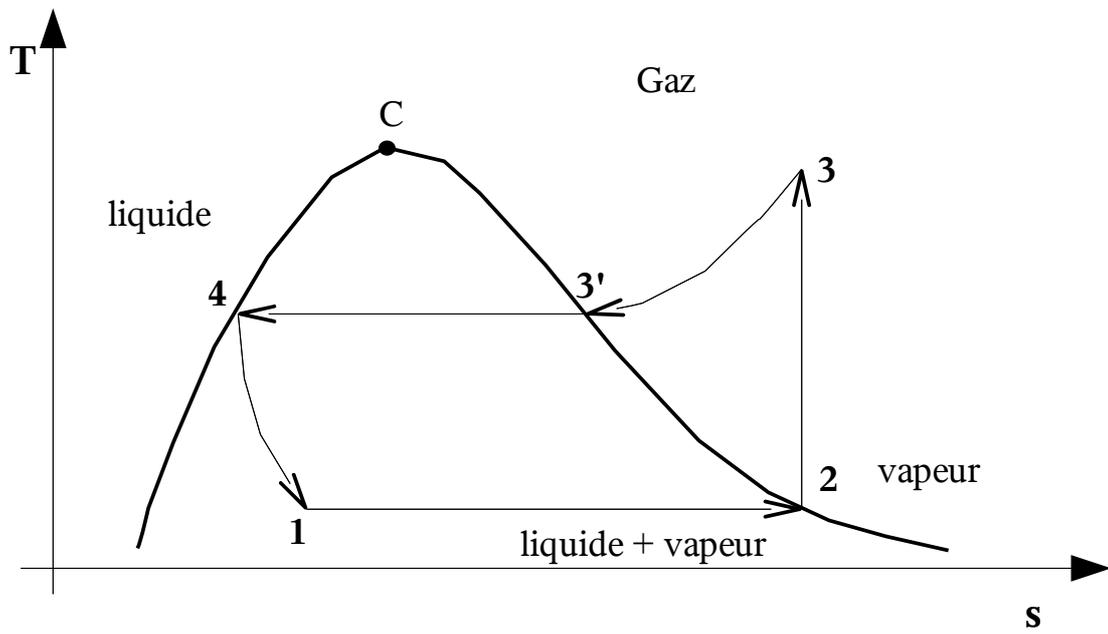


Figure III-3 : cycle d'une machine réceptrice à fluide condensable.