

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Abbas Laghrour - Khenchela
Faculté des Sciences et Technologie

Département des Sciences de la Matière
2^{ème} Année Licence Physique

THERMODYNAMIQUE

Cours

Lazhar MEROUANI

Université Abbas Laghrour – Khenchela - Algérie

AVANT-PROPOS

Ce cours de Thermodynamique est destiné aux étudiants de 2^{ème} année universitaire en Licence des Sciences de la Matière dans la filière de Physique Générale.

Pour ces étudiants, la thermodynamique est généralement considérée comme une discipline totalement nouvelle et souvent difficile à appréhender. L'objectif visé par ce cours est de rendre cette matière plus attrayante et faciliter son assimilation. Les lois fondamentales sont introduites progressivement en s'appuyant sur les outils mathématiques nécessaires et sur des applications concrètes. Le manuscrit comporte les chapitres suivants :

- Le chapitre 1 est une introduction générale permettant de définir certaines notions de base telles que le système thermodynamique, les variables d'état, l'équilibre thermodynamique ainsi que les transformations réversibles et irréversibles.
- Le chapitre 2 est consacré aux notions de température, de pression d'un fluide, de travail mécanique et de quantité de chaleur échangée par un système avec l'extérieur.
- Le chapitre 3 est destiné à la description des différents modes de transferts thermiques : conduction, convection, rayonnement thermique ainsi qu'un bref aperçu des lois mathématiques régissant ces transferts.
- Le chapitre 4 pose les bases théoriques du premier principe de la thermodynamique, la définition des fonctions d'état telles que l'énergie interne et l'enthalpie. Les relations entre les chaleurs massiques d'un gaz parfait et les principales transformations thermodynamiques sont ensuite présentées en détail.
- Le chapitre 5 concerne la théorie cinétique des gaz. On présente les hypothèses du modèle du gaz parfait, le calcul de la pression d'un gaz, la température absolue et les capacités calorifiques. La notion de libre parcours moyen des particules permet d'établir les coefficients de conductibilité thermique et de diffusion gazeuse.
- Le chapitre 6 est consacré à la présentation du second principe de la thermodynamique à partir de la notion d'entropie. Quelques exemples de calcul de la variation d'entropie d'un système sont également traités.
- Le chapitre 7 présente d'abord les énoncés de Kelvin et de Clausius du second principe de la thermodynamique, suivis de la définition des différents types de machines thermiques (moteurs thermiques, machines frigorifiques et pompes à chaleur). Le théorème de Carnot sert ensuite à établir la limite maximale du rendement thermique et de l'efficacité de ces machines.
- Les critiques et suggestions sont les bienvenues.

TABLE DES MATIERES

Avant-propos
Table des matières
Nomenclature

Chapitre 1. Généralités

1. But de la thermodynamique
2. Système thermodynamique
 - 2.1. Cas particuliers
 - 2.2. Convention de signe
3. Variables d'état
4. Etat d'équilibre thermodynamique
5. Transformations thermodynamiques
 - 5.1. Définition
 - 5.2. Quelques transformations particulières
 - 5.3. Transformation réversible
 - 5.4. Exemple de transformation réversible
 - 5.5. Transformation irréversible
6. Variation des grandeurs thermodynamiques
 - 6.1. Relations entre les dérivées partielles
 - 6.2. Coefficients thermoélastiques d'un fluide

Chapitre 2. Notions de travail et de chaleur

1. Notion de température
 - 1.1. Définition
 - 1.2. Echelles de température
 - 1.2.1. Echelle Celsius
 - 1.2.2. Température absolue
 - 1.3. Thermomètre
2. Notion de chaleur
 - 2.1. Quantité de chaleur
 - 2.2. Généralisation à N corps
 - 2.3. Chaleur massique
 - 2.4. Capacité calorifique
 - 2.5. Loi de Dulong et Petit
 - 2.6. Chaleur latente de changement de phase
3. Pression dans un fluide en équilibre
 - 3.1. Définition
 - 3.2. Pression atmosphérique
 - 3.3. Equation fondamentale de la statique des fluides
 - 3.3.1. Cas d'un liquide
 - 3.3.2. Cas d'un gaz
 - 3.4. Mesure des pressions
 - 3.4.1. Manomètres
 - 3.4.2. Baromètres
4. Travail des forces de pression

- 4.1. Expression du travail
- 4.2. Cas particuliers

Chapitre 3. Notions sur les modes de transferts thermiques

- 1. Introduction
- 2. Conduction
 - 2.1. Mécanisme de la conduction
 - 2.2. Loi fondamentale de la conduction
 - 2.3. Formulation vectorielle
 - 2.4. Résistance thermique
- 3. Convection
 - 3.1. Mécanisme de la convection
 - 3.2. Flux de chaleur
 - 3.3. Convection naturelle
 - 3.4. Convection forcée
- 4. Rayonnement thermique
 - 4.1. Mécanisme du rayonnement
 - 4.2. Loi de Stefan–Boltzmann
- 5. Coexistence des 3 modes de transferts thermiques

Chapitre 4. Premier principe de la thermodynamique

- 1. Énoncé du premier principe
- 2. Enthalpie H
- 3. Chaleurs massiques
 - 3.1. Définitions
 - 3.2. Chaleurs massiques d'un gaz parfait
 - 3.2.1. Définition
 - 3.2.2. Formule de Mayer
 - 3.2.3. Constante adiabatique d'un gaz
- 4. Transformations réversibles d'un gaz parfait
 - 4.1. Fonctions d'état
 - 4.2. Transformation isotherme
 - 4.2. Transformation isobare
 - 4.3. Transformation isochore
 - 4.3. Transformation adiabatique
 - 4.3.1. Calcul du travail
 - 4.3.2. Relations entre grandeurs d'état
 - 4.3.3. Pente de l'adiabatique
- 5. Transformation polytropique
 - 5.1. Équation d'état
 - 5.2. Calcul du travail et de la quantité de chaleur

Chapitre 5. Théorie cinétique des gaz

- 1. Introduction
- 2. Modèle du gaz parfait
- 3. Vitesse quadratique moyenne
- 4. Pression d'un gaz parfait

5. Température
 - 5.1. Définition
 - 5.2. Théorème de l'équipartition de l'énergie
6. Equation d'état des gaz parfaits
7. Capacités calorifiques
8. Libre parcours moyen
9. Phénomènes de transport dans les gaz
 - 9.1. Conductivité thermique
 - 9.2. Coefficient de diffusion gazeuse

Chapitre 6. Second principe de la thermodynamique

1. Insuffisances du premier principe
2. Entropie
 - 2.1. Définition
 - 2.2. Principe du maximum d'entropie
 - 2.3. Autre formulation
3. Quelques exemples de calcul de ΔS
 - 3.1. Exemple 1 : deux corps en contact thermique
 - 3.2. Exemple 2 : refroidissement d'un corps
4. Entropie d'un gaz parfait
 - 4.1. Expression de s en fonction de (T, V)
 - 4.2. Expression de S en fonction de (T, P)
 - 4.3. Expression de S en fonction de (P, V)
5. Diagramme entropique (T, S)

Chapitre 7. Machines thermiques

1. Définitions
 - 1.1. Source de chaleur
 - 1.2. Cycle de transformations
2. Enoncés classiques du second principe de la thermodynamique
 - 2.1. Enoncé de Kelvin
 - 2.2. Enoncé de Clausius
3. Machines thermiques
 - 3.1. Définition
 - 3.2. Moteur thermique
 - 3.3. Machine frigorifique
 - 3.4. Pompe à chaleur
4. Relation de Clausius
5. Cycle de Carnot
 - 5.1. Description du cycle
 - 5.2. Moteur de Carnot
 - 5.3. Machine frigorifique de Carnot
6. Théorème de Carnot
7. Cycle d'un moteur de Beau de Rochas
 - 7.1. Description du cycle
 - 7.2. Calcul du rendement thermique

Références

NOMENCLATURE

Symbole	Définition	Unité SI
c	Chaleur massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
c_p, c_v	Chaleur massique isobare, isochore	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C	Capacité calorifique molaire	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
C_p, C_v	Capacité calorifique molaire isobare, isochore	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
C_k	Capacité calorifique molaire polytropique	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
e	Coefficient d'efficacité	/
e'	Coefficient d'efficacité thermique	/
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
Gr	Nombre de Grashof	/
H	Enthalpie	J
h	Enthalpie massique	$J.kg^{-1}$
h	Dénivellation	M
h	Coefficient de transfert convectif	$W.m^{-2}.K^{-1}$
k	Exposant polytropique	/
k	Constante de Boltzmann $k = 1.38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$	$J.K^{-1}$
K	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
L_f	Chaleur latente de fusion	$J.kg^{-1}$
L_v	Chaleur latente de vaporisation	$J.kg^{-1}$
m	Masse	kg
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
M	Emittance du corps rayonnant	$W.m^{-2}$
n	Nombre de moles	mol
n'	Densité moléculaire	molécules/ m^3
Nu	Nombre de Nusselt	/
P	Pression	Pa
Pr	Nombre de Prandtl	/
Q	Quantité de chaleur	J
r	Constante réduite des gaz parfaits	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits $R = 8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	/
S	Entropie	$J.K^{-1}$
s	Entropie massique	$J.K^{-1}.kg^{-1}$
t	Température Celsius	$^{\circ}C$
T	Température absolue	K
U	Energie interne	J
u	Energie interne massique	J/kg
V	Volume	m^3
v	volume massique	m^3/kg
v	vitesse	m/s
W	Travail mécanique	J
x	Titre massique de vapeur	/

Lettres grecques

α	Coefficient de dilatation isobare	K^{-1}
β	Coefficient de compressibilité isochore	K^{-1}
γ	Constante adiabatique d'un gaz	/
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
χ	Coefficient de compressibilité isotherme	Pa^{-1}
μ	Potentiel chimique	$J.mol^{-1}$
η	Rendement thermique	/
σ	Constante de Stefan $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$	$W.m^{-2}.K^{-4}$
σ	Section efficace de collision	m^2
λ	Libre parcours moyen	m
ϕ	Flux de chaleur	W
φ	Densité de flux thermique	$W.m^{-2}$
ε	Emissivité d'un corps rayonnant	/



CHAPITRE 1

GENERALITES

1. BUT DE LA THERMODYNAMIQUE

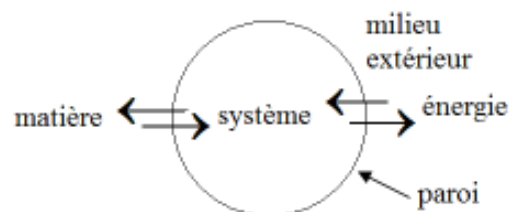
La thermodynamique, comme branche de la physique, se constitua au début du 19^{ème} siècle avec le développement des machines thermiques (moteurs à combustion, machines à vapeur,...). Elle avait pour objectif d'établir les lois régissant la conversion de chaleur en travail mécanique dans les machines thermiques et d'étudier les conditions de l'efficacité maximale de cette conversion. Par la suite, la thermodynamique dépassa progressivement le cadre de ces problèmes techniques et son objectif se généralisa à l'étude des transformations de systèmes lors des échanges d'énergie (chaleur, énergie mécanique, énergie chimique, ...) avec le milieu extérieur, ainsi que les possibilités de conversion entre ces différentes formes d'énergie.

On peut distinguer quatre branches principales de la thermodynamique :

- La thermodynamique classique : elle s'intéresse aux systèmes matériels finis et les considère sous leur aspect macroscopique, en utilisant des grandeurs brutes mesurables à notre échelle (température, pression, volume, ..).
- La thermodynamique statistique : dont le but est l'étude de la répartition statistique des grandeurs mécaniques (position, vitesse) à l'échelle microscopique, en considérant des hypothèses sur la structure atomique de la matière. Elle présente l'avantage de conduire à une description plus fondamentale des propriétés de la matière et des phénomènes physiques.
- La thermodynamique technique : qui traite des applications pratiques de la thermodynamique à l'étude des machines thermiques, machines frigorifiques et installations thermiques.
- La thermodynamique chimique : qui concerne l'étude des propriétés thermodynamiques des équilibres chimiques, des chaleurs de réaction et des échanges d'énergie accompagnant les réactions chimiques.

2. SYSTEME THERMODYNAMIQUE

On appelle système thermodynamique un corps, ou ensemble de corps, entouré par une surface fermée dite paroi à travers laquelle se font les échanges d'énergie (chaleur Q , travail W) et de matière avec le milieu extérieur (Fig. 1.1).



Exemples de systèmes thermodynamiques :

Gaz contenu dans un cylindre de moteur à combustion, atmosphère, corps humain, ...

Fig. 1.1. Schéma d'un système thermodynamique

2.1. Cas particuliers

On peut distinguer des systèmes particuliers suivants :

- Système fermé : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur : système à paroi imperméable.

Le système reste à masse constante, mais peut échanger de l'énergie (travail W , chaleur Q) avec le milieu extérieur (Fig.1.1.a)

- Système ouvert : possibilité d'échange de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur (Fig. 1.1.b)

- Système isolé : pas d'échange de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur; paroi imperméable, adiabatique et indéformable (Fig. 1.1.c)

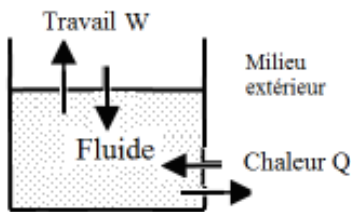


Fig. 1.1.a. Exemple de système fermé: fluide contenu dans un récipient fermé

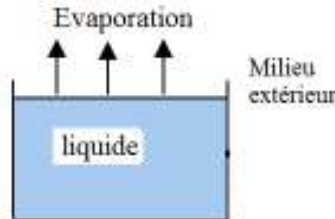


Fig. 1.1.b. Exemple de système ouvert: liquide en évaporation

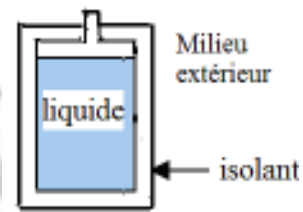


Fig. 1.1.c. Exemple de système isolé : Liquide contenu dans une bouteille thermos fermée

2.2. Convention de signe

La convention internationale relative au signe du travail et de la chaleur est la suivante :

- Toute énergie (chaleur Q , travail W) reçue par le système est comptée positivement.
- Toute énergie cédée par le système vers le milieu extérieur est comptée négativement (Fig. 1.2).

Exemples :

- Au cours d'une compression, le système reçoit du travail ($W > 0$)
- Au cours d'une détente, le système fournit du travail ($W < 0$)
- Au cours d'un échauffement, le système reçoit de la chaleur ($Q > 0$)
- Au cours d'un refroidissement, le système cède de la chaleur ($Q < 0$)

Remarque : Les notions de travail et de chaleur seront abordées en détail dans le chapitre suivant.

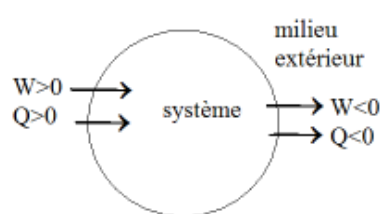


Fig.1.2. Convention de signe

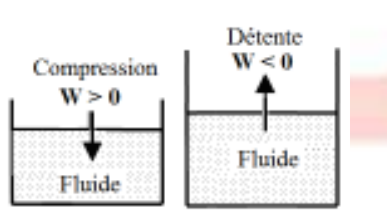


Fig.1.2.a. Compression, détente

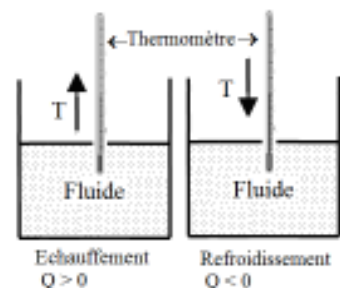


Fig. 1.2.b. Echauffement, refroidissement

3. VARIABLES D'ETAT

C'est un ensemble de paramètres utilisés pour caractériser de façon unique l'état macroscopique et les propriétés globales du système. On distingue deux types de grandeurs :

- variables intensives : indépendantes de la quantité de matière, par exemple la pression P , la température T , la masse volumique ρ , la concentration C ,... Ce sont des grandeurs locales définies en chaque point du système.

- variables extensives : proportionnelles à la quantité de matière contenue dans le système, par exemple le volume V , la masse m , le nombre de moles n , ... Toute propriété extensive est une grandeur totale ayant une valeur unique caractéristique de l'état du système.

Les 4 variables de base généralement utilisées pour définir l'état thermodynamique d'un système, sont la température T , la pression P , le volume V et le nombre de moles n . Ces variables ne sont pas indépendantes mais sont reliées entre elles par l'équation d'état du type $f(P, V, T, n) = 0$ caractéristique du fluide et qui fera l'objet d'une étude ultérieure.

4. ETAT D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Un système est à l'état d'équilibre thermodynamique lorsque ses variables d'état sont définies et demeurent constantes et uniformes au cours du temps et qu'il n'existe aucun transfert de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur. Dans ce cas, les trois équilibres (thermique, mécanique, chimique) sont réalisés simultanément, traduisant l'uniformité de la température, de la densité et de la composition de chaque phase en tout point du système.

5. TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES

5.1. Définition

On considère une masse déterminée d'un fluide dans un récipient à paroi imperméable, formant un système fermé. On appelle transformation thermodynamique, le passage du système d'un état d'équilibre initial (1) à un état d'équilibre final (2) au cours de laquelle il échange de la chaleur ou du travail avec le milieu extérieur, conduisant à un changement de ses variables d'état (Fig. 1.3).

Pour des raisons pratiques, dans le cas d'un fluide à masse et composition chimique constante, on considère les 3 variables : pression, température et volume, dont deux suffisent pour caractériser l'état du système. L'évolution de ces variables est généralement représentée dans des systèmes de coordonnées appelés diagrammes d'état, le plus utilisé étant le diagramme (P, V) ou diagramme de Clapeyron (Fig. 1.4).

Dans l'exemple représenté sur la Fig. 1.3, le gaz dans le cylindre est à l'état initial 1 caractérisé par les variables P_1, V_1, T_1 . Si le piston descend, le gaz est comprimé conduisant à une augmentation de la pression et une diminution du volume. Le gaz évolue vers l'état final 2 correspondant aux valeurs des variables P_2, V_2, T_2 . Cette transformation appelée compression est représentée dans le diagramme de Clapeyron par une courbe dont la forme dépend de la variation des paramètres d'état du gaz au cours de cette transformation (Fig. 1.4).

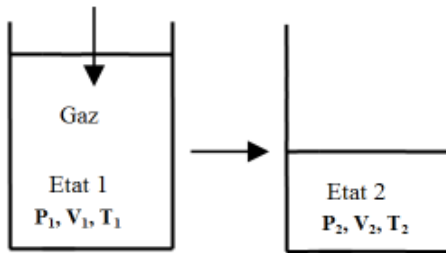


Fig. 1.3. Exemple de transformation thermodynamique

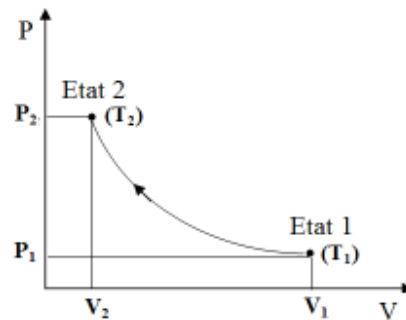


Fig.1.4. Diagramme de Clapeyron (P,V)

5.2. Quelques transformations particulières

Ce sont des transformations s'effectuant sous certaines conditions extérieures particulières :

- isobare : à pression maintenue constante,
- isochore : à volume constant,
- isotherme : à température constante,
- adiabatique : sans échange de chaleur avec l'extérieur.

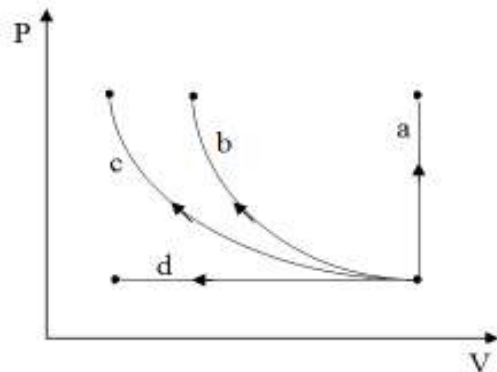


Fig. 1.5. Différents types de transformations

Ces transformations sont représentées dans le diagramme de Clapeyron par des courbes indiquées dans la Fig. 1.5.

- a: isochore,
- b: adiabatique,
- c: isotherme,
- d: isobare

5.3. Transformation réversible

Une transformation réversible est un processus idéal qui s'effectue par une succession d'états d'équilibre très voisins. Théoriquement, c'est une transformation très lente pouvant être décrite par une courbe continue passant par des états d'équilibre intermédiaires successifs depuis l'état initial jusqu'à l'état final. Les variables (P, T, ...) définissant l'état du système ont des valeurs bien déterminées en tout point du système durant tout le parcours. En outre, le système peut repasser par les mêmes états intermédiaires par modification des variables extérieures. Cette réversibilité est théoriquement obtenue lorsqu'il n'y a aucun phénomène dissipatif (frottements solides, viscosité, effet Joule, ...).

5.4. Exemple de transformation réversible

On considère une masse déterminée d'un gaz dans un récipient fermé par un piston mobile à son extrémité supérieure. On suppose tous les frottements négligeables.

- Etat initial (1) : Pression P_1 , Volume V_1 , température T_1

Le piston étant en équilibre mécanique : $\Sigma \vec{F} = \vec{0}$

Par projection des forces sur un axe z dirigé vers le bas, il vient :

$$P_{atm}S + mg - P_1S = 0$$

D'où : $P_1 = P_{atm} + mg/S$

P_1 = pression interne du gaz

P_{atm} = pression atmosphérique extérieure

m = masse du piston

S = surface du piston

- Déroulement de la transformation :

On dépose progressivement sur le piston des masses Δm très petites. Le piston descend petit à petit. A tout instant, à l'équilibre, on peut écrire :

$$P + \Delta P = P_{\text{atm}} + (m + \Delta m)g/S$$

- Etat final (2) : Pression P_2 , Volume V_2 , température T_2

La transformation peut être considérée réversible car elle s'effectue par une suite d'états d'équilibre très voisins où les variables (P , V , T) sont bien définies.

- Transformation inverse 2-1 :

Si on enlève les masses une à une, le piston revient progressivement à son état initial en repassant par les mêmes états intermédiaires.

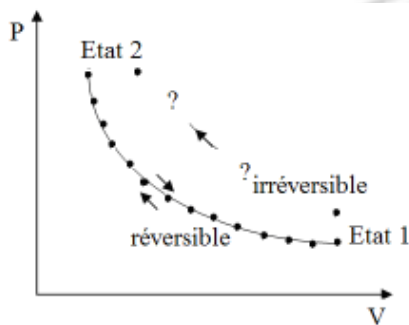


Fig. 1.6. Transformation réversible (courbe du bas) et transformation irréversible (en haut)

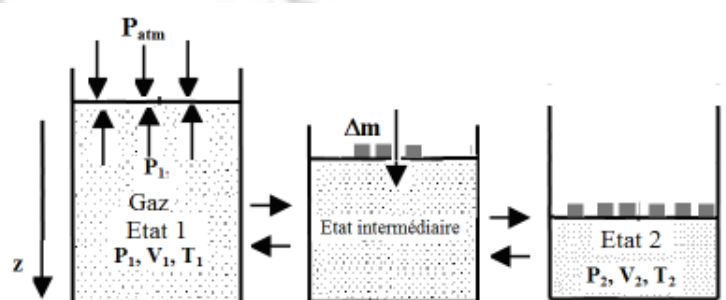


Fig. 1.7. Exemple de transformation réversible

5.5. Transformation irréversible

En fait, les transformations réelles sont en général irréversibles, car elles ne sont pas suffisamment lentes, de sorte que les états intermédiaires ne sont pas bien définis. De plus, les frottements causes d'irréversibilité sont en général inévitables. Dans ce cas, les transformations ne peuvent pas être rigoureusement représentées dans un diagramme d'état (Fig. 1.6).

Toutefois, les transformations réversibles ont une importance théorique considérable car elles constituent généralement de bonnes approximations, donnant lieu à des lois assez simples. Elles permettent également de déterminer le travail théorique maximal d'une machine à fonctionnement supposé réversible. Les écarts entre les deux types de transformations ne sont pas trop grands si les vitesses d'écoulement ne sont pas élevées et si les frottements sont négligeables.

Exemple : Dans le schéma de la figure 1.7, si on dépose (ou si on enlève) toutes les masses en même temps, on obtient une évolution brutale du système, où les états intermédiaires ne peuvent pas être définis. C'est une transformation irréversible.

6. VARIATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Pour un fluide homogène à composition chimique constante, on considère les 3 variables : pression, température et volume pour caractériser l'état du système. Ces 3 variables sont reliées entre elles par l'équation $f(P, V, T) = 0$. L'exemple le plus courant est le gaz parfait dont l'équation d'état est : $f(P, V, T) = PV - nRT = 0$

6.1. Relations entre les dérivées partielles

Soit une transformation infiniment petite de l'état initial (P, V, T) à l'état final (P+dP, V+dV, T+dT). Les variations dP, dV, dT sont des différentielles totales exactes. Du fait de l'existence de l'équation d'état f(P, V, T) = 0, les dérivées partielles sont reliées par les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 1$$

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

Démonstration :

En écrivant successivement l'équation d'état sous la forme P = P(V, T) puis T = T(P, V), les différentielles dP et dT s'écrivent :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

Tirons dT de la première équation :

$$dT = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} dP - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} dV$$

Comme les 2 équations en dT doivent être compatibles, les coefficients de dP et dV sont égaux :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1 / \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

Ce qui entraîne les 2 relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 1$$

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

En permutant les rôles des variables (P, V, T), on obtient des relations analogues.

6.2. Coefficients thermoélastiques d'un fluide

Les coefficients thermoélastiques sont des paramètres qui décrivent la variation de l'une des variables en fonction d'une autre lorsque la troisième est fixée. On définit ainsi 3 coefficients :

- coefficient de dilatation isobare :

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

- coefficient de compressibilité isochore :

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

- coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Le signe moins pour χ permet à ce paramètre d'être positif. En effet, une augmentation de pression à température constante produit une diminution de volume.

En utilisant les définitions de α , β , χ , il vient :

$$\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \chi V = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{1}{\alpha V}\right)(-\chi V)(\beta P) = -1$$

Les 3 coefficients sont donc reliés par la relation :

$$\alpha = \beta\chi P$$

Exemple :

Calculer les 3 coefficients thermoélastiques d'un gaz parfait d'équation $PV - nRT = 0$

Solution :

Ecrivons l'équation d'état sous la forme : $V = nRT/P$, il s'ensuit :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2} = -\frac{V}{P}$$

D'où les expressions des coefficients α et χ :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(-\frac{V}{P}\right) = \frac{1}{P}$$

En écrivant : $P = nRT/V$, on obtient :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

D'où l'expression du coefficient β :

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{nR}{V} = \frac{1}{T}$$

On vérifie également la relation :

$$\alpha = \beta\chi P$$

Remarques :

- Les coefficients α , β et χ sont indépendants de la masse m du fluide.
- Dans le cas des liquides, seuls α et χ peuvent être mesurés avec précision. On peut ensuite en déduire β à partir de la dernière relation exprimée ci-dessus.

CHAPITRE 2

NOTIONS DE TRAVAIL ET DE CHALEUR

1. NOTION DE TEMPERATURE

1.1. Définition

A l'échelle microscopique, la notion de température peut être définie à partir de l'énergie cinétique moyenne E_c liée au degré d'agitation thermique des particules, atomes et molécules (Fig. 2.1). On montre, en théorie cinétique des gaz, que pour un gaz parfait:

$$E_c = \frac{r}{2} kT$$

Où k est la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T est la température absolue et r un nombre entier dépendant de l'atomicité du gaz.

Lorsque T tend vers le zéro absolu (0 K), $E_c = 0$ (pas d'agitation des particules).

Du point de vue macroscopique, la température est une grandeur qui trouve son origine dans nos sensations de chaleur et de froid, provenant du transfert de chaleur entre le corps humain et son environnement. Ainsi la valeur de la température augmente par échauffement et diminue par refroidissement d'un corps.

Remarque : Dans le cas des changements de phase, un corps pur reçoit (ou cède) de la chaleur mais reste à température constante (Fig. 2.2)

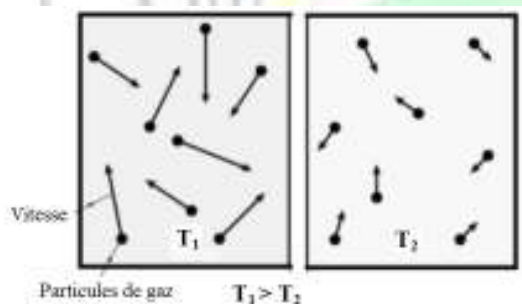


Fig. 2.1. Agitation thermique des particules d'un gaz

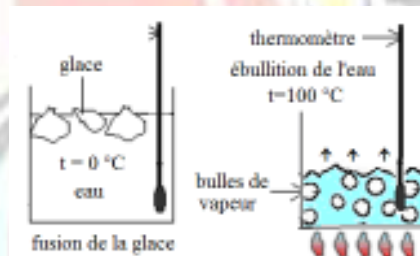


Fig. 2.2. Ébullition de l'eau ($t = 100 \text{ °C}$)
Fusion de la glace ($t = 0 \text{ °C}$)
à la pression $P = 1 \text{ atm}$

1.2. Echelles de température

1.2.1. Echelle Celsius

L'expérience montre que toutes les propriétés physiques (résistivité électrique, masse volumique, ...) d'un corps varient avec la température. En particulier, si on chauffe un corps (solide, liquide ou gaz), son volume augmente : c'est le phénomène de dilatation thermique.

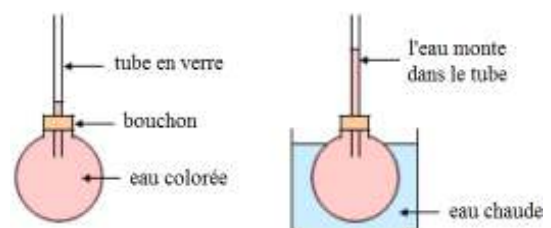


Fig. 2.3. Dilatation thermique de l'eau

Ce phénomène est utilisé pour établir une échelle de température appelée échelle Celsius (notée °C) et définie par les 2 repères fixes suivants (Fig. 2.2):

- $t = 0\text{ °C}$ correspond à la température d'un mélange glace – eau pure à la pression $P = 1\text{ atm}$,
- $t = 100\text{ °C}$ pour l'eau pure en ébullition à la pression $P = 1\text{ atm}$

Une échelle centésimale linéaire nécessite une grandeur thermométrique linéaire. La dilatation d'un liquide (mercure, alcool) dans un tube en verre étant proportionnelle à la variation de température, il s'ensuit la loi d'évolution linéaire suivante :

$$V(t) = V_0 + \frac{(V_{100} - V_0)t}{100}$$

où V_{100} , V_0 désignent respectivement les volumes de liquide à $t = 100\text{ °C}$, 0 °C .

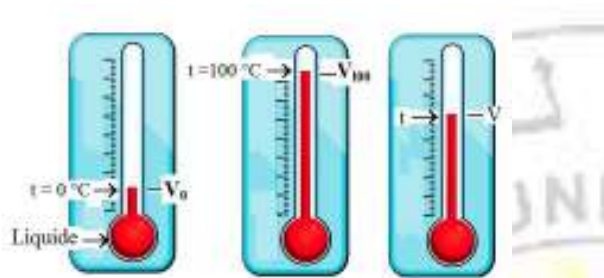


Fig. 2.4. Dilatation d'un liquide avec la température

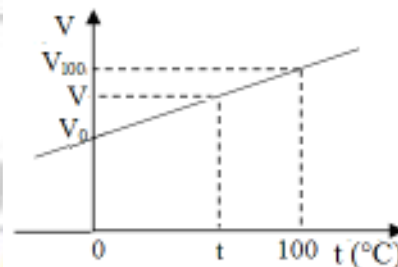


Fig. 2.5. Evolution linéaire de la dilatation d'un liquide en fonction de la température

1.2.2. Température absolue

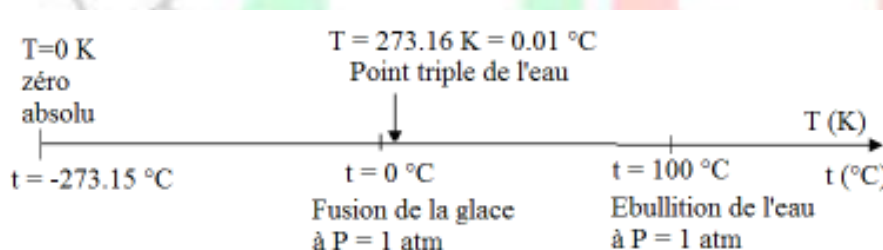
Par ailleurs, on définit aussi l'échelle absolue de température dont l'unité est le Kelvin (K). C'est l'échelle de référence pour le système S.I. Elle admet comme points fixes de référence :

- le zéro absolu $T = 0\text{ K}$ (limite minimale que l'on ne peut en principe jamais atteindre)
- et le point triple de l'eau $T = 273.16\text{ K}$ (point d'équilibre des 3 phases glace – liquide – vapeur).

La relation entre les échelles Celsius et Kelvin s'écrit comme suit :

$$T = t + 273.15$$

T est la température absolue (en K) et t la température exprimée en °C.



1.3. Thermomètre

Le thermomètre à dilatation de liquide est l'instrument le plus classique utilisé pour la mesure des températures. Il est constitué d'un réservoir surmonté d'un capillaire de section faible et régulière (diamètre $\approx 0.2\text{ mm}$) et réalisé le plus souvent en verre. Sous l'effet des variations de température, le liquide se dilate plus ou moins. Son niveau est repéré à l'aide d'une échelle thermométrique gravée sur l'enveloppe. L'espace libre au dessus du liquide, est rempli d'un gaz neutre (azote ou argon) pour empêcher la colonne de

liquide de se fractionner facilement. Lorsque le thermomètre est plongé dans le milieu baignant, le liquide qui se dilate remplit plus ou moins une colonne graduée. Ce qui permet la lecture de la valeur de la température.

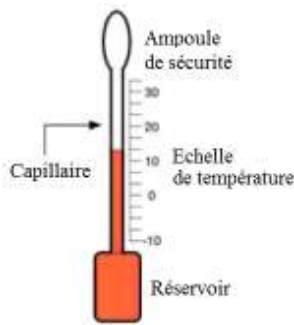


Fig. 2.6. Thermomètre à dilatation de liquide



Fig. 2.7. Thermomètre à mercure

2. NOTION DE CHALEUR

2.1. Quantité de chaleur

La chaleur est une forme d'énergie qui apparaît par suite de la différence de température entre 2 corps, ou lors du changement de phase d'un corps (solide-liquide-gaz).

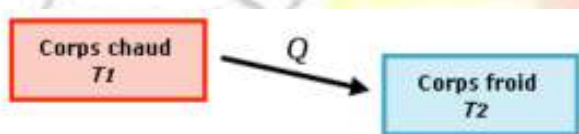


Fig. 2.8. Transfert de chaleur d'un corps chaud vers un corps froid ($T_2 < T_1$)

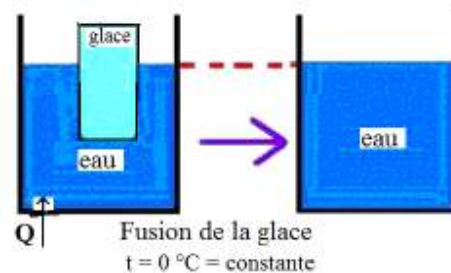


Fig. 2.9. Chaleur latente de fusion à température constante 0°C

Considérons 2 corps (1) et (2) à des températures différentes ($T_2 < T_1$) mis en contact. Le système formé par les 2 corps évolue de façon irréversible vers un état final d'équilibre thermique à une température T_f telle que $T_2 < T_f < T_1$. Il y a donc eu transfert spontané de chaleur du corps chaud (1) vers le corps froid (2).

Quantité de chaleur Q_1 dégagée par le corps (1) :

$$Q_1 = m_1 c_1 (T_f - T_1) < 0,$$

Quantité de chaleur Q_2 absorbée par le corps (2) :

$$Q_2 = m_2 c_2 (T_f - T_2) > 0$$

Le corps 1 s'est refroidi ($T_f < T_1$) et le corps 2 s'est échauffé ($T_f > T_2$).

Si on suppose les pertes de chaleur négligeables, en utilisant le principe de conservation de l'énergie :

$$Q_1 + Q_2 = m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

On en déduit la température finale :

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

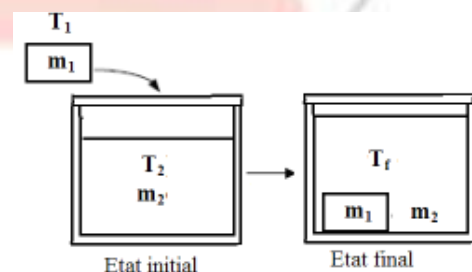


Fig. 2.10. Transfert de chaleur entre 2 corps

Unités SI :

c_1, c_2 = chaleurs massiques des corps 1 et 2 (en $J.kg^{-1}.K^{-1}$)

m_1, m_2 = masses des corps 1 et 2 (en kg)

Q_1 et Q_2 en joules (J)

Autre unité : Q en calories (cal)

Définition de la calorie :

La calorie (cal) correspond à la chaleur qu'il faut fournir à 1 gramme d'eau sous la pression 1 atm pour élever sa température de $14.5\text{ }^\circ\text{C}$ à $15.5\text{ }^\circ\text{C}$: $1\text{ cal} = 4.185\text{ J}$

2.2. Généralisation à N corps

On considère N corps à températures T_i ($i = 1, \dots, N$) mis en contact. A l'équilibre thermique à température finale T_f , la somme algébrique des quantités de chaleur échangées par ces corps est nulle.

$$\sum Q_i = \sum_{i=1}^N m_i c_i (T_f - T_i) = 0$$

On en déduit la température finale T_f :

$$T_f = \frac{\sum_{i=1}^N m_i c_i T_i}{\sum_{i=1}^N m_i c_i}$$

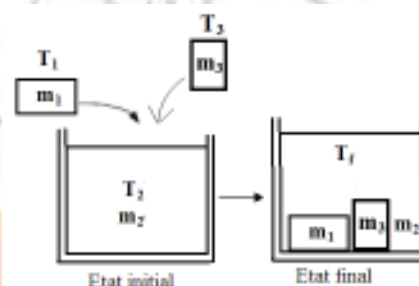


Fig. 2.11. Transfert de chaleur entre N corps

2.3. Chaleur massique

Définition :

La chaleur massique c d'un corps est la quantité de chaleur à fournir à l'unité de masse de ce corps pour élever sa température de 1°C .

$$c = Q/m.\Delta T$$

Corps de référence :

Pour l'eau pure à $t = 15^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ atm}$: $c = 1\text{ cal.g}^{-1}.K^{-1} = 4185\text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$

A titre indicatif, le tableau ci-dessous présente également quelques valeurs de c.

Corps	c ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
Fer	472
Zinc	390
Cuivre	397
Argent	234
Mercure	140
Alcool	2500
Eau	4185

Tableau 2.1. Chaleurs massiques de divers corps (à 15°C)

On constate que l'eau est le liquide dont la chaleur massique la plus élevée. Cette propriété fait de lui un fluide caloporteur de grand intérêt (circuit de refroidissement des moteurs, chauffage central,...)

Remarque

Dans la relation précédente : $Q = mc(T_f - T_i)$, c est supposée invariable avec la température dans l'intervalle $[T_i, T_f]$. En réalité, c dépend de la température T : $c = c(T)$.

Pour un corps dont la température varie de T_i à T_f , la quantité de chaleur élémentaire s'écrit: $\delta Q = mc.dT$

Par intégration :

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mc.dT = m \int_{T_i}^{T_f} c.dT$$

On définit ainsi la chaleur massique moyenne dans l'intervalle $[T_i, T_f]$:

$$\bar{c} = \frac{1}{T_f - T_i} \int_{T_i}^{T_f} c(T).dT$$

Avec : $Q = m\bar{c}(T_f - T_i)$

2.4. Capacité calorifique

Pour un corps de chaleur massique c et de masse m , on définit aussi:

- la capacité calorifique :

$$\mu = mc \text{ (en J.K}^{-1}\text{)}$$

- la capacité calorifique molaire :

$$C = Mc \text{ (en J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$$

La quantité de chaleur s'écrit :

$$\delta Q = \mu.dT \text{ ou } Q = \mu(T_f - T_i)$$

$$\delta Q = nCdT \text{ ou } Q = nC(T_f - T_i)$$

Avec $m = nM$

M = masse molaire, n = nombre de moles, m = masse

Exercice 2.1

On considère le système constitué:

- d'un vase de laiton de masse $m_1 = 230$ g et de chaleur massique $c_1 = 400$ J.kg⁻¹.K⁻¹
- d'un thermomètre contenant une masse $m_2 = 8$ g de mercure ($c_2 = 140$ J.kg⁻¹.K⁻¹) ainsi que le verre du réservoir et de la tige ($m_3 = 4$ g, $c_3 = 837$ J.kg⁻¹.K⁻¹)
- et d'une masse $m_4 = 100$ g d'eau ($c_4 = 4185$ J.kg⁻¹.K⁻¹)

1. Calculer la capacité calorifique totale du système vase + thermomètre + eau

2. Ce système est initialement à température $t = 20^\circ\text{C}$. On y introduit ensuite une masse $m' = 100$ g d'eau à $t' = 50^\circ\text{C}$. Calculer la température finale t_f du système à l'équilibre thermique, en supposant les pertes de chaleur négligeables.

Solution :

1. Calcul de la capacité calorifique :

- Vase : $\mu_1 = m_1c_1 = 0.23 \cdot 400 = 92$ J.K⁻¹

- Thermomètre : $\mu' = m_2c_2 + m_3c_3$

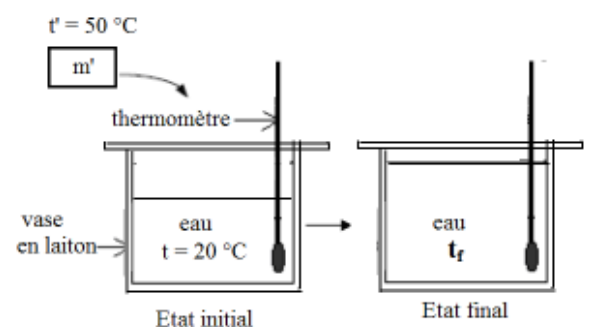
$$\mu' = 0.008 \cdot 140 + 0.004 \cdot 837 = 4.47$$
 J.K⁻¹

- Eau : $\mu_4 = m_4c_4 = 0.1 \cdot 4185 = 418.5$ J.K⁻¹

- Système : $\mu = \mu_1 + \mu' + \mu_4 = 515$ J.K⁻¹

Remarque :

μ' (thermomètre) est supposé négligeable



2. Principe de conservation de l'énergie :

$$\mu(t_f - t) + m'c'(t_f - t') = 0$$

$$\text{D'où : } t_f = \frac{\mu t + m'c't'}{\mu + m'c'} = 33.45 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2.5. Loi de Dulong et Petit

A haute température, les capacités calorifiques molaires des solides tendent vers une valeur limite indépendante de la nature du solide :

$$C = 3R = 3 \cdot 8.314 = 24.9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Pour la plupart des solides, cette loi est assez bien vérifiée.

- Exemple :

Aluminium : $M = 0.027 \text{ kg/mol}$ et $c = 920 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$C = Mc = 24.2 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 3R$$

2.6. Chaleur latente de changement de phase

En thermodynamique, un changement d'état est une transition de phase lors du passage d'un état de la matière à un autre (solide, liquide, gaz). Les changements d'état d'un corps sont de six types : fusion, solidification, vaporisation, liquéfaction, sublimation, condensation solide (voir Fig. 2.12).

Au cours d'un changement d'état d'un corps pur, la température et la pression restent constantes. En effet, la chaleur absorbée par le corps ne se traduit pas par une augmentation de température, mais elle est utilisée pour le changement de phase.

Pour un corps pur de masse m , la quantité de chaleur nécessaire :

- pour la fusion de ce corps (passage de l'état solide à liquide) : $Q = mL_f$

- pour la vaporisation (passage de l'état liquide à vapeur) : $Q = mL_v$

- pour la sublimation (passage de l'état solide à vapeur) : $Q = mL_s$

L_f = chaleur latente de fusion,

L_v = chaleur latente de vaporisation,

L_s = chaleur latente de sublimation

L_f, L_v, L_s en J.kg^{-1}

Inversement, la condensation de vapeur ou la solidification de liquide, libère la même quantité de chaleur :

$$Q = -mL < 0$$

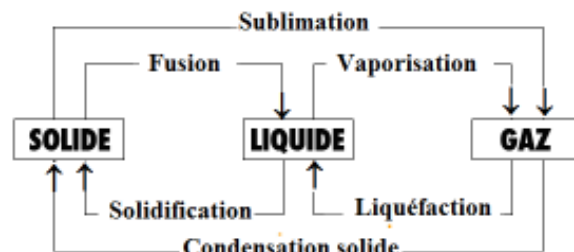


Fig. 2.12. Changements de phase solide-liquide-gaz

Exercice 2.2

Calculer la chaleur totale absorbée par une masse $m = 1 \text{ kg}$ de glace pour passer de la température de $t = -50 \text{ } ^\circ\text{C}$ (glace) à $t' = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ (vapeur pure) à la pression $P = 1 \text{ atm}$.

On donne :

- chaleur latente de fusion de la glace à $t = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$: $L_f = 80 \text{ cal/g}$

- chaleur latente de vaporisation de l'eau à $t = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$: $L_v = 540 \text{ cal/g}$

- chaleur massique moyenne de la glace $c_g = 2090 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- chaleur massique moyenne de l'eau liquide $c_l = 4180 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

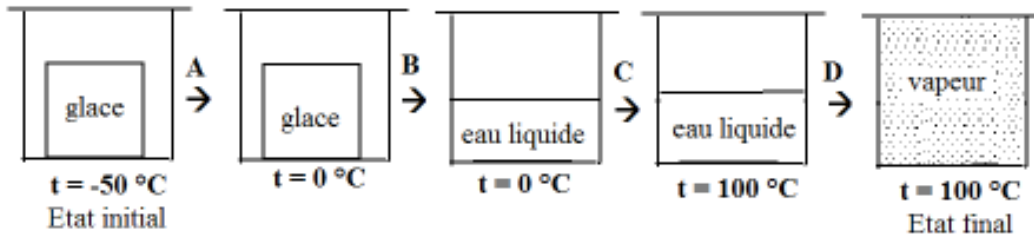


Fig. 2.13. Transformations successives subies par le corps

Solution :

Transformations subies par le corps	Etat	Chaleur absorbée
A : échauffement glace de $t = -50\text{ °C}$ à 0 °C	Solide	$Q_A = mc_g(0-t) = 1.045 \cdot 10^5\text{ J}$
B : fusion totale de la glace à 0 °C	Solide \rightarrow liquide	$Q_B = mL_f = 3.35 \cdot 10^5\text{ J}$
C : échauffement de liquide de 0 °C à 100 °C	Liquide	$Q_C = mc_l(100-0) = 4.18 \cdot 10^5\text{ J}$
D : vaporisation totale de l'eau à 100 °C	Liquide \rightarrow vapeur	$Q_D = mL_v = 22.6 \cdot 10^5\text{ J}$

Chaleur totale absorbée :

$$Q = Q_A + Q_B + Q_C + Q_D = 31.17 \cdot 10^5\text{ J}$$

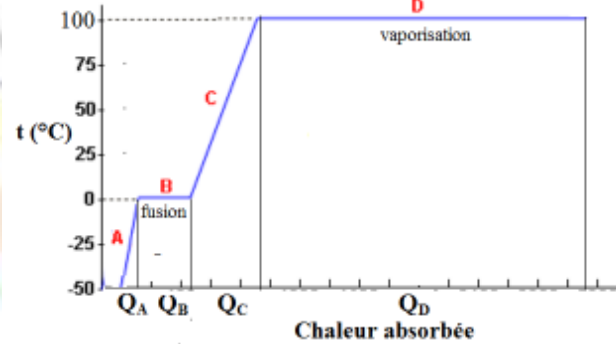


Fig. 2.14. Montée en température depuis l'état solide (glace) jusqu'à l'état vapeur

3. PRESSION DANS UN FLUIDE EN EQUILIBRE

3.1. Définition

Soit un fluide (liquide ou gaz) en équilibre dans un récipient. La force pressante \vec{dF} exercée par le fluide sur un élément de surface dS de la paroi s'écrit :

$$\vec{dF} = P \cdot dS \cdot \vec{n}$$

\vec{n} est le vecteur unitaire normal à dS et dirigé vers l'extérieur.

P est la pression du fluide au point A de la paroi.

Le même raisonnement peut être fait en un point quelconque au sein du fluide. La pression en un point d'un fluide en équilibre est alors indépendante de l'élément de surface qui la définit. C'est une grandeur caractéristique de l'état du fluide.

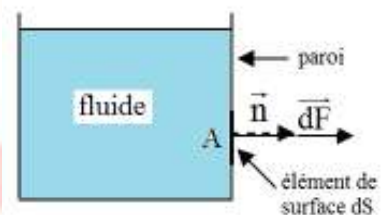


Fig. 2.15. Force pressante dans un fluide en équilibre

Unités de pression :

L'unité SI de pression est le Pascal (Pa).

Parmi les autres unités, citons en particulier :

$$1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}, \quad 1\text{ millibar} = 10^{-3}\text{ bar} = 100\text{ Pa}, \quad 1\text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5\text{ Pa}$$

3.2. Pression atmosphérique

En l'absence de vent, l'air atmosphérique est un gaz en équilibre. Donc, en tout point de l'atmosphère, il y'a une pression, appelée pression atmosphérique. A faible altitude, sa valeur moyenne est d'environ 1 atm. On définit une pression de référence appelée pression atmosphérique normale : $P_{atm} = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

3.3. Equation fondamentale de la statique des fluides

Soit un fluide (liquide ou gaz) en équilibre dans le champ de pesanteur. On montre, en cours de mécanique des fluides, que la condition d'équilibre du fluide s'écrit :

$$\overline{\text{grad}} P = \rho \vec{g}$$

ρ = masse volumique du fluide

\vec{g} = accélération de la pesanteur ($g = 9.8 \text{ m/s}^2$)

La projection de l'équation ci-dessus sur un axe z vertical dirigé vers le haut devient :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g$$

Remarque :

Comme $dP/dz < 0$, la pression diminue lorsque la hauteur z augmente.

a. Cas d'un liquide

Les liquides sont considérés comme des fluides incompressibles (ρ constante). Par intégration entre 2 points quelconques 1 et 2 du liquide, on obtient :

$$\int_1^2 dP = - \int_1^2 \rho g \cdot dz$$

$$P_2 - P_1 = -\rho g(z_2 - z_1) = \rho g h$$

La différence de pression entre 2 points situés dans le même liquide, est proportionnelle à la dénivellation h entre ces 2 points ($h = z_1 - z_2$)

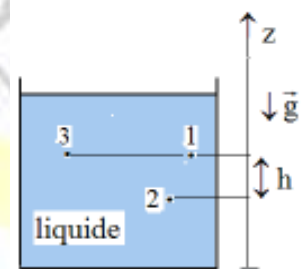


Fig. 2.16. Statique des fluides incompressibles

- Cas particulier :

Si on prend 2 points 1 et 3 situés dans le même plan horizontal ($h = z_1 - z_3 = 0$). D'où : $P_3 = P_1$

La pression est constante en tout point d'un même plan horizontal.

Exemple :

Calculer la pression dans la mer à une profondeur $h = 10 \text{ m}$.

On donne :

- Masse volumique de l'eau de mer : $\rho = 1030 \text{ kg/m}^3$

- A la surface libre de l'eau, la pression est égale à la pression atmosphérique : $P_1 = P_{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

Solution :

Au point 2 : $P_2 = P_1 + \rho g h = 2.022 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 2 P_{atm}$

A une profondeur de 10 m dans la mer, la pression est donc le double de la pression atmosphérique.

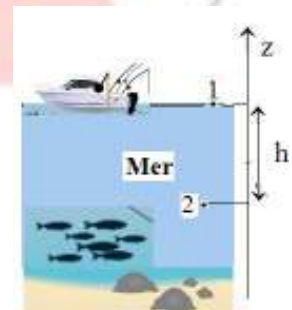


Fig. 2.17. Pression à une profondeur h dans la mer

b. Cas d'un gaz

Les gaz sont des fluides compressibles, car leur masse volumique ρ varie avec la pression P (ρ ne sort pas de l'intégrale).

$$\int_1^2 dP = -\int_1^2 \rho g \cdot dz = -g \int_1^2 \rho dz$$

Dans ce cas, la relation $P_2 - P_1 = \rho gh$ n'est pas valable. Toutefois, en raison de la très faible valeur de la masse volumique ρ des gaz, on montre que la différence de pression entre 2 points relativement proches est négligeable. Ainsi, dans un récipient de hauteur h ne dépassant pas quelques mètres et contenant un gaz en équilibre thermodynamique, la pression du gaz est pratiquement uniforme en tout point du système.

$$P_1 \approx P_2 = P_{\text{gaz}} \text{ si } h < \text{quelques mètres}$$

Exercice 2.3

On considère l'air atmosphérique comme un gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g/mol}$.

On suppose la température constante $t = 25^\circ\text{C}$.

On donne :

- Pression atmosphérique à $z_0 = 0$: $P_0 = 1 \text{ atm}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Accélération de la pesanteur : $g = 9.8 \text{ m/s}^2$
- Masse molaire de l'air : $M = 0.029 \text{ kg/mol}$

1. Calculer la pression P de l'air à une hauteur $z = 10 \text{ m}$
2. On considère généralement que la pression atmosphérique est uniforme si sa variation relative $(P_0 - P)/P_0$ est inférieure à 1%. Calculer la hauteur z correspondante.
3. A quelle hauteur z , la pression diminue de moitié : $P(z) = 0.5 \text{ atm}$?

Solution

L'équation d'état des gaz parfaits (voir chapitre 4) peut s'écrire sous la forme:

$$\rho = PM/RT$$

ρ = masse volumique (en kg/m^3)

P = pression (en Pa)

M = masse molaire (en kg/mol)

R = constante des gaz parfaits : $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T = température absolue (en K)

1. Equation de la statique des fluides :

$$dP = -\rho g \cdot dz = -\frac{PM}{RT} g \cdot dz$$

Par intégration :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\int_0^z \frac{Mg}{RT} dz \text{ ou } \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{Mg}{RT} z$$

D'où la relation exprimant la variation de $P(z)$:

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT} z\right)$$

La pression décroît donc de manière exponentielle avec la hauteur z .

Calculs :

A $t = 25^\circ\text{C}$ ou $T = t + 273.15 = 298.15 \text{ K}$ et à la hauteur $z = 10 \text{ m}$

$$P(z) = 0.9988 \text{ atm} \approx P_0$$

D'où une variation relative très faible:

$$(P_0 - P) / P_0 = 0.12 \%$$

2. Calcul de la hauteur z pour laquelle la variation relative est inférieure à 1%

$$1 - P/P_0 < 0.01 \text{ ou } P/P_0 = \exp(-Mgz/RT) > 0.99$$

$$-Mgz/RT > \ln(0.99) \rightarrow z < -RT \cdot \ln(0.99) / Mg$$

D'où : $z < 87.6 \text{ m}$

La pression peut donc être considérée uniforme sur une hauteur $z < 87.6 \text{ m}$

3. Calcul de la hauteur z , telle que $P(z)/P_0 = 1/2$

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{Mg}{RT} z$$

$$z = -\frac{RT \cdot \ln(P/P_0)}{Mg} = 6046 \text{ m}$$

Dans une atmosphère supposée isotherme, à une altitude d'environ 6000 m, la pression atmosphérique diminue de moitié.

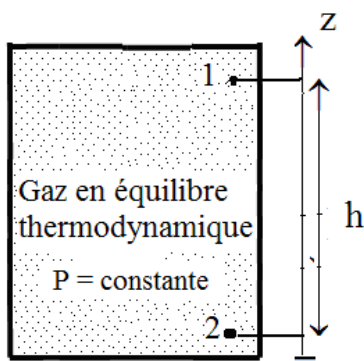


Fig. 2.18. Dans un récipient de hauteur $h <$ quelques mètres, la pression P du gaz est pratiquement constante

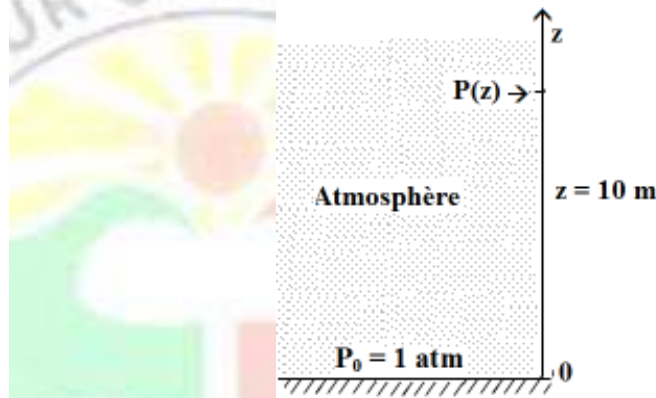


Fig. 2.19. Variation de la pression atmosphérique avec l'altitude z

3.4. Mesure des pressions

3.4.1. Manomètres

Le manomètre à hauteur de liquide est l'instrument de mesure de la pression le plus simple (Fig. 2.20). Il s'agit d'un tube en U, rempli de liquide. L'une de ses extrémités est ouverte à la pression atmosphérique, tandis qu'à l'autre on applique la pression à mesurer. La différence de niveau de liquide observée dans les deux parties du tube correspond à la différence de pression et permet d'effectuer la mesure. La différence de hauteur entre les deux tubes dépend de la densité du liquide utilisé (mercure, eau . . .). Ceci explique pourquoi l'on parle de pression en mm de Hg (mercure) ou en mm d'eau.

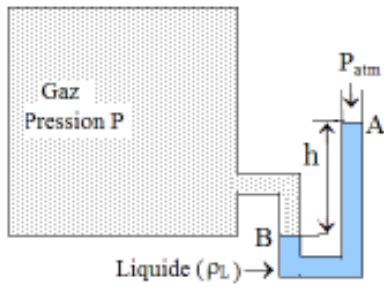


Fig. 2.20. Manomètre à liquide (cas $P > P_{atm}$)

$$P_B - P_A = \rho_L g h$$

avec $P_B = P(\text{gaz})$ et $P_A = P_{atm}$

$$P - P_{atm} = \rho_L g h$$

Pression du gaz :

$$P = P_{atm} + \rho_L g h$$

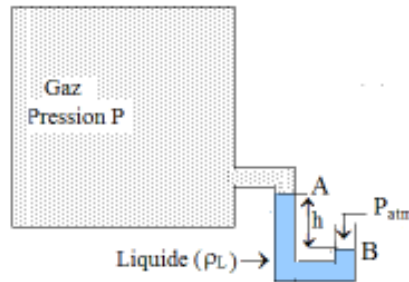


Fig. 2.21. Manomètre à liquide (cas $P < P_{atm}$)

$$P_B - P_A = \rho_L g h$$

avec $P_B = P_{atm}$ et $P_A = P(\text{gaz})$

$$P_{atm} - P = \rho_L g h$$

Pression du gaz :

$$P = P_{atm} - \rho_L g h$$



Fig. 2.22. Manomètre à liquide

Exemple :

Calculer la pression P du gaz dans le récipient si la dénivellation dans le manomètre à mercure est $h = 10 \text{ cm}$ selon la Fig. 2.20.

On donne : $P_{atm} = 1 \text{ atm}$, $\rho_{Hg} = 13600 \text{ kg/m}^3$

Calcul : $P = P_{atm} + \rho_L g h = 1.146 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

3.4.2. Baromètres

Un baromètre sert à la mesure de la pression atmosphérique. Il se présente en forme de U et intègre une règle graduée mesurant la hauteur $h =$ différence de niveau entre deux surfaces libres du mercure.

La fig. 2.23 représente le schéma d'un baromètre

$$P_B - P_A = \rho_{Hg} \cdot g h$$

avec $P_A \approx 0$ (cavité vide sans air)
et $P_B = P_{atm}$ (en contact avec l'atmosphère)

Pression atmosphérique :

$$P_{atm} = \rho_{Hg} \cdot g h$$

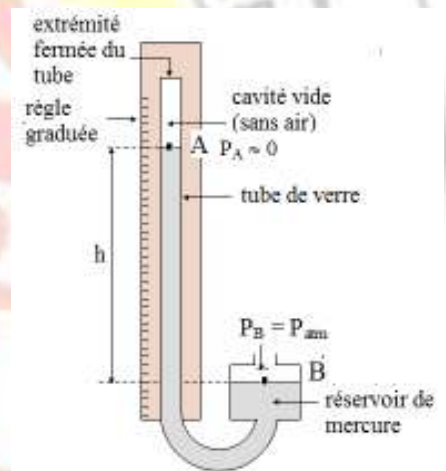


Fig. 2.23. Baromètre à mercure

Remarque

On peut exprimer une pression en colonne de liquide suivant la relation :

$$h = \Delta P / \rho_L g$$

En particulier, la pression atmosphérique normale ($P_{atm} = 1 \text{ atm}$) exprimée en dénivellation de mercure Hg (de masse volumique $\rho_{Hg} = 13600 \text{ kg/m}^3$) correspond à la valeur:

$$h = \frac{\Delta P}{\rho_L g} = \frac{1.013 \cdot 10^5}{13600 \cdot 9.8} = 0.76 \text{ m}$$

D'où : $1 \text{ atm} = 76 \text{ cm Hg}$

4. TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

4.1. Expression du travail

On considère un fluide contenu dans un tube dont la partie supérieure est délimitée par un piston mobile sans frottement. A l'équilibre, la pression P du fluide intérieur est égale à la pression extérieure appliquée P_e due au poids du piston et à la pression atmosphérique ambiante :

$$P_e = P_{atm} + m_p g / S$$

S = surface du piston , m_p = masse du piston.

Si on dépose une masse dm sur le piston, celui-ci descend d'une longueur dl en comprimant le fluide. Au cours de cette compression, le travail élémentaire exercé par le milieu extérieur et reçu par le fluide s'écrit :

$$\delta W = - F_e \cdot dl$$

Où $F_e = P_e S$ désigne la force extérieure appliquée.

La variation élémentaire de volume étant $dV = S \cdot dl$, il en résulte l'expression suivante du travail:

$$\delta W = - P_e \cdot dV$$

Le signe $-$ résulte de la convention de signe présentée au chapitre 1. En effet, au cours d'une compression, le volume diminue ($dV < 0$), et le travail reçu par le fluide est compté positivement ($\delta W > 0$). Au cours d'une détente, $dV > 0$ et $\delta W < 0$.

Par conséquent, dans une transformation quelconque 1-2, le travail échangé entre le fluide et le milieu extérieur s'obtient par intégration :

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

Si la transformation est réversible, la pression peut être considérée uniforme dans le fluide et constamment égale à la pression extérieure : $P = P_e$, ce qui conduit à l'expression suivante du travail :

$$W = - \int_1^2 P \cdot dV$$

Dans le diagramme (P,V), le travail W représente l'aire hachurée en-dessous de la courbe représentant la transformation.

Remarque :

Le travail W n'est pas une fonction d'état. En effet, la figure montre que, pour 2 processus 1a2 et 1b2 avec les mêmes états initial 1 et final 2, le travail W mis en œuvre varie selon le type de transformation entre les 2 états ($W_a \neq W_b$). Ainsi, le travail W n'est pas une fonction d'état puisqu'il dépend du chemin suivi au cours du processus. C'est pourquoi le travail élémentaire est noté δW et non dW , la notation d étant réservée aux différentielles totales exactes (telles que dT, dP, \dots).

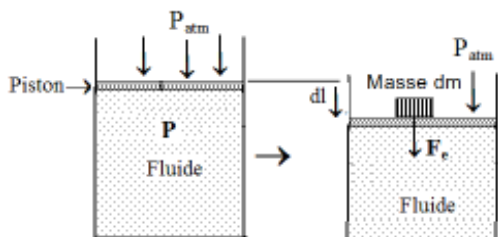


Fig. 2.24. Travail exercé par les forces de pression

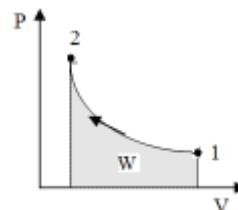


Fig. 2.25. Le travail W est égal à l'aire hachurée en-dessous de la courbe.

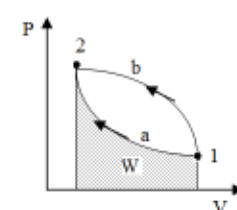


Fig. 2.26. Le travail W dépend du chemin suivi $W_{1a2} \neq W_{1b2}$

4.2. Cas particuliers :

- Pour une transformation isochore (à volume constant), le travail échangé est nul : $W = 0$

- Pour une transformation isobare (à pression constante) : $W = -\int_1^2 P.dV = -P(V_2-V_1)$

- Cycle thermodynamique :

Suite de transformations successives telles que l'état final est identique à l'état initial.

Exemple de cycles: Figures 2.28 et 2.29 (Transformations 1a2 et 2b1)

Dans le cas d'un cycle de transformations, le travail W échangé entre le système et le milieu extérieur est égal en valeur absolue à l'aire du cycle représenté dans le diagramme (P,V).

$W > 0$ si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique (travail reçu, cycle frigorifique)

$W < 0$ si le cycle est décrit dans le sens horaire (travail fourni, cycle moteur).

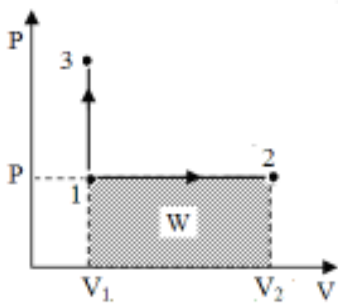


Fig. 2.27.
Isobare 1-2 : $W = -P(V_2-V_1)$
Isochore 1-3 : $W = 0$

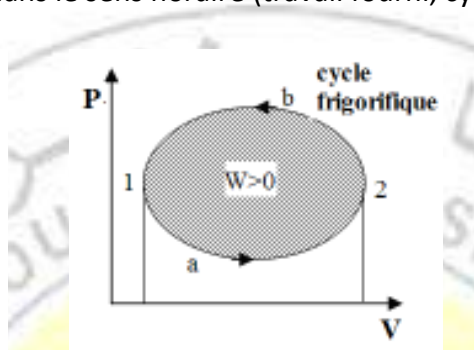


Fig. 2.28.
 $W = W_a + W_b = -|W_a| + W_b$
 $W = +\text{aire du cycle} \rightarrow W > 0$

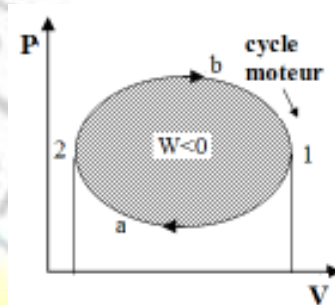


Fig. 2.29.
 $W = W_a + W_b = W_a - |W_b|$
 $W = -\text{aire du cycle} \rightarrow W < 0$

CHAPITRE 3

NOTIONS SUR LES MODES DE TRANSFERTS THERMIQUES

1. INTRODUCTION

Les 2 notions fondamentales en transferts thermiques sont la température et la chaleur. Dès qu'il existe entre 2 corps, ou entre 2 parties d'un même corps, une différence de température, elle tend à disparaître spontanément par échange de chaleur qui peut se faire par 3 modes différents : conduction, convection et rayonnement thermique.

Dans ce qui suit nous allons présenter, pour les trois types de transmission de la chaleur, les mécanismes de transfert et les lois mathématiques générales qui les gouvernent.

2. CONDUCTION

2.1. Mécanisme de la conduction

Ce transport de chaleur se produit donc au sein d'un milieu matériel en présence de gradients de température sans déplacement de matière. Si on plonge l'extrémité d'une tige métallique dans une flamme, la température de la tige est régulièrement décroissante de l'extrémité chaude à l'extrémité froide. La chaleur s'est propagée de proche en proche à travers le métal sans transfert de matière : c'est la propagation par conduction. Du point de vue microscopique, l'interprétation est la suivante : par suite de sa température élevée, la partie chaude est occupée par des particules à grande vitesse. L'agitation thermique conduit à un transfert d'énergie cinétique de vibration des particules aux autres particules adjacentes. C'est donc par un processus de chocs entre particules que s'effectue la conduction thermique.

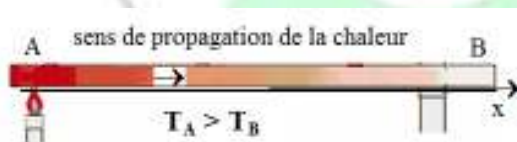


Fig. 3.1. Propagation de la chaleur par conduction dans une tige métallique

2.2. Loi fondamentale de la conduction

Considérons une paroi plane formée d'un matériau homogène d'épaisseur e et soumise à une différence de température $\Delta T = T_1 - T_2$ à travers le milieu, conduisant à un transfert de chaleur par conduction au sein de la paroi.

Si, entre deux instants t et $t+dt$, le phénomène étudié s'accompagne d'un échange de chaleur δQ , on appelle flux thermique ϕ la quantité de chaleur transférée par unité de temps à travers la section S de la paroi :

$$\phi = \delta Q/dt \text{ (en watts W)}$$

On appelle densité de flux de chaleur, la quantité de chaleur transférée par unité de temps et par unité de surface de la paroi :

$$\varphi = d\phi/dS \text{ (en W/m}^2\text{)}$$

D'après la loi de Fourier (énoncée en 1822), la densité de flux de chaleur traversant la paroi est proportionnelle au gradient thermique dans le milieu :

$$\varphi = K(T_1 - T_2)/e$$

Le coefficient K est la conductivité thermique du matériau. Il dépend de la température, de la nature du matériau et s'exprime en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les métaux sont les matériaux ayant la plus forte conductivité thermique. En effet, la conductivité thermique et la conductivité électrique sont très liées. Pour les liquides, la conductivité est nettement plus faible que pour les solides. Ainsi, l'eau a une conductivité voisine de $0.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pour les gaz, la conductivité est très faible (à même température et basse pression, 10 à 100 fois plus faible que celle du liquide). Ce sont donc de très bons isolants (le vide étant l'isolant absolu).

Ordre de grandeur de la conductivité thermique K à température ambiante :

- Métaux solides : de 10 à $450 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Solides non métalliques : de 1 à $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Liquides : de 0.1 à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Gaz : de 0.01 à $0.03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Isolants : de 0.01 à $0.05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

2.3. Formulation vectorielle

Au sein d'un milieu soumis à un flux de chaleur, il existe un champ de température $T = T(M)$. Comme la température varie dans le solide d'un point à un autre, lorsqu'on se déplace de $M(x, y, z)$ en $M'(x+dx, y+dy, z+dz)$, la température varie de $T(M)$ à $T(M') = T+dT$

La variation dT est donnée par la différentielle exacte :

$$dT = \frac{\partial T}{\partial x} dx + \frac{\partial T}{\partial y} dy + \frac{\partial T}{\partial z} dz$$

Il existe donc un gradient de température local en chaque point du milieu :

$$\overrightarrow{\text{grad}} T \left(\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

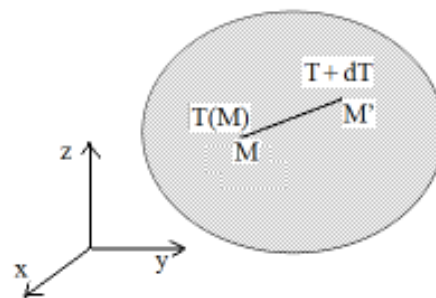


Fig. 3.2. Variation de température d'un corps dans un système de coordonnées (x, y, z)

La loi de Fourier sous forme vectorielle s'écrit alors comme suit:

$$\overrightarrow{\varphi} = -K \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T$$

Où $\overrightarrow{\varphi}$ désigne le vecteur densité de flux thermique. Le signe moins traduit le fait que la chaleur ne peut être cédée que dans la direction des températures décroissantes

Dans le cas particulier du mur considéré Fig. 3.3, il s'agit d'un problème monodimensionnel à une seule variable d'espace x : $T = T(x)$. La loi de Fourier se réduit à l'équation suivante :

$$\varphi = -K.dT/dx$$

Avec les conditions aux limites suivantes:

– en $x = 0$, $T(0) = T_1$

– en $x = e$, $T(e) = T_2$

Ce qui conduit à une densité de flux constante et un profil de température linéaire :

$$\varphi = K (T_1 - T_2)/e$$

$$T(x) = T_1 + (T_2 - T_1)x/e$$

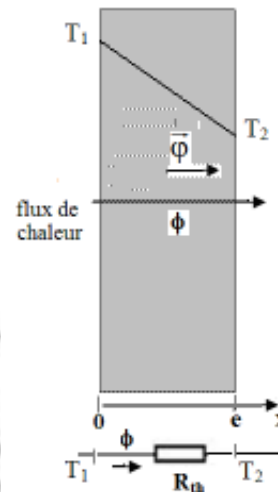


Fig. 3.3. Conduction thermique dans un mur

2.4. Résistance thermique

Le flux thermique s'écrit :

$$\phi = S\varphi = SK(T_1 - T_2)/e$$

Par analogie avec la loi d'Ohm en électricité :

$$I = (V_1 - V_2)/R$$

Posons :

$$\phi = (T_1 - T_2)/R_{th} \text{ avec } R_{th} = e/(KS)$$

R_{th} est appelée résistance thermique du mur et s'exprime en K/W. Elle joue le même rôle qu'une résistance électrique. La figure 3.3 représente également le schéma électrique analogue.

Exemple :

On considère un mur en béton d'épaisseur $e = 0.2$ m, de surface $S = 20$ m², de conductivité thermique $K = 0.92$ W.m⁻¹.K⁻¹ et dont les faces sont soumises aux températures suivantes : $T_1 = 20$ °C, $T_2 = 5$ °C.

Calculer la résistance thermique, la densité de flux thermique et le flux de chaleur à travers le mur.

Solution :

– résistance thermique : $R_{th} = e/KS = 0.0109$ K/W

– densité de flux thermique : $\varphi = K (T_1 - T_2)/e = 69$ W/m²

– flux thermique total : $\phi = \varphi S = 1380$ W

3. CONVECTION

3.1. Mécanisme de la convection

Le transfert de chaleur par convection se produit entre un fluide en mouvement et une phase (solide ou fluide) généralement au repos en présence d'un gradient de température. Par suite de l'agitation des particules fluides (à l'échelle macroscopique), les

fractions de fluide s'échauffent (ou se refroidissent) au contact de la paroi. Le déplacement du fluide contribue au transfert de chaleur par mélange des différentes parties du fluide à températures différentes.

On distingue 3 types de convection :

- convection naturelle : dans un fluide, les différences de température produisent des différences de densité pouvant amener des mouvements du fluide qui ont pour effet d'égaliser les températures, par substitution réciproque des particules froides à des particules chaudes (Fig. 3.4).
- convection forcée : le mouvement du fluide est imposé de l'extérieur par des moyens mécaniques : pompe pour les liquides, ventilateur ou compresseur pour les gaz (Fig. 3.6).
- convection mixte : quand les 2 évolutions (forcée et naturelle) coexistent et ont de l'importance.

3.2. Flux de chaleur

Quel que soit le type convection, le flux thermique peut s'écrire selon la loi de Newton :

$$\phi = hS(T_s - T_f)$$

ϕ = flux de chaleur transmis par convection (W)

h = coefficient de transfert ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)

T_s = température de la surface d'échange (K, °C)

T_f = température du fluide loin de la surface d'échange (K, °C)

S = aire de la surface d'échange solide/fluide (m^2)

Les lois de la convection relatives au coefficient de convection h sont complexes. Elles font intervenir :

- les propriétés thermophysiques du fluide (masse volumique ρ , chaleur massique c_p , conductivité thermique K , dilatibilité β , viscosité dynamique μ),
- la température du fluide et de la paroi de contact solide–fluide,
- les caractéristiques géométriques de la surface de contact,
- la vitesse de déplacement du fluide.

3.3. Convection naturelle

Les équations générales de transfert font intervenir les nombres adimensionnels suivants :

– le nombre de Nusselt : $Nu = hD/K$

– le nombre de Prandtl : $Pr = \mu c_p / K$

– le nombre de Grashof : $Gr = g\beta D^3 \rho^2 \Delta T / \mu^2$

D = longueur caractéristique de la surface d'échange

$\Delta T = T_s - T_f$ = écart de température paroi–fluide

D'une façon générale, les résultats expérimentaux peuvent être tout au moins approximativement représentés par une loi de la forme :

$$Nu = A \cdot Gr^n \cdot Pr^m$$

Où A , n , m dépendent de la géométrie du problème et des conditions expérimentales.

Les grandeurs thermophysiques (μ , c_p , K , β , D , ρ) seront généralement prises à la température moyenne $(T_f + T_s)/2$.

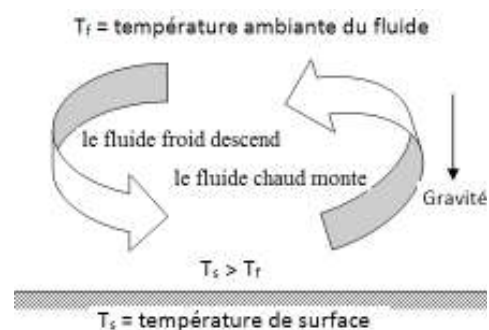


Fig. 3.4. Processus de convection naturelle

D est la hauteur dans le cas d'un cylindre vertical et le diamètre dans le cas d'un cylindre horizontal. Des formules plus compliquées peuvent être établies si l'on recherche une précision plus grande. Dans le cas des gaz, la formule précédente s'applique généralement avec $n = m = 0.25$.

3.4. Convection forcée

On distingue deux types d'écoulements :

- Le régime laminaire, où les filets de fluide se déplacent parallèlement entre eux, et parallèlement à la paroi. C'est par conduction que la chaleur passe de la paroi au fluide en contact immédiat avec elle, puis d'un filet fluide aux filets adjacents.
- Le régime turbulent où, le frottement intervenant, les conditions ci-dessus ne sont plus remplies ; il se forme des tourbillons.

On se bornera à donner quelques indications dans le cas de la circulation des fluides dans des tubes cylindriques. Le calcul du coefficient de convection s'effectue généralement à partir de formules expérimentales sous la forme :

$$Nu = A.Re^n.Pr^m(D/L)^q$$

Où Re est le nombre adimensionnel de Reynolds défini comme suit :

$$Re = \rho U D / \mu$$

U = vitesse moyenne du fluide

D, L = longueurs caractéristiques de la géométrie du problème.

- Dans le cas d'un écoulement dans un cylindre, le régime est laminaire si $Re < 2200$. Le nombre de Nusselt est donné par la formule suivante :

$$Nu = A.(Re.Pr.D/L)^{1/3}$$

D est le diamètre du tube et L sa longueur.

Pour un tube horizontal, A varie entre 1.35 et 1.5 selon le type de fluide. Pour un tube vertical $A = 1.75$.

- Dans le cas du régime turbulent dans un tube cylindrique, la formule de Colburn est la plus utilisée :

$$Nu = 0.023 Re^{0.8}.Pr^{0.4}$$

Cette formule est valable si $L/D > 60$ et $10\,000 < Re < 120\,000$.

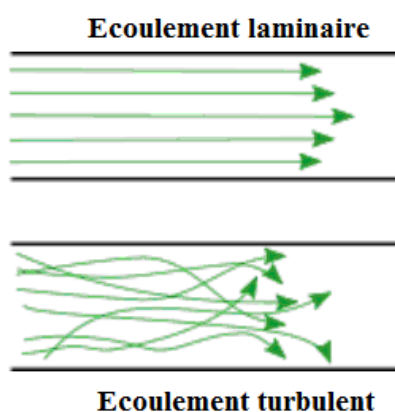


Fig. 3.5. Différents types d'écoulement d'un fluide

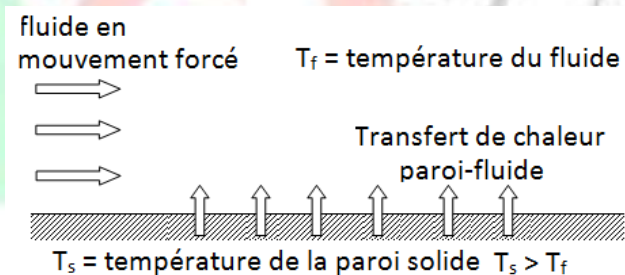


Fig. 3.6. Processus de convection forcée

4. RAYONNEMENT THERMIQUE

4.1. Mécanisme du rayonnement

Le rayonnement thermique est un phénomène se caractérisant par un transfert d'énergie interne entre deux corps séparés par du vide ou par un milieu transparent. L'énergie est transférée par des ondes électromagnétiques (ou des photons). Chaque corps émet spontanément et en permanence un rayonnement électromagnétique dû à l'agitation thermique des particules situées au voisinage de sa surface, en étant pratiquement indépendant de l'état intérieur du matériau: il y a conversion d'énergie interne en énergie de rayonnement ou énergie électromagnétique.

Si on place dans une enceinte deux corps capables d'émettre un rayonnement thermique, il existe entre ces deux corps à températures différentes un échange de chaleur dû à l'absorption et à l'émission de ces rayonnements thermiques. Les transferts par rayonnement se poursuivent même lorsque l'équilibre thermique est atteint, mais le débit net de chaleur échangé est nul. Ce type de transport de chaleur est analogue à la propagation de la lumière, et il ne nécessite aucun support matériel, contrairement aux écoulements. Les gaz, les liquides et les solides sont capables d'émettre et d'absorber les rayonnements thermiques.

Exemples : Rayonnement solaire, rayonnement émis par le filament d'une lampe, ...

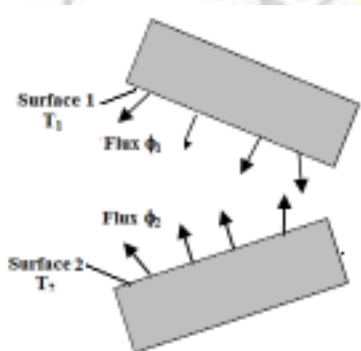


Fig. 3.7. Echange de chaleur par rayonnement entre 2 corps

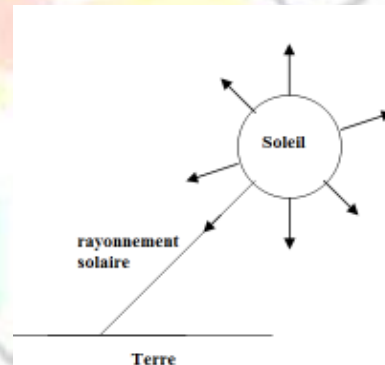


Figure 3.8. Rayonnement solaire émis par le Soleil

4.2. Loi de Stefan–Boltzmann

On appelle émittance M le flux émis par unité de surface du corps rayonnant.

$$M = d\phi/dS$$

M dépend de la température de surface, de l'état de surface, de la direction considérée et de la nature du corps suivant la loi de Stefan–Boltzmann :

$$M = \varepsilon \sigma T^4$$

M = émittance du corps rayonnant (en W.m^{-2})

σ = constante de Stefan $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

T = température de surface du corps (en K)

ε = émissivité du corps ($0 < \varepsilon \leq 1$, nombre sans dimension)

L'émissivité ε rend compte de la capacité d'un matériau à émettre de l'énergie par rayonnement. C'est le rapport entre le flux rayonné par un matériau et le flux rayonné par un corps noir à la même température.

– Un corps noir est un corps idéal d'émissivité maximale ($\varepsilon = 1$).

– Pour un corps réel, l'émissivité dépend de plusieurs facteurs : la température du corps, sa nature, l'état de surface, la direction du rayonnement et sa longueur d'onde. On suppose souvent, par commodité de calcul, que les matériaux sont des corps gris, c'est-à-dire d'émissivité ε indépendante de la longueur d'onde du rayonnement émis.

5. COEXISTENCE DES 3 MODES DE TRANSFERTS THERMIQUES

Dans de nombreux problèmes de transferts thermiques, tous les modes de transfert de chaleur agissent simultanément mais sont d'importance relative différente. Généralement, au moins une des trois formes pourra être négligée, ce qui simplifiera le traitement mathématique du problème. Ainsi, à température ordinaire, pour un corps plongé dans l'air, c'est l'effet de convection qui est le plus important. Mais si sa température s'élève, le rayonnement prend de plus en plus d'importance. A l'intérieur d'un solide, seule la conduction intervient.

Par ailleurs, dans certains cas, les transferts de chaleur sont accompagnés d'un transfert de masse ou d'un changement de phase. Les flux de chaleur et de masse transmis dépendent alors de la nature et des propriétés physico-chimiques des phases en présence. C'est le cas de l'évaporation, de la condensation, de l'humidification, du séchage, etc.

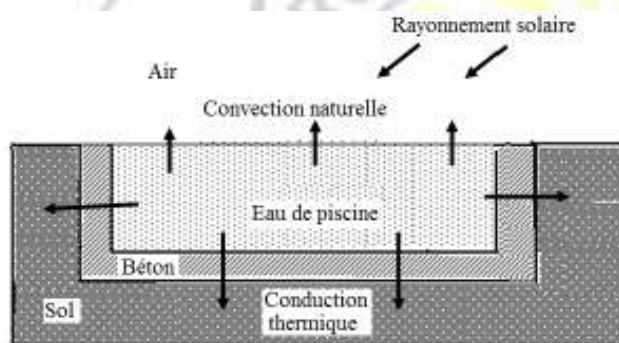


Fig. 3.9. Un exemple de coexistence des 3 modes de transferts thermiques

CHAPITRE 4

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Enoncé du premier principe

Ce principe a été énoncé en 1841 par J.R. Von Mayer puis développé par J. Joule en 1842. Soit un système effectuant une transformation quelconque au cours de laquelle il échange avec le milieu extérieur un travail et une quantité de chaleur Q . Sa variation d'énergie interne est :

$$\Delta U = W + Q$$

U est une fonction d'état appelée énergie interne du système. Elle est liée à l'agitation moléculaire ou atomique interne, incluant l'ensemble des énergies cinétiques et potentielles des particules du système. Elle est définie à une constante additive près. La valeur absolue de U n'apparaît jamais expérimentalement, l'expérience ne permettant d'évaluer que la variation ΔU . C'est le principe très général de conservation de l'énergie, qui ne se démontre pas, mais que l'expérience n'a jamais démentie. Il est valable que le système soit en équilibre ou non, que les transformations soient réversibles ou non.

Comme U est une fonction d'état, sa variation ΔU ne dépend que de l'état initial et final, quel que soit le chemin suivi (Fig. 4.1)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (W+Q)_a = (W+Q)_b = (W+Q)_c$$

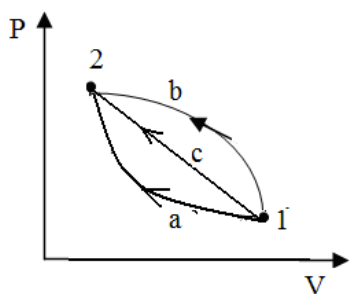


Fig. 4.1. ΔU ne dépend pas du chemin suivi

Sous forme différentielle, le principe s'écrit :

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

U étant une fonction d'état, dU est une différentielle totale exacte (au sens mathématique du terme). W et Q n'étant pas des fonctions d'état, δW et δQ représentent des variations infiniment petites.

Cas particuliers :

– Pour un système isolé, c'est-à-dire sans aucun échange avec le milieu extérieur, $W = Q = 0$
D'où : $\Delta U = 0$ (l'énergie interne reste constante)

– Dans le cas d'un cycle thermodynamique, l'état initial 1 coïncide avec l'état final 2. Il s'ensuit que : $U_2 = U_1$

D'où $\Delta U_{\text{cycle}} = (W+Q)_{\text{cycle}} = 0$

Cette relation traduit le principe de l'équivalence chaleur-travail.

– Pour une transformation isochore, le travail W étant nul, la variation d'énergie interne ΔU est égale à la quantité de chaleur Q échangée :

$$\Delta U_v = Q_v$$

2. Enthalpie H

On définit une nouvelle fonction d'état extensive appelée enthalpie par la relation :

$$H = U + PV$$

Toute l'importance de cette fonction apparaîtra lors des transformations isobares (en particulier les réactions chimiques). En effet, dans ce type de transformation, la quantité de chaleur échangée par le système est égale à sa variation d'enthalpie ΔH

Démonstration :

D'après l'expression de l'enthalpie :

$$\Delta H = \Delta U + V \cdot \Delta P + P \cdot \Delta V$$

Comme

$$\Delta U = W + Q, \quad W = -P \cdot \Delta V$$

et $\Delta P = 0$ (pression constante), il s'ensuit :

$$\Delta H_p = Q_p$$

Exemple :

L'enthalpie de changement de phase à pression constante d'une masse m d'un corps pur s'écrit :

– enthalpie de fusion (solide \rightarrow liquide) : $\Delta H_f = mL_f$

– enthalpie de solidification (liquide \rightarrow solide) : $\Delta H_s = -mL_f$

L_f étant la chaleur latente de fusion (ou de solidification)

3. Chaleurs massiques

3.1. Définitions

Soit un système de masse m et de nombre de moles n soumis à un échauffement entraînant un accroissement de sa température de T à $T+dT$, selon 2 types de processus : isobare et isochore. La quantité de chaleur Q n'étant pas une fonction d'état, dépend du type de processus.

Par ailleurs, pour définir l'état d'un système, 2 variables indépendantes suffisent. Si l'on choisit le volume V et la température T pour l'énergie interne U , la pression P et la température T pour l'enthalpie H , c'est-à-dire :

$$U = U(V, T) \quad \text{et} \quad H = H(P, T)$$

il s'ensuit les expressions suivantes des différentielles dU et dH :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

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

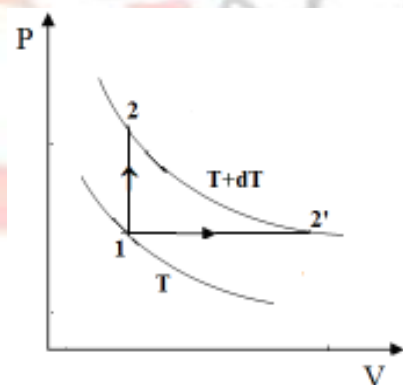


Fig. 4.2. Echauffement isochore 1-2 et échauffement isobare 1-2'

Dans le cas d'une transformation isochore ($dV = 0$), selon le premier principe, la variation d'énergie interne du système est égale à la quantité de chaleur mise en jeu :

$$dU_v = \delta Q_v = mc_v dT$$

Dans le cas d'une transformation isobare ($dP = 0$), la variation d'enthalpie du système est égale à la quantité de chaleur échangée :

$$dH_p = \delta Q_p = mc_p dT$$

D'où les expressions mathématiques des chaleurs massiques c_v et c_p du système:

$$c_v = \left(\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad c_p = \left(\frac{1}{m} \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Par ailleurs, les capacités calorifiques molaires C_v et C_p s'écrivent :

$$C_v = Mc_v, \quad C_p = Mc_p$$

M = masse molaire du système

On en déduit les expressions de C_v et C_p comme suit :

$$C_v = \left(\frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = \left(\frac{1}{n} \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Dans le système d'unités SI, c_v et c_p s'expriment en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, C_v et C_p en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

3.2. Chaleurs massiques d'un gaz parfait

3.2.1. Définition

Un gaz parfait est un gaz fictif qui satisfait aux 2 conditions suivantes :

– son équation d'état reliant la pression P , la température absolue T , le volume V , le nombre de moles n s'écrit :

$$PV = nRT$$

P en Pa, V en m^3 , T en K,

R est appelée constante des gaz parfaits, ayant pour valeur $R = 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

– il obéit à la loi de Joule, selon laquelle les fonctions U et H ne dépendent que de T :

$$U = U(T), \quad H = H(T).$$

On y reviendra lors de l'étude de la théorie cinétique des gaz parfaits (chapitre 5).

Remarque

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique permettant de décrire le comportement des gaz réels à basse pression. De nombreux gaz réels vérifient avec une excellente approximation le modèle du gaz parfait, dans les conditions normales. C'est le cas de l'air, l'azote et l'oxygène.

3.2.2. Formule de Mayer

En vertu de la loi de Joule, les expressions des capacités calorifiques molaires C_v et C_p se simplifient comme suit :

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}, \quad C_p = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}$$

Compte tenu de la définition de l'enthalpie H et de l'équation des gaz parfaits, on obtient :

$$H - U = nRT$$

Dérivons par rapport à T :

$$\frac{1}{n} \frac{dH}{dT} - \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = R$$

D'où la relation suivante (appelée formule de Mayer) permettant de relier les capacités calorifiques molaires C_v et C_p d'un gaz parfait :

$$C_p - C_v = R$$

En divisant par la masse molaire M et en posant :

$$r = R/M$$

on obtient une relation entre les chaleurs massiques c_v et c_p d'un gaz parfait :

$$c_p - c_v = r$$

r est la constante réduite des gaz parfaits. Elle dépend de la nature du gaz puisqu'elle dépend de sa masse molaire M et s'exprime en $J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Pour l'air, $M = 0.029 \text{ kg/mol}$, $r = 286.7 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$.

Pour la vapeur d'eau, $M = 0.018 \text{ kg/mol}$, $r = 461.9 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$.

Remarque :

On constate que la chaleur massique isochore est supérieure à chaleur massique isobare ($C_p > C_v$ et $c_p > c_v$). Ainsi, pour un système de masse m donnée, la quantité de chaleur nécessaire pour élever sa température de ΔT à volume constant est plus élevée que lors d'un processus isobare.

3.2.3. Constante adiabatique d'un gaz

On définit la constante adiabatique γ d'un gaz comme étant le rapport des chaleurs massiques :

$$\gamma = C_p/C_v = c_p/c_v$$

En divisant la relation de Mayer par C_v , il vient :

$$\frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{R}{C_v}$$

On en déduit les relations suivantes :

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_p = \gamma C_v = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

En divisant par la masse molaire M , on obtient également :

$$c_v = \frac{r}{\gamma - 1}, \quad c_p = \frac{\gamma r}{\gamma - 1}$$

γ , c_p , c_v dépendent de la nature du gaz, de la température et de la pression. De plus, comme $c_p > c_v$, il s'ensuit que $\gamma > 1$.

A titre d'exemple, le tableau ci-dessous représente les valeurs de γ , c_p , c_v pour l'air à différentes températures et à la pression atmosphérique normale $P = 1 \text{ atm}$. Ainsi, à température ambiante, l'air pur a pour constante adiabatique $\gamma = 1.4$

T (K)	c_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	c_v ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	γ
250	1003	716	1.401
300	1005	718	1.400
350	1008	721	1.398
400	1013	726	1.395
450	1020	733	1.391
500	1029	742	1.387
550	1040	753	1.381
600	1051	764	1.376

Tableau 4.1. Chaleurs massiques de l'air à $P = 1 \text{ atm}$

4. Transformations réversibles d'un gaz parfait

Dans ce paragraphe, on va considérer différentes transformations thermodynamiques d'un gaz parfait en vue d'établir les lois qui les régissent. Lors de ces processus, le gaz évolue d'un état initial 1 (P_1, V_1, T_1) vers un état final 2 (P_2, V_2, T_2). La masse m et le nombre de moles n du gaz sont maintenus constants.

Trois des transformations considérées conservent une variable d'état P, V, T constante: il s'agit respectivement de la transformation isobare, isochore puis isotherme. Une quatrième transformation de base intervient également souvent : la transformation adiabatique pour laquelle il n'y a pas de quantité de chaleur échangée. Les transformations sont supposées réversibles, c'est-à-dire suffisamment lentes pour qu'il y ait à chaque instant équilibre thermodynamique du système, et que tous les paramètres décrivant le système soient définis et continus. On se propose de calculer à chaque fois le travail W et la quantité de chaleur Q échangée au cours de chaque transformation.

4.1. Fonctions d'état

D'après la loi de Joule, pour un gaz parfait, l'énergie interne U et l'enthalpie H ne dépendent que de la température T :

$$dU = nC_v dT, \quad dH = nC_p dT$$

Au cours d'une transformation quelconque 1-2, les variations d'énergie interne ΔU et d'enthalpie ΔH s'obtiennent par intégration. En désignant par C_v, C_p les valeurs moyennes des capacités calorifiques molaires du gaz dans l'intervalle (T_1, T_2), il vient :

$$\Delta U = nC_v \Delta T, \quad \Delta H = nC_p \Delta T$$

4.2. Transformation isotherme

A température constante, l'équation d'état donne: $PV = Cte$ ou loi de Boyle-Mariotte. Sur un diagramme de Clapeyron (P, V), la transformation isotherme est représentée par un déplacement de l'état 1 à l'état 2 sur un arc d'hyperbole $P = Cte/V$. L'allure générale des isothermes d'un gaz parfait est représentée sur la figure

Comme $\Delta T = 0$, l'énergie interne et l'enthalpie restent constantes : $\Delta U = \Delta H = 0$

La transformation étant isotherme, on a :

$$PV = nRT = P_1V_1 = P_2V_2 = Cte$$

On en déduit l'expression du travail entre le gaz et le milieu extérieur:

$$W_{12} = -\int_1^2 PdV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

La chaleur échangée est donnée par l'application du premier principe de la thermodynamique:

$$\Delta U = W_{12} + Q_{12} = 0$$

$$Q_{12} = -W_{12} = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

On peut distinguer 2 cas :

- compression isotherme : $V_1 > V_2, Q_{12} < 0$ et $W_{12} > 0$ (chaleur cédée, travail reçu)
- détente isotherme : $V_1 < V_2, Q_{12} > 0$ et $W_{12} < 0$ (chaleur reçue, travail cédé)

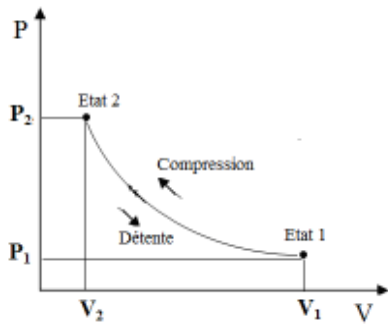


Fig. 4.3. Transformation isotherme dans le diagramme (P, V)

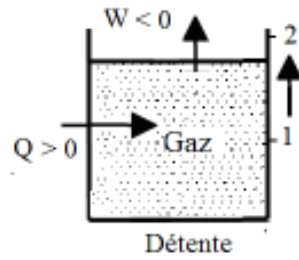


Fig. 4.4. Détente isotherme

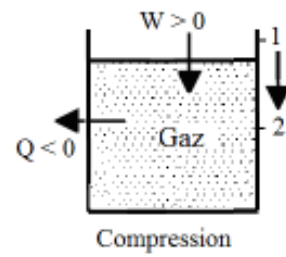


Fig. 4.5. Compression isotherme

4.2. Transformation isobare

A pression constante, les paramètres d'état d'un gaz parfait sur l'isobare 1-2 sont reliés par l'équation :

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = \text{Cte}$$

Ou
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Sur un diagramme (P, V), la transformation isobare est représentée par un segment de droite horizontale. Les expressions du travail W et de la quantité de chaleur Q échangée avec l'extérieur sont données par les équations suivantes :

$$W_{12} = -\int_1^2 PdV = -P(V_2 - V_1)$$

$$Q_{12} = nC_p(T_2 - T_1)$$

Il y'a 2 types d'isobares :

- échauffement ($V_1 < V_2$, $Q_{12} > 0$ et $W_{12} < 0$)
- et refroidissement ($V_1 > V_2$, $Q_{12} < 0$ et $W_{12} > 0$)

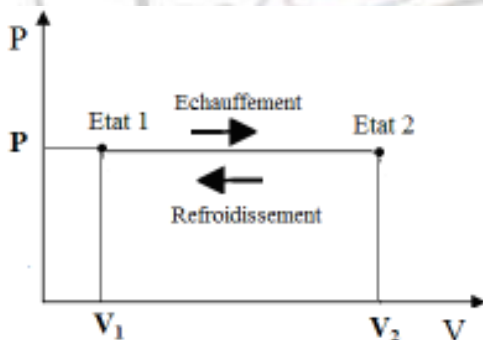


Fig. 4.6. Transformation isobare dans le diagramme (P,V)

4.3. Transformation isochore

A volume constant, les variables d'état d'un gaz parfait sont reliés par l'équation :

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{Cte}$$

Ou
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Sur un diagramme (P, V), l'isochore est représentée par un segment de droite verticale.

On peut distinguer 2 types d'isochores :

- échauffement ($P_1 < P_2, Q_{12} > 0$)
- et refroidissement ($P_1 > P_2, Q_{12} < 0$)

Le travail W_{12} est nul et de la quantité de chaleur Q mise en jeu s'écrit :

$$Q_{12} = nC_v(T_2 - T_1)$$

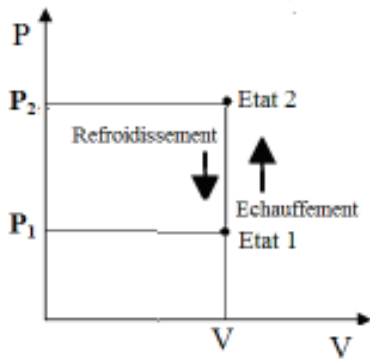


Fig. 4.7. Transformation isochore dans le diagramme (P,V)

4.3. Transformation adiabatique

La transformation adiabatique s'effectue sans échange de chaleur, le système est donc thermiquement isolé, c'est-à-dire $Q = 0$.

4.3.1. Calcul du travail

Le travail échangé lors d'une adiabatique peut être calculé simplement à partir du premier principe :

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

Comme $\delta Q = 0$, il s'ensuit :

$$\delta W = nC_v dT$$

On en déduit l'expression du travail pour une adiabatique 1-2 :

$$W_{12} = nC_v(T_2 - T_1)$$

4.3.2. Relations entre grandeurs d'état

Pour une transformation adiabatique réversible, le travail est défini par :

$$\delta W = -P.dV = nC_v dT$$

En remplaçant $C_v = R/(\gamma - 1)$ et $P = nRT/V$ (nR est inclus dans la constante), on obtient :

$$-nRT \frac{dV}{V} = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

Cela peut donc s'écrire sous la forme :

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

En supposant γ constante, cette expression s'intègre sous la forme :

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = \text{Cte}$$

On en déduit l'équation d'une transformation réversible adiabatique pour un gaz parfait, en variables (T,V):

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$$

En remplaçant $T = PV/nR$ (nR est inclus dans la constante), on obtient l'équation d'une adiabatique en variables (P,V) :

$$PV^\gamma = \text{Cte}$$

De même, en remplaçant $V = nRT/P$, on obtient en variables (P, T) :

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{Cte}$$

Entre deux états successifs 1 et 2, on peut donc écrire les relations suivantes entre les grandeurs d'état :

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma, \quad T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}, \quad T_1P_1^{(1-\gamma)/\gamma} = T_2P_2^{(1-\gamma)/\gamma}$$

Ces relations sont appelées lois de Laplace.

4.3.3. Pente de l'adiabatique

A partir de la différentielle logarithmique des équations de l'adiabatique et de l'isotherme, on peut obtenir leurs pentes dans le diagramme (P,V).

– Pour l'adiabatique :

$$PV^\gamma = \text{Cte} \quad \text{ou} \quad \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$\text{Pente : } \left. \frac{dP}{dV} \right|_{\text{adiab}} = -\gamma \frac{P}{V}$$

– pour l'isotherme :

$$PV = \text{Cte} \quad \text{ou} \quad \left. \frac{dP}{dV} \right|_{\text{isoth}} = -\frac{P}{V}$$

Si on fait le rapport entre les pentes, on obtient :

$$\text{Pente adiabatique/ pente isotherme} = \gamma > 1$$

Dans le diagramme (P,V), une adiabatique est donc plus raide qu'une isotherme.

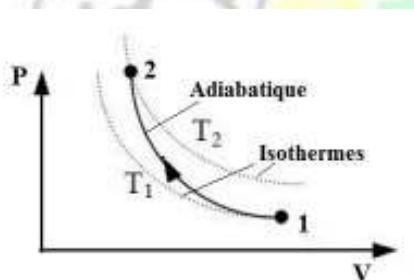


Fig. 4.8. Transformation adiabatique dans le diagramme (P,V)

Remarques :

a. Au cours d'une compression adiabatique 1–2, le gaz s'échauffe ($T_2 > T_1$), comme le montre la figure. Réciproquement, le gaz se refroidit lors d'une détente adiabatique.

Exemple :

De l'air ($\gamma = 1.4$) à température initiale $t_1 = 0^\circ\text{C}$ est comprimé adiabatiquement dans le rapport volumétrique $a = V_1/V_2 = 10$. Calculer sa température finale t_2 .

Réponse :

D'après les équations de l'adiabatique:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

Pour $T_1 = 273\text{ K}$, on obtient : $T_2 = 686\text{ K}$

L'air s'est donc échauffé de $t_1 = 0^\circ\text{C}$ à $t_2 = 413^\circ\text{C}$ par compression adiabatique.

b. La condition d'adiabaticité est obtenue, en toute rigueur, en calorifugeant le système par un matériau isolant (polystyrène,...). Mais il est difficile de réaliser une isolation thermique

parfaite. En pratique, c'est une autre condition qui assure l'adiabaticité : il suffit que la transformation soit suffisamment rapide pour que la chaleur n'ait pas le temps de fuir.

5. Transformation polytropique

5.1. Equation d'état

Les transformations réelles peuvent être représentées par des courbes dites polytropiques, où les relations entre les grandeurs d'état sont décrites par des lois analogues à celles de l'adiabatique:

$$PV^k = Cte, TP^{(1-k)/k} = Cte, TV^{k-1} = Cte$$

k est appelé exposant polytropique. Il peut prendre n'importe quelle valeur réelle entre $-\infty$ et $+\infty$.

La notion de transformation polytropique est utilisée dans l'étude des processus de compression et de détente dans les machines thermiques, car elle est très commode pour l'approximation des transformations réelles. En pratique, dans les moteurs à gaz, les compressions sont plus ou moins comprises entre l'isotherme et l'adiabatique pour des valeurs de l'exposant polytropique k généralement comprises entre 1 et γ .

Par ailleurs, la notion de polytropique généralise toutes les autres transformations connues. On montre en effet, d'après l'équation $PV^k = Cte$, que les transformations isochore, isobare, isotherme, adiabatique sont des cas polytropiques particuliers (tableau 4.2).

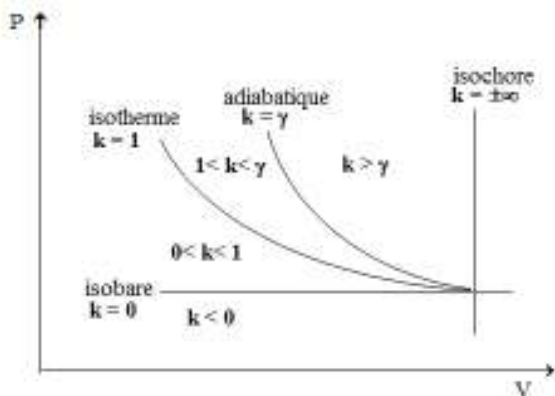


Fig. 4.9. Transformations polytropiques dans le diagramme (P,V)

Exposant k	Equation d'état	Processus
0	$PV^0 = P = Cte$	Isobare
1	$PV = Cte$	Isotherme
γ	$PV^\gamma = Cte$	Adiabatique
$\pm\infty$	$P^{1/k}V = P^{1/\infty}V = V = Cte$	Isochore

Tableau 4.2. Différents types de transformations polytropiques

5.2. Calcul du travail et de la quantité de chaleur

Le travail échangé au cours d'une transformation polytropique 1-2 se calcule à partir de la relation :

$$W_{12} = -\int_1^2 PdV$$

Avec $PV^k = P_1V_1^k = P_2V_2^k = C$ (constante)

$$W_{12} = -\int_1^2 PdV = -\int_1^2 C \frac{dV}{V^k} = \frac{C}{k-1} (V_2^{1-k} - V_1^{1-k}) = \frac{1}{k-1} (CV_2^{-k} V_2 - CV_1^{-k} V_1)$$

On en déduit l'expression du travail :

$$W_{12} = \frac{1}{k-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{nR}{k-1} (T_2 - T_1)$$

La quantité de chaleur Q_{12} peut être calculée à partir du premier principe :

$$Q_{12} = \Delta U - W_{12} = nC_v \Delta T - nR \Delta T / (k-1)$$

En remplaçant $C_v = R/(\gamma-1)$, il vient :

$$Q_{12} = nR \Delta T \left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right)$$

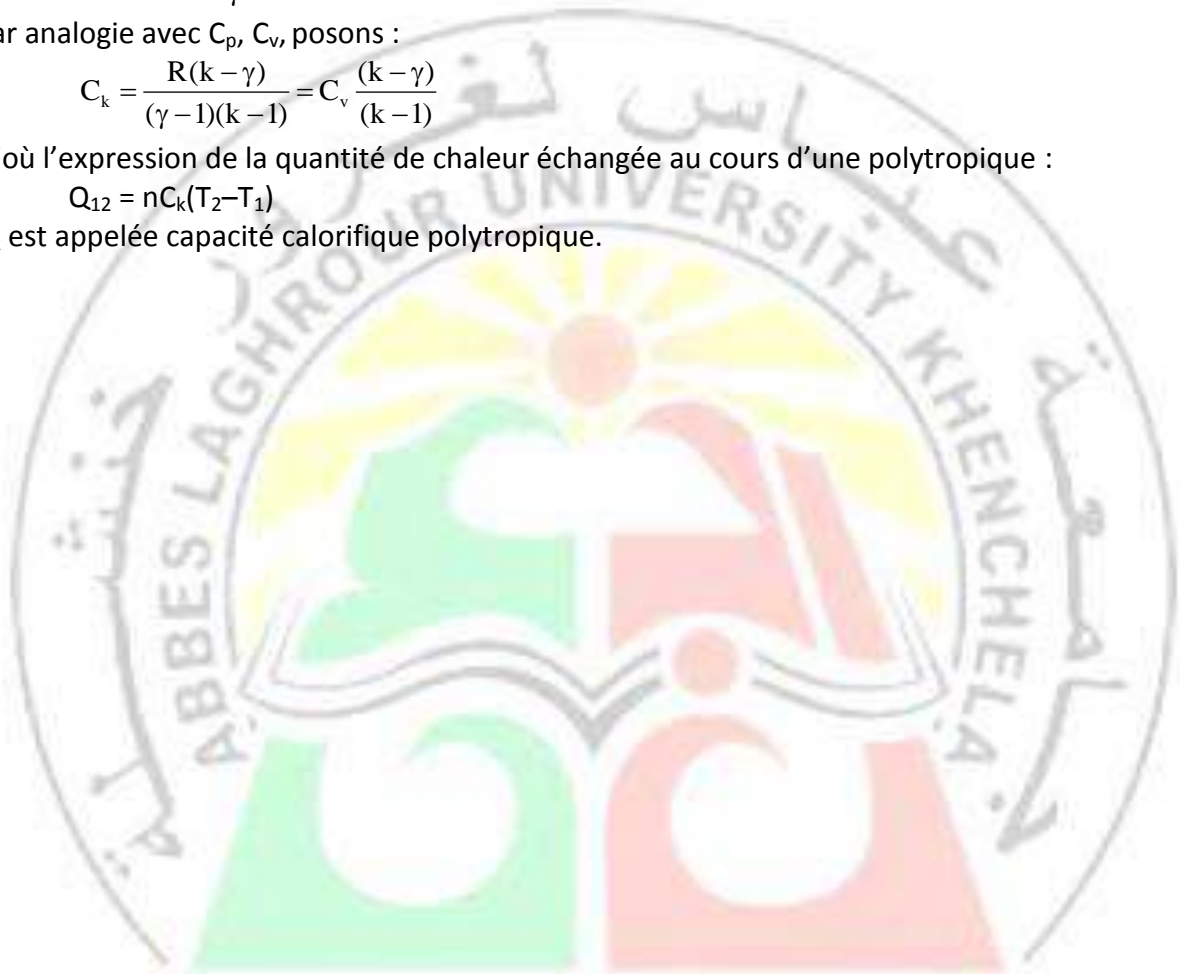
Par analogie avec C_p , C_v , posons :

$$C_k = \frac{R(k-\gamma)}{(\gamma-1)(k-1)} = C_v \frac{(k-\gamma)}{(k-1)}$$

D'où l'expression de la quantité de chaleur échangée au cours d'une polytropique :

$$Q_{12} = nC_k (T_2 - T_1)$$

C_k est appelée capacité calorifique polytropique.



CHAPITRE 5

THEORIE CINETIQUE DES GAZ

1. INTRODUCTION

La théorie cinétique des gaz a été développée à partir des travaux des physiciens J.C. Maxwell (1860) et L. Boltzmann (1866). Elle a pour objet d'expliquer le comportement macroscopique d'un gaz à partir des caractéristiques des mouvements des particules qui le composent. Elle permet notamment de donner une interprétation microscopique aux notions de température et de pression, c'est-à-dire comment ces paramètres découlent de l'évolution moyenne de ses atomes et molécules. Selon les hypothèses retenues dans sa version la plus simple, la taille des molécules et les interactions entre elles sont négligées, ce qui permet de retrouver la loi des gaz parfaits. En prenant en considération les effets des dimensions des molécules, on peut décrire les collisions entre particules, ce qui permet de déterminer le libre parcours moyen des particules et les propriétés de transport (viscosité, diffusion de la matière, conductibilité thermique).

2. MODELE DU GAZ PARFAIT

Le gaz parfait est un gaz idéal. Dans ce modèle, les hypothèses suivantes sont adoptées :

- Le gaz est formé d'un grand nombre N de molécules (ou atomes) supposées identiques et assimilées à des sphères dures,
- Le volume propre de l'ensemble des molécules est très petit par rapport au volume du récipient. Cette condition est réalisée si les dimensions des molécules sont très petites par rapport aux distances intermoléculaires
- Il n'existe pas de forces d'interaction entre les particules, en-dehors des chocs ayant pour seul effet une modification de leurs trajectoires
- Les molécules subissent également des chocs contre la paroi du récipient, chocs supposés parfaitement élastiques.
- Entre 2 chocs, une molécule parcourt un segment de droite à vitesse constante, puisqu'elle n'est alors soumise à aucune force. Elle a ainsi un mouvement erratique, ayant la forme d'une ligne brisée (Fig. 5.2)
- Le gaz est supposé en équilibre statistique, c'est-à-dire que le mouvement des particules est aléatoire mais toutes ses grandeurs physiques ont une valeur moyenne constante au cours du temps. Il s'ensuit une homogénéité de la densité moléculaire n' au sein du système:

$$n' = \Delta N / \Delta V = N / V = \text{constante}$$

n' représente le nombre N de molécules contenues dans un volume V du gaz.

Bien que les molécules changent constamment de position et de vitesse, la densité des molécules est la même à tout instant et en tout point du système.

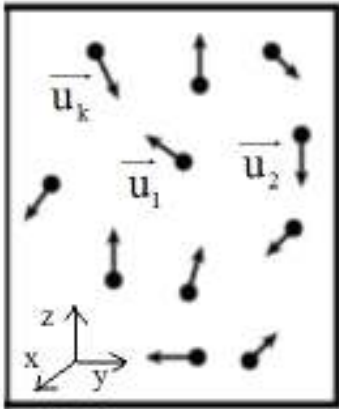


Fig. 5.1 Molécules d'un gaz en agitation thermique

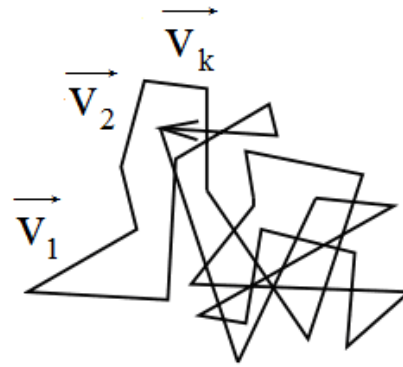


Fig. 5.2. Trajectoire erratique décrite par une molécule de gaz au cours du temps

3. VITESSE QUADRATIQUE MOYENNE

Considérons un gaz parfait confiné dans un récipient de volume V . Le mouvement d'une molécule quelconque au cours du temps est aléatoire. Sa trajectoire est une ligne brisée résultant de ses chocs successifs avec les autres molécules et contre les parois du récipient.

Désignons par $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_k, \dots$, les vitesses successives de la molécule au cours du temps.

Définitions :

Vecteur-vitesse moyenne d'une molécule:

$$\langle \vec{v} \rangle = \lim_{k \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \vec{v}_i \right]$$

Vitesse quadratique moyenne temporelle d'une molécule:

$$v_t^2 = \lim_{k \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k v_i^2 \right]$$

D'autre part, désignons par $\vec{u}_1, \vec{u}_2, \dots, \vec{u}_k, \dots$, les vitesses des différentes molécules contenues dans un volume V du gaz à un instant t donné.

Vecteur-vitesse moyenne des particules :

$$\langle \vec{u} \rangle = \lim_{k \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \vec{u}_i \right]$$

Vitesse quadratique moyenne statistique des molécules :

$$u_s^2 = \lim_{k \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k u_i^2 \right]$$

Les chocs sont supposés être en nombre suffisamment important pour que l'on admette que, globalement, les vitesses des molécules peuvent prendre n'importe quelle orientation, avec une égale probabilité. Il en résulte que si l'on fait la moyenne du vecteur vitesse d'une molécule sur un laps de temps suffisamment long, cette moyenne doit être nulle. De même, à un instant fixé, les vitesses des molécules ont toutes les orientations possibles et il n'y a aucune direction privilégiée. Il s'ensuit que les moyennes temporelles et statistiques sont indépendantes du temps et de la molécule considérée et sont nulles:

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{u} \rangle = \vec{0}$$

$$v_t^2 = u_s^2 = v^2 = \text{constante}$$

Pour simplifier l'étude, on supposera par la suite que toutes les molécules d'un gaz ont un vecteur-vitesse de module toujours égal à la vitesse quadratique moyenne v .

Désignons par (v_x, v_y, v_z) les composantes du vecteur-vitesse. Comme $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ et en raison de la répartition isotrope des vitesses, il s'ensuit :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$$

4. PRESSION D'UN GAZ PARFAIT

La pression d'un gaz représente l'effet global des collisions entre les particules du gaz (atomes, molécules) et les parois du récipient. La valeur de la pression macroscopique peut être déterminée à partir des mécanismes des collisions microscopiques, à l'aide des lois de la mécanique classique de Newton.

Considérons le cas simple d'une particule incidente de masse m et de vecteur-vitesse \vec{v} sur une paroi. L'échange de quantité de mouvement Δq s'écrit :

$$\Delta \vec{q} = m(\vec{v}' - \vec{v})$$

En supposant la collision parfaitement élastique et sans frottement, les vitesses \vec{v} et \vec{v}' (avant et après le choc) sont de même module et symétriques par rapport à \vec{n} (vecteur unitaire normal à la paroi). Selon la loi de Newton, la variation de quantité de mouvement s'écrit :

$$\Delta \vec{q} = -2m v_x \vec{n} = -\vec{F} \Delta t$$

où \vec{F} désigne la force s'exerçant sur la paroi et Δt la durée de la collision.

Le calcul direct de la pression semble difficile car les molécules arrivent sur la paroi à différentes vitesses. Toutefois, compte tenu de l'hypothèse de l'équilibre statistique, supposons que toutes les molécules incidentes aient la même vitesse \vec{v} et le même angle d'incidence α . Les molécules pouvant atteindre un élément de surface dS pendant le temps dt , sont celles contenues dans un cylindre oblique de section dS , de génératrice de longueur $v \cdot dt$ et faisant un angle α avec l'axe x . Le volume de ce cylindre est :

$$dV = v \cdot \cos(\alpha) dt \cdot dS = v_x dt \cdot dS$$

Il contient un nombre de molécules :

$$dN = n' dV = n' v_x dt \cdot dS$$

Leurs chocs sur dS conduisent à un échange de quantité de mouvement :

$$d^2q = 2m \cdot dN \cdot v_x = 2m n' v_x^2 dt dS$$

m = masse d'une molécule

En réalité, toutes les molécules n'ont pas la même vitesse. Il faut donc remplacer v_x^2 par la valeur moyenne $\langle v_x^2 \rangle$. La force moyenne s'exerçant sur la paroi s'écrit :

$$dF = \frac{d^2q}{dt} = 2m n' \langle v_x^2 \rangle dS$$

Mais en raison de l'équiprobabilité des vitesses, il y'a 2 sens de déplacement possibles avec autant de molécules qui se rapprochent de la paroi ou qui s'en éloignent. Il faut donc diviser dF par un facteur 2. De plus, comme $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ (isotropie des vitesses), on en déduit l'expression de la pression P du gaz exercée par ces molécules sur la paroi :

$$P = \frac{dF}{dS} = \frac{1}{3} mn' \langle v^2 \rangle$$

A noter que ces calculs ne tiennent compte ni de la rotation des molécules, ni des mouvements vibratoires intermoléculaires.

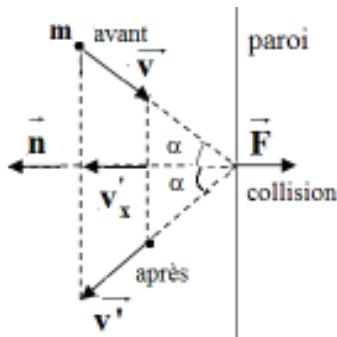


Fig.5.3. Choc d'une particule sur une paroi

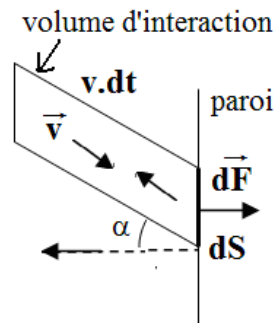


Fig. 5.4. Particules frappant la surface avec un angle α et une vitesse v durant l'intervalle de temps dt

5. TEMPERATURE

5.1. Définition

La théorie cinétique des gaz permet d'établir une définition quantitative précise de la température absolue T comme grandeur qui rend compte de l'agitation thermique, c'est à dire de l'énergie cinétique moyenne $\langle E_c \rangle$ des molécules. Ainsi, on pose par définition :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} kT$$

T est la température absolue en Kelvin (K)

k est la constante de Boltzmann : $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

On voit que la température T d'un gaz parfait tend vers zéro lorsque $E_c \rightarrow 0$.

On obtient ainsi une interprétation microscopique de la température, grandeur proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des molécules.

5.2. Théorème de l'équipartition de l'énergie

L'énergie d'agitation thermique des molécules se répartit également entre tous ses degrés de liberté indépendants (translation, rotation, vibration).

Si d est le nombre de degrés de liberté, il correspond une énergie cinétique moyenne :

$$\langle E_c \rangle = \frac{d}{2} kT$$

La démonstration de ce théorème est donnée en mécanique statistique mais dépasse le cadre de ce cours.

Pour une molécule ponctuelle ayant un mouvement de translation à 3 degrés de liberté (correspondant aux 3 directions x, y, z) :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

On en déduit la vitesse quadratique moyenne v d'une molécule :

$$v = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT / m}$$

Si on fait intervenir la masse molaire M du gaz :

$$M = mN_A$$

N_A = nombre d'Avogadro : $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

on obtient :

$$v = \sqrt{3RT/M}$$

Avec $R = kN_A = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

R est appelée constante des gaz parfaits.

On constate que pour un gaz donné, la vitesse quadratique moyenne ne dépend que de la température.

Par exemple, pour l'hélium ($M = 4 \text{ g/mol}$) à $T = 273 \text{ K}$, $v = 1300 \text{ m/s}$.

6. EQUATION D'ETAT DES GAZ PARFAITS

Si on remplace $n' = N/V$ dans l'expression de la pression P, l'équation ci-dessus devient :

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \frac{3}{2} kT = NkT$$

N = nombres de molécules

m = masse d'une molécule

V = volume du gaz

Si on fait intervenir le nombre de moles : $n = N/N_A$, l'équation ci-dessus devient :

$$PV = nRT$$

C'est l'équation d'état des gaz parfaits.

7. CAPACITES CALORIFIQUES

Pour un gaz parfait, l'énergie interne U est définie comme la somme des énergies cinétiques liées à tous les types de mouvement des molécules (translation, rotation).

$$U = \sum_{i=1}^N E_{ci} = N \langle E_c \rangle$$

N = nombre de molécules

Comme il n'y a pas d'énergie potentielle d'interaction entre particules, l'énergie interne U s'écrit alors en fonction du nombre de degrés de liberté d des molécules.

En utilisant la définition de la température cinétique, on obtient :

$$U = \frac{d}{2} NkT = \frac{d}{2} nRT$$

On en déduit les capacités calorifiques molaires C_v , C_p et la constante adiabatique γ :

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{d}{2} R$$

$$C_p = R + C_v = \left(1 + \frac{d}{2}\right) R$$

$$\gamma = C_p / C_v = (d+2)/d$$

– Cas des gaz monoatomiques (He, Ar,...)

Les molécules sont soumises à un mouvement de translation uniquement ($d = 3$ degrés de liberté). D'où les expressions de C_v , C_p , γ :

$$C_v = 3R/2 = 12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p = 5R/2 = 20.78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\gamma = 5/3$$

– Cas des gaz diatomiques (H_2, O_2, \dots)

L'énergie de translation conduit à 3 degrés de liberté, car les molécules sont libres de se déplacer dans toutes les directions (x, y, z).

De plus, l'énergie de rotation conduit aussi à 2 degrés de liberté (rotation autour de Ox ou Oy dans la figure), la molécule ne pouvant pas tourner autour de son axe Oz reliant les 2 noyaux A et B d'une molécule diatomique.

La molécule dispose donc au total de 5 degrés de liberté ($d = d_{transl} + d_{rot} = 3 + 2 = 5$). D'où :

$$C_v = 5R/2 = 20.78 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p = 7R/2 = 29.1 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\gamma = 7/5$$

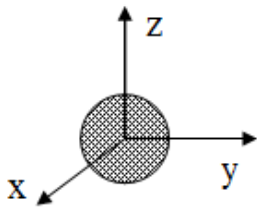


Fig. 5.5. Gaz monoatomique (3 degrés de liberté)

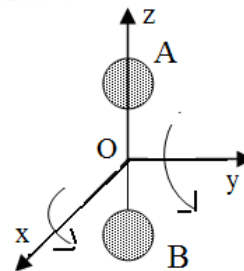


Fig. 5.6. Gaz diatomique (5 degrés de liberté)

Remarques :

– A température élevée, apparaît un mouvement de vibration des atomes, correspondant à une énergie cinétique supplémentaire, conduisant à une augmentation du nombre de degrés de liberté et des capacités calorifiques C_v, C_p .

– A basse température, les degrés de liberté de rotation se bloquent progressivement. Seuls subsistent les mouvements de translation, conduisant à des valeurs de C_v, C_p égales à celles des gaz monoatomiques.

A titre de comparaison, le tableau ci-dessous présente des valeurs expérimentales des capacités calorifiques de quelques gaz.

Gaz	C_p ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	C_v ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$C_p - C_v$
Monoatomiques			
He, Ne, Ar	20.8	12.5	8.3
Diatomiques			
H_2	28.7	20.4	8.3
N_2	29.1	20.8	8.3
O_2	29.2	20.9	8.3

Tableau 5.1. Valeurs expérimentales des capacités calorifiques de quelques gaz

8. LIBRE PARCOURS MOYEN

Le libre parcours moyen d'une molécule dans un gaz est la distance moyenne que peut parcourir une molécule entre deux collisions.

Supposons que les molécules sont des sphères dures de diamètre d . Deux molécules effectueront une collision si les lignes de vol des centres des sphères sont à une distance inférieure au diamètre d . On peut ainsi attacher à chaque molécule une sphère de protection de diamètre $2d$. Si le centre d'une autre molécule vient en contact avec cette

sphère de protection, il y a collision. La section droite $\sigma = \pi d^2$ de la sphère de protection est appelée section efficace de collision.

Supposons toutes les molécules au repos sauf une en mouvement à la vitesse moyenne v . Lors de son mouvement, la sphère de protection de la molécule mobile balaye pendant le laps de temps Δt un volume cylindrique V dont la base est la section droite apparente σ et dont l'arête est $v\Delta t$, soit $V = \sigma v\Delta t$. Ce volume contient $\Delta N = n'V$ molécules.

Par définition, le libre parcours moyen λ est le rapport de la distance parcourue au nombre de collisions durant Δt :

$$\lambda = v\Delta t / (n'\sigma v\Delta t) = 1 / (n'\sigma)$$

En fait, il faut tenir compte du fait que toutes les molécules sont en mouvement. La vitesse intervenant dans le calcul du libre parcours moyen est la vitesse relative $v_r = v_p - v_c$ entre le projectile et la cible. Le calcul étant identique par ailleurs, il convient donc d'estimer la vitesse relative quadratique moyenne des particules entre elles :

$$\langle v_r^2 \rangle = \langle v_p^2 + v_c^2 - 2v_p \cdot v_c \rangle = 2 \langle v^2 \rangle$$

Les directions des vitesses étant aléatoires, la moyenne du produit scalaire $\langle v_p \cdot v_c \rangle = 0$.

On en déduit que la vitesse relative moyenne est en fait $\sqrt{2}v$. Le libre parcours moyen s'écrit alors :

$$\lambda = \frac{1}{n'\sigma\sqrt{2}}$$

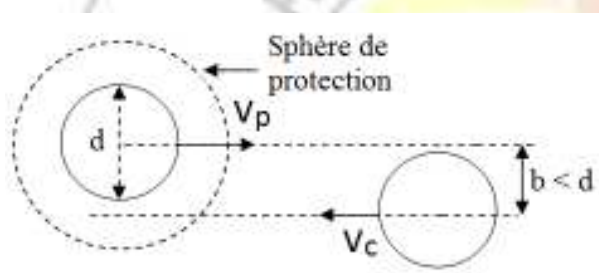


Fig. 5.7. Collisions de molécules. Modèle des sphères dures

Ordre de grandeur :

On considère l'hélium ($M = 4$ g/mol) à $T = 273$ K avec $d \approx 2 \cdot 10^{-10}$ m et $n' \approx 2.5 \cdot 10^{25}$ molécules/m³. Calculer le libre parcours moyen λ , l'intervalle de temps entre 2 collisions et la fréquence des collisions.

On trouve ainsi $\lambda \approx 3 \cdot 10^{-7}$ m, ce qui donne un rapport $\lambda/d \approx 1.5 \cdot 10^3$.

Les distances entre molécules sont très grandes par rapport à leurs dimensions

Vitesse moyenne : $v = \sqrt{3RT/M} = 1300$ m/s.

Intervalle de temps entre 2 collisions : $\Delta t = \lambda/v = 0.23 \cdot 10^{-9}$ seconde

Fréquence de collisions : $f = 1/\Delta t = 4.33 \cdot 10^9$ collisions/seconde

On trouve un très grand nombre de collisions par unité de temps.

9. PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES GAZ

Ce sont les phénomènes dans lesquels il se produit un transfert de matière ou de chaleur. Ils se passent dans des systèmes qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, mais cependant proches de cet équilibre.

9.1. Conductibilité thermique

Considérons deux plaques de surface S aux températures T_1 et T_2 , séparées par une couche de gaz d'épaisseur L . Le coefficient de conductibilité thermique k est défini à partir du flux de chaleur ϕ donné par la loi de Fourier :

$$\phi = -K S dT/dy$$

K est la conductibilité thermique du gaz

Il y a un transfert d'énergie cinétique par les molécules qui traversent AA' . L'énergie de celles qui traversent de haut en bas est plus grande que l'énergie de celles qui traversent de bas en haut, si $T_2 > T_1$. Nous pouvons prendre le libre parcours moyen λ comme distance moyenne sur laquelle se fait le transfert d'énergie.

L'énergie moyenne transportée par unité de temps et par unité de surface est :

$$\phi' = n'vkT(y-\lambda)/6 \text{ (vers les } y \text{ positifs)}$$

$$\phi'' = n'vkT(y+\lambda)/6 \text{ (vers les } y \text{ négatifs)}$$

le $1/6$ vient du fait que le tiers des particules va vers y (et un tiers pour chacune des deux autres directions x, y), la division par 2 vient du fait que la moitié seulement va vers le haut (et l'autre moitié vers le bas).

La densité de flux s'écrit alors :

$$\phi = \phi' + \phi'' = n'vk (T(y-\lambda) - T(y+\lambda))/6$$

En utilisant un développement différentiel au 1^{er} ordre, on obtient :

$$T(y-\lambda) - T(y+\lambda) = (T - \lambda dT/dy) - (T + \lambda dT/dy) = -2\lambda dT/dy$$

D'où l'expression de la densité de flux thermique :

$$\phi = -\lambda n'vk/3 (dT/dy)$$

Par identification avec la loi de Fourier: $\phi = -K.dT/dy$, on obtient l'expression de la conductivité thermique K :

$$K = \lambda n'vk/3$$

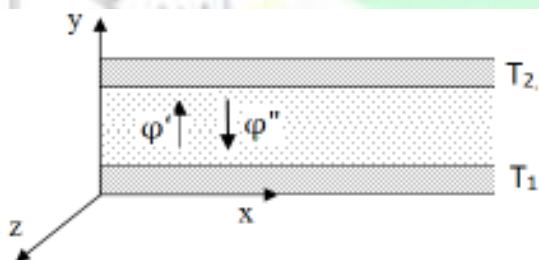


Fig. 5.8. Transfert de chaleur entre 2 milieux à températures différentes

9.2. Coefficient de diffusion gazeuse

Le raisonnement ci-dessus (pour le transfert de chaleur sous l'effet d'un gradient de température) s'applique aussi pour le transfert de masse sous l'effet d'un gradient de concentration. Ce qui permet de calculer une estimation du coefficient de diffusion.

On s'intéresse à la diffusion d'un gaz parfait classique. On considère des molécules marquées de densité volumique n , qui sont diluées parmi des molécules ordinaires. Il y aura un flux de molécules allant de la région où n est la plus grande vers la région où n est la plus petite.

En appelant j le flux de masse des particules, la loi de Fick permet d'écrire :

$$j = -D dn/dy$$

D est le coefficient de diffusion, qu'on peut déterminer à partir des propriétés microscopiques du gaz.

Selon le principe d'isotropie des vitesses, on suppose que 1/6 des molécules ont leur vitesse dirigée vers les y positifs, (1/6 vers les y négatifs, 1/3 selon $\pm x$, 1/3 selon $\pm z$).

On suppose que toutes les molécules ont la vitesse v. Le nombre de molécules marquées par unité de surface et par unité de temps se déplaçant dans le sens +y est :

$$j' = vn(y-\lambda)/6$$

De même, le flux de masse dans l'autre sens est :

$$j'' = vn(y+\lambda)/6$$

Le flux total est donc :

$$j = j' + j'' = v[n(y-\lambda) - n(y+\lambda)]/6$$

En utilisant un développement différentiel au 1^{er} ordre, on obtient :

$$n(y-\lambda) - n(y+\lambda) = (n - \lambda dn/dy) - (n + \lambda dn/dy) = -2\lambda dn/dy$$

D'où le flux de masse :

$$j = -\lambda v / (3 dn/dy)$$

Par identification avec la loi de Fick : $j = -D \cdot dn/dy$, le coefficient de diffusion s'écrit :

$$D = \lambda v / 3$$

Les coefficients de diffusion et de conductivité thermique des gaz sont donc proportionnels à la vitesse d'agitation et au libre parcours moyen.

Ordre de grandeur :

A la température ambiante et à la pression atmosphérique :

$$D = \lambda v / 3 = 3 \times 10^{-7} \times 500 / 3 = 0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

A titre d'exemple, pour l'azote à 273 K et 1 atm, la valeur expérimentale du coefficient d'auto-diffusion est de $0.18 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, qui est relativement proche de la valeur théorique calculée ci-dessus.

CHAPITRE 6

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. INSUFFISANCES DU PREMIER PRINCIPE

Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie ou l'équivalence entre quantité de chaleur et travail mis en jeu dans une transformation d'un système quelconque. Toutefois, il n'indique pas dans quel sens se fait l'évolution du système et ne permet pas d'expliquer pourquoi les phénomènes irréversibles se produisent toujours dans un sens bien déterminé.

Exemples :

- Le transfert de chaleur entre les corps se fait toujours spontanément du corps chaud vers le corps froid. Le premier principe de la thermodynamique n'interdit pas la transformation inverse.
- Si on met en contact 2 récipients contenant 2 gaz différents, il se produit une diffusion des 2 gaz l'un dans l'autre, conduisant à un nouvel état correspondant à un mélange homogène des 2 gaz. Un mélange gazeux ne peut pas naturellement retrouver son état de gaz séparés.
- Dans tous ces cas, le processus inverse est impossible, bien que ce ne soit pas contraire au premier principe. Le but du deuxième principe est de déterminer le sens dans lequel une transformation est possible et d'exprimer la notion d'irréversibilité de certains phénomènes.

2. ENTROPIE

L'entropie d'un système est une fonction d'état qui ne se définit de façon parlante que dans le cadre de la mécanique statistique. On va l'introduire par des considérations de thermodynamique classique. Sous sa forme macroscopique, pour des raisons de similitude avec le premier principe de la thermodynamique qui est centré sur une fonction d'état qui est l'énergie interne U , le deuxième principe est énoncé en utilisant une autre fonction d'état, définie par Clausius (1850) et nommée entropie S .

2.1. Définition

Tout système est caractérisé par une fonction d'état extensive appelée entropie S . Au cours d'une transformation réversible 1-a-2, la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Au cours d'une transformation irréversible 1-b-2, la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

Où T désigne la température absolue et Q la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur.

Comme S est une fonction d'état, ΔS ne dépend pas du chemin suivi. Il est donc le même au cours des transformations ayant même état initial 1 et final 2.

Sous forme différentielle, la relation ci-dessus s'écrit :

$$dS \geq \delta Q/T$$

Unité SI : S en J/K

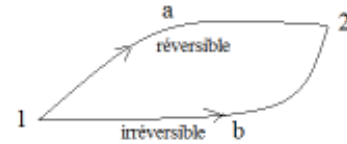


Fig.6.1. ΔS ne dépend pas du chemin suivi

Remarques :

– Pour une transformation adiabatique réversible $\Delta S = 0$, on dit que la transformation est isentropique (à entropie S constante).

– La quantité $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ pour une transformation irréversible est inférieure à la valeur qu'elle aurait pour une transformation réversible ayant même état initial et même état final.

2.2. Principe du maximum d'entropie

Si on considère un système adiabatique $Q = 0$, alors $\Delta S_{\text{adiab}} \geq 0$. D'où l'énoncé mathématique du second principe (appelé également principe du maximum d'entropie):

Au cours d'une transformation quelconque, l'entropie d'un système adiabatique ne peut pas diminuer. Elle augmente si la transformation est irréversible. Elle reste constante si la transformation est réversible. Par conséquent, l'état d'équilibre stable du système correspond à une entropie maximum.

2.3. Autre formulation

On appelle univers, l'ensemble système+milieu extérieur, pouvant être considéré comme un milieu isolé auquel s'applique le principe du maximum d'entropie.

D'où la formulation suivante du second principe :

Au cours d'une transformation quelconque, l'entropie de l'univers ne peut pas diminuer :

$$\Delta S_{\text{univers}} \geq 0$$

Il en résulte qu'un système adiabatique (ou l'univers) ne peut pas repasser 2 fois par le même état. Le sens dans lequel il évolue est donc bien déterminé.

3. QUELQUES EXEMPLES DE CALCUL DE ΔS

Comme S est une fonction d'état, ΔS ne dépend pas du chemin suivi, ce qui simplifie son calcul.

La relation $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ est applicable à condition de suivre une voie réversible 1-a-2.

Cette intégrale représente ΔS dans toute transformation réelle 1-b-2 admettant 1 et 2 comme points limites. Par conséquent, pour calculer ΔS , il ne sert à rien d'examiner ce qui se passe pendant la transformation réelle. Il faut seulement imaginer un chemin fictif réversible joignant ces 2 états et calculer ΔS pour cette transformation réversible.

3.1. Exemple 1 : Deux corps en contact thermique

Dans une enceinte calorifugée, on place une masse m' d'un liquide à température T' et une masse m'' du même liquide à température T'' .

1. En négligeant la capacité calorifique du récipient, calculer la température finale d'équilibre.
 2. Calculer la variation d'entropie ΔS du système.
- En considérant le cas particulier $m' = m''$, étudier le signe de ΔS et vérifier le second principe de la thermodynamique.

Solution

Désignons par c la chaleur massique du liquide.
D'après le principe de conservation de l'énergie :

$$m'c(t-t') + m''c(t-t'') = 0$$

On en déduit la température finale t à l'équilibre thermique :

$$t = (m't' + m''t'') / (m' + m'')$$

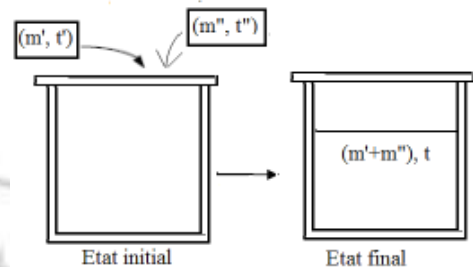


Fig. 6.2. Mélange de 2 corps à températures différentes

Calcul de ΔS :

L'entropie étant une fonction d'état extensive, la variation ΔS du système est la somme des variations ΔS de chaque corps.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T'}^T \frac{\delta Q}{T} + \int_{T''}^T \frac{\delta Q}{T} = \int_{T'}^T \frac{m'c dT}{T} + \int_{T''}^T \frac{m''c dT}{T}$$

D'où :

$$\Delta S = m'c \ln\left(\frac{T}{T'}\right) + m''c \ln\left(\frac{T}{T''}\right)$$

Si $m' = m''$, alors :

$$t = (t' + t'') / 2$$

$$\Delta S = m'c \ln\left(\frac{T^2}{T'T''}\right) = m'c \ln\left[\frac{(T' + T'')^2}{4T'T''}\right]$$

Posons $\theta = T'/T''$, alors :

$$\Delta S = m'c \ln\left[\frac{(1 + \theta)^2}{4\theta}\right] = m'c \ln\left[1 + \frac{(\theta - 1)^2}{4\theta}\right]$$

D'où $\Delta S \geq 0$, quel que soit θ , conformément au second principe de la thermodynamique.

– Si $\theta = 1$, c'est-à-dire si $T' = T''$, alors $\Delta S = 0$ et la transformation est réversible.

En effet, dans ce cas, les 2 masses étant à la même température, il ne se produit pas de transfert de chaleur. La transformation inverse est donc possible, puisqu'on peut revenir à l'état initial, c'est-à-dire séparer les 2 masses.

– Si $\theta \neq 1$, c'est-à-dire si $T' \neq T''$, alors $\Delta S > 0$ et la transformation est irréversible.

Dans ce cas, les 2 masses sont à des températures différentes, il se produit un transfert de chaleur conduisant à un nouvel état d'équilibre. La transformation inverse est évidemment impossible.

3.2. Exemple 2 : Refroidissement d'un corps

Soit un corps solide de masse m , de chaleur massique c et de température t . On le plonge dans un lac à température t' . Le corps se refroidit de t à t' .

Calculer la variation d'entropie ΔS de l'univers (corps + lac).

Etudier le signe de ΔS et vérifier le second principe de la thermodynamique.

Solution

Le corps s'est refroidi de t à t' . Sa variation d'entropie est :

$$\Delta S_{\text{corps}} = \int_T^{T'} \frac{\delta Q}{T} = \int_T^{T'} \frac{mc dT}{T} = mc \ln\left(\frac{T'}{T}\right)$$

Le lac a reçu une quantité de chaleur $Q = mc(t-t')$ mais est resté à température constante t' (source de chaleur)

$$\Delta S_{\text{lac}} = Q/T' = mc(-1+T/T')$$

Posons $x = T/T'$. L'entropie étant une fonction d'état extensive, on a :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{corps}} + \Delta S_{\text{lac}} = mc[x-1-\ln(x)]$$

On montre graphiquement que $(x-1) \geq \ln(x)$ (voir Fig. 6.3).

D'où $\Delta S \geq 0$, ainsi que le stipule le second principe de la thermodynamique.

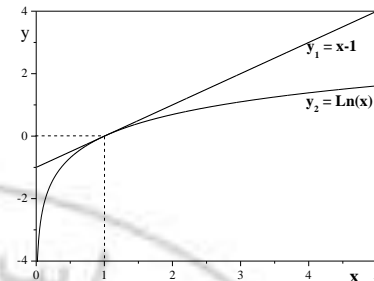


Fig. 6.3. Graphiques $y_1 = x-1$ et $y_2 = \ln(x)$

– Si $x = 1$, c'est-à-d. si $T = T'$, alors $\Delta S = 0$ et la transformation est réversible.

Dans ce cas, le corps et le lac sont à la même température, il n'y a pas d'échange thermique. La transformation inverse est donc possible, en retirant le corps du lac pour revenir à l'état initial.

– Si $x \neq 1$, c'est-à-d. si $T' \neq T$, alors $\Delta S > 0$ et la transformation est irréversible.

Dans ce cas, le corps et le lac sont à des températures différentes, il y a un transfert spontané de chaleur corps-lac. La transformation inverse est impossible.

4. ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT

Soit à calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait, en supposant les capacités calorifiques molaires C_p , C_v constantes. Trois expressions sont à envisager selon les variables indépendantes choisies (P , V , T)

4.1. Expression de S en fonction de (T , V)

Pour une transformation réversible, on a :

$$\delta W = -PdV, \quad \delta Q = TdS$$

D'après le premier principe :

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + TdS$$

Pour un gaz parfait :

$$nC_v dT = -nRT \frac{dV}{V} + TdS$$

D'où la différentielle dS en fonction des variables T , V :

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Par intégration, on obtient :

$$S = nC_v \ln(T) + nR \ln(V) + Cte = nC_v [\ln(T) + (\gamma-1) \ln(V)] + Cte$$

$$S = nC_v \ln(TV^{\gamma-1}) + Cte$$

4.2. Expression de S en fonction de (T, P)

La différentielle de l'enthalpie s'écrit :

$$dH = dU + PdV + VdP = -PdV + TdS + PdV + VdP$$

D'où l'expression de dH :

$$dH = TdS + VdP$$

Pour un gaz parfait :

$$dH = nC_p dT \quad \text{et} \quad V = nRT/P$$

$$nC_p dT = TdS + nRT \frac{dP}{P}$$

D'où la différentielle dS en fonction des variables T, P :

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Par intégration, on obtient :

$$S = nC_p \ln(T) - nR \ln(P) + Cte = nC_p [\ln(T) + \alpha \ln(P)] + Cte$$

Avec $\alpha = (1-\gamma)/\gamma$

D'où l'expression de S(T, P) :

$$S = nC_p \ln(TP^\alpha) + Cte$$

4.3. Expression de S en fonction de (P, V)

En utilisant la différentielle logarithmique de l'équation des gaz parfaits $PV = nRT$, on a :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

En remplaçant dT/T dans l'expression précédente de dS, on obtient :

$$dS = nC_p \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) - nR \frac{dP}{P}$$

Comme $C_p - R = C_v$, on aboutit à l'expression de dS en fonction des variables (P, V) :

$$dS = nC_v \frac{dP}{P} + nC_p \frac{dV}{V}$$

Par intégration, on obtient :

$$S = nC_v \ln(P) + nC_p \ln(V) + Cte = nC_v [\ln(P) + \gamma \ln(V)] + Cte$$

D'où l'expression de S(P, V) :

$$S = nC_v \ln(PV^\gamma) + Cte$$

Dans ces expressions de S, la valeur de la constante est sans importance, puisqu'on calcule généralement des variations d'entropie ΔS , au cours desquelles la constante disparaît :

$$\Delta S = nC_v \ln \left(\frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} \right)$$

$$\Delta S = nC_p \ln \left(\frac{T_2 P_2^\alpha}{T_1 P_1^\alpha} \right)$$

$$\Delta S = nC_v \ln \left(\frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \right)$$

Ces résultats sont valables quelle que soit la transformation effectuée. En particulier, on vérifie bien $\Delta S = 0$ pour une transformation adiabatique réversible.

Par ailleurs, on peut également en déduire les expressions de ΔS lors des transformations réversibles particulières d'un gaz parfait comme suit:

– adiabatique (isentropique): $\Delta S = 0$

– isotherme (T constante) :

$$dS = -nRdP/P = nRdV/V$$

$$\Delta S = nR \ln(P_1/P_2) = nR \ln(V_2/V_1)$$

– isobare (P constante) :

$$dS = nC_p dV/V = nC_p dT/T$$

$$\Delta S = nC_p \ln(V_2/V_1) = nC_p \ln(T_2/T_1)$$

– isochore (V constante) :

$$dS = nC_v dP/P = nC_v dT/T$$

$$\Delta S = nC_v \ln(P_2/P_1) = nC_v \ln(T_2/T_1)$$

– polytropique (de coefficient k) :

$$dS = \delta Q/T = nC_k dT/T$$

$$\Delta S = nC_k \ln(T_2/T_1)$$

5. DIAGRAMME ENTROPIQUE (T, S)

C'est un diagramme présentant en abscisse l'entropie S et en ordonnées la température T. Ce diagramme a des propriétés très intéressantes qui le font parfois préférer au diagramme (P, V). Les transformations isothermes et isentropiques sont représentées par des droites perpendiculaires respectivement aux axes OT et OS.

Les transformations isochore, isobare et polytropique sont représentées respectivement par des courbes de pente :

$$dT/dS)_v = T/nC_v, \quad dT/dS)_p = T/nC_p, \quad dT/dS)_k = T/nC_k$$

Dans ce diagramme, l'isochore est plus raide que l'isobare. En effet :

$$\text{Pente isochore/pente isobare} = \frac{T/nC_v}{T/nC_p} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma > 1$$

La figure 5.4. représente l'allure des différentes transformations dans le diagramme (T, S), pour différentes valeurs de k.

Remarque :

La quantité de chaleur Q échangée au cours d'une transformation réversible correspond graphiquement à l'aire hachurée 12ba en dessous de la courbe représentant la transformation, à condition que l'origine des températures sur l'axe OT soit zéro kelvin.

En effet, comme $dS = \delta Q/T$, il s'ensuit :

$$Q = \int_1^2 T dS$$

Dans le cas d'un cycle de transformations réversibles, l'aire du cycle dans le diagramme (T, S) représente en valeur absolue la quantité de chaleur Q échangée entre le système et le milieu extérieur, et donc c'est aussi le travail W.

En effet, d'après le premier principe, $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$.

Dans le cas des machines thermiques, le rendement (ou l'efficacité) peuvent être évalués graphiquement à partir du tracé des cycles dans le diagramme (T, S).

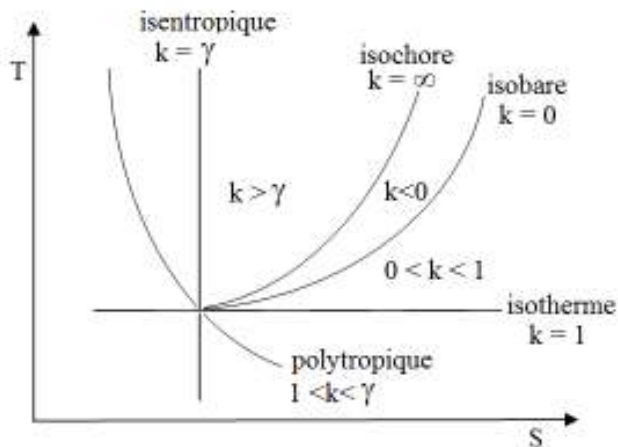


Fig. 6.4. Représentation des transformations polytropiques dans le diagramme (T,S)

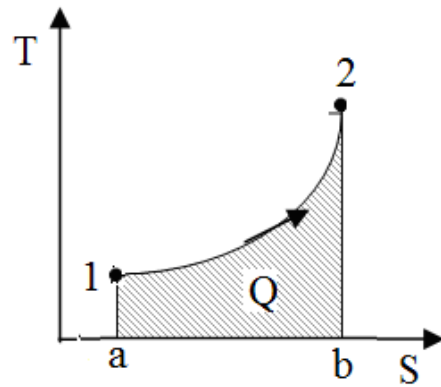


Fig. 6.5. Dans le diagramme (T,S), l'aire hachurée 12ba représente la quantité de chaleur Q

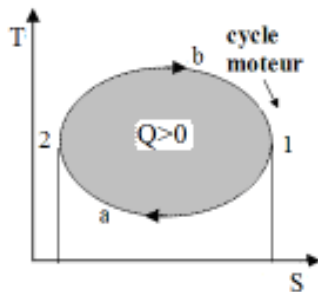


Fig. 6.6. Cycle décrit dans le sens moteur
L'aire du cycle est égale à la quantité de chaleur Q

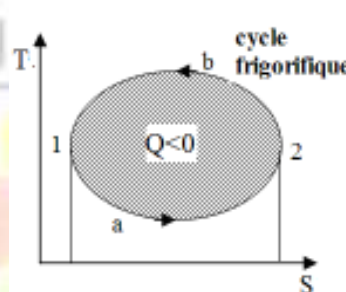


Fig. 6.7. Cycle décrit dans le sens frigorifique

CHAPITRE 7

MACHINES THERMIQUES

Dans ce chapitre, on présente les principes de fonctionnement des différents types de machines thermiques (moteurs thermiques, machines frigorifiques et pompes à chaleur) ainsi que les notions de rendement et efficacité des machines. Pour des températures de sources chaude et froide données, le théorème de Carnot permet de préciser les limites maximales des rendements et efficacités des machines réelles. Enfin, on présente également le cycle de Beau de Rochas qui constitue le cycle thermodynamique théorique des moteurs actuels à combustion interne à explosion.

1. DEFINITIONS

1.1. Source de chaleur

Une source de chaleur est un système macroscopique capable de céder ou d'absorber de la chaleur tout en restant à température constante.

Exemples :

- Lors des changements de phase solide–liquide, liquide–vapeur ou solide–vapeur d'un corps pur, un système reste à température constante, tout en échangeant de la chaleur avec le milieu extérieur
- C'est aussi le cas de l'air ambiant ou d'une grande masse d'eau (lac) supposée à température uniforme. En effet, si on y plonge un corps chaud, les échanges de chaleur corps – source n'entraînent qu'une variation de température imperceptible de la source, en raison de sa capacité calorifique très grande.

1.2. Cycle de transformations

Un cycle thermodynamique est une suite de transformations au cours desquelles le système échange du travail et de la chaleur avec l'extérieur et revient finalement à son état initial. Un cycle est dit monotherme lorsque le système n'échange de la chaleur qu'avec une seule source.

Un cycle est dit ditherme lorsque le système échange de la chaleur avec 2 sources.

Les températures de sources restent constantes mais celle du système peut être variable au cours du cycle envisagé.

2. ENONCES CLASSIQUES DU SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Plusieurs énoncés existent pour le second principe, dont les plus connus sont ceux de Kelvin et de Clausius présentés ci-dessous.

2.1. Enoncé de Kelvin

Considérons un système effectuant un cycle monotherme, en mettant en jeu le travail W et la quantité de chaleur Q échangée avec une seule source de chaleur.

D'après le premier principe :

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

D'où $W = -Q$

On peut alors distinguer 2 cas :

– soit $W > 0$ et $Q < 0$: le système reçoit du travail et fournit de la chaleur. Tous les phénomènes mécaniques où se produisent des frottements réalisent cette transformation.

– soit $W < 0$ et $Q > 0$: le système fournit du travail et absorbe de la chaleur. On pourrait donc produire du travail en empruntant de la chaleur au milieu ambiant. Cette transformation serait infiniment avantageuse puisque la chaleur fournie par le milieu ambiant ne coûte rien. Ainsi, par exemple, on pourrait faire avancer une voiture en aspirant l'air ambiant et en rejetant l'air refroidi.

On admet évidemment que ce type de transformation est impossible. D'où le postulat suivant appelé énoncé de Kelvin :

Il n'existe pas de machine qui, dans un cycle de transformations, emprunterait de la chaleur à une seule source de chaleur (cycle monotherme) pour fournir une quantité équivalente de travail. Il est donc impossible de transformer intégralement de la chaleur en travail.

A noter que, ce second principe ne se démontre théoriquement pas, mais est toujours justifié par la vérification expérimentale de ses conséquences.

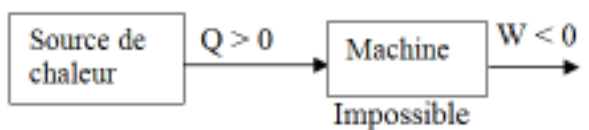


Fig. 7.1. Second principe de la thermodynamique : Enoncé de Kelvin

2.2. Enoncé de Clausius

Considérons une machine fonctionnant selon un cycle ditherme et désignons par Q_f la quantité de chaleur enlevée à la source froide et Q_c celle fournie à la source chaude. D'après le premier principe, le travail W nécessaire pour réaliser cette transformation s'écrit :

$$W = -Q_c - Q_f$$

Si $Q_c = -Q_f$, il s'ensuit $W = 0$, ce qui est évidemment impossible. D'où l'énoncé suivant du deuxième principe appelé énoncé de Clausius :

Il n'existe pas de machine qui, dans un cycle de transformations, aurait pour seul effet le transfert de chaleur d'une source froide à une source chaude.

Cela revient à dire que le passage de la chaleur dans les sens des températures croissantes ne peut se faire que si on fournit du travail à la machine.

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

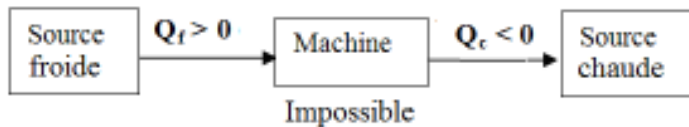


Fig. 7.2. Second principe de la thermodynamique : Enoncé de Clausius

3. MACHINES THERMIQUES

3.1. Définition

Une machine thermique est un système qui fait subir à un fluide caloporteur des transformations cycliques au cours desquelles il y a échange d'énergie avec le milieu extérieur. Celui-ci est constitué de n sources de chaleur à températures différentes (T_1, T_2, \dots, T_n) échangeant des chaleurs (Q_1, Q_2, \dots, Q_n) et d'un système mécanique échangeant du travail W avec le fluide.

Selon la convention de signe, Q_i est positif si le transfert s'effectue de la source vers le fluide, négatif dans le cas contraire. D'après le premier principe :

$$W + \sum Q_i = 0$$

Les machines thermiques fonctionnent selon un cycle de processus répétitif où un fluide de travail retrouve son état initial à la fin de chaque cycle. Selon le signe de W et Q_i , on peut distinguer 3 types de machines thermiques : moteur thermique, machine frigorifique et pompe à chaleur.

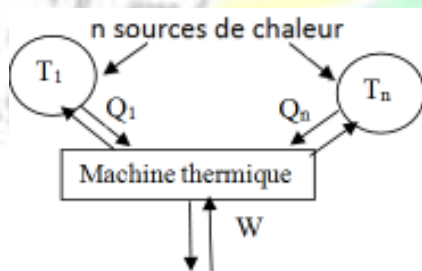


Fig. 7.3. Principe de fonctionnement d'une machine thermique

3.2. Moteur thermique

Un moteur thermique est un dispositif qui prélève de la chaleur Q_c à la source chaude, en rejette une partie Q_f dans la source froide et fabrique du travail W avec la différence. Son rôle est donc de fournir du travail mécanique W . Le schéma de principe est présenté sur la fig. 7.4. Selon le premier principe :

$$W + Q_c + Q_f = 0$$

D'après l'énoncé de Kelvin, il est impossible d'avoir $Q_f = 0$ car on reviendrait à la machine monotherme qui ne peut pas fonctionner.

On définit le rendement thermique η du moteur comme le rapport du travail récupéré par rapport à l'énergie dépensée pour le fonctionnement du moteur :

$$\eta = \frac{-W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} < 1$$

Les machines à vapeur, les moteurs à essence et les moteurs Diesel en sont des exemples. Les moteurs à vapeur utilisent l'eau comme fluide, alors que les moteurs à essence et Diesel utilisent un mélange de carburant et d'air.

3.3. Machine frigorifique

Machine qui prélève de la chaleur Q_f à la source froide, en rejetant de la chaleur Q_c dans la source chaude et moyennant la fourniture d'un travail mécanique W au système. Son rôle est l'enlèvement de chaleur à la source froide (production de froid).

Comme $-Q_c = W + Q_f$, il s'ensuit que la machine restitue plus de chaleur à la source chaude qu'elle n'en a prélevé à la source froide.

On définit l'efficacité e de la machine comme le rapport entre la chaleur enlevée à la source froide et le travail W dépensé :

$$e = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{-Q_c - Q_f} > 0$$

e peut être supérieur ou inférieur à 1.

3.4. Pompe à chaleur

Même fonctionnement qu'une machine frigorifique, mais son rôle est de fournir de la chaleur à la source chaude (chauffage).

On définit l'efficacité thermique e' comme étant le rapport entre la chaleur apportée au milieu à chauffer et le travail dépensé

$$e' = \frac{-Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} > 1$$

Comme $-Q_c > W$, on en déduit que l'efficacité e' est toujours supérieure à 1. C'est l'intérêt de la pompe à chaleur puisqu'elle permet d'obtenir de la chaleur en quantité supérieure au travail dépensé.

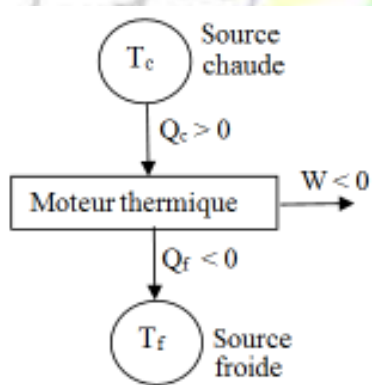


Fig. 7.4. Principe de fonctionnement d'un moteur thermique

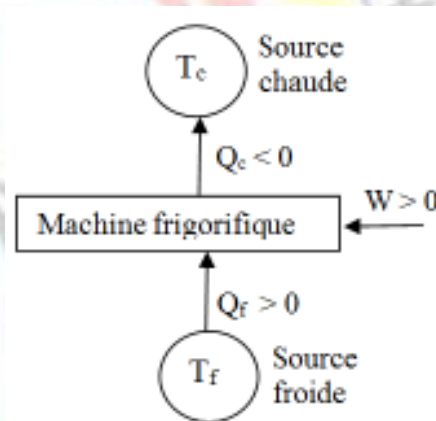


Fig. 7.5. Principe de fonctionnement d'une machine frigorifique ou pompe à chaleur

4. RELATION DE CLAUSIUS

D'après le second principe, au cours d'une transformation quelconque, la variation d'entropie d'un système s'écrit :

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

Dans le cas d'un système en contact avec n sources de chaleur. Il échange avec la i ème source de température T_i une quantité de chaleur Q_i .

On aura alors : $\Delta S \geq \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$

Dans le cas des cycles, $\Delta S = 0$ puisque S est une fonction d'état. D'où les expressions suivantes appelées relation de Clausius :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{pour un cycle réversible,}$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \text{pour un cycle irréversible}$$

5. CYCLE DE CARNOT

5.1. Description du cycle

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique idéal car il possède le meilleur rendement thermique à partir de deux sources de chaleur (cycle ditherme réversible). Il fut publié par Sadi Carnot en 1824 dans son ouvrage « Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance ».

Le cycle est constitué de quatre processus réversibles (Fig. 7.6) :

- une détente isotherme A–B : En partant du point A à la température T_c , le gaz est soumis à une détente isotherme AB tout en restant en contact avec une source de chaleur à la température T_c . Il absorbe une quantité de chaleur Q_c et accomplit un travail W_{AB} .
- une détente adiabatique B–C : On isole thermiquement le système du milieu extérieur. Le gaz est soumis à une détente adiabatique ($Q_{BC} = 0$) de B à C. Il effectue un travail W_{BC} , aux dépens de son énergie interne jusqu'à ce que la température tombe à T_f .
- une compression isotherme C–D : Le gaz est mis en contact avec un réservoir froid à la température T_f et il subit une compression isotherme de C à D. Il reçoit un travail W_{CD} et cède une quantité de chaleur Q_f au réservoir froid.
- une compression adiabatique D–A ($Q_{DA} = 0$) : Durant cette compression, la température monte jusqu'à T_c . Le travail de compression adiabatique est égal à l'opposé du travail de détente adiabatique, c'est-à-dire $W_{DA} = -W_{BC}$, parce que les variations d'énergie interne ont la même valeur absolue.

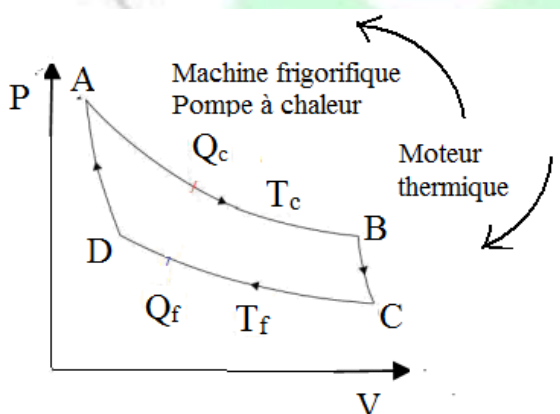


Fig. 7.6. Cycle de Carnot

5.2. Moteur de Carnot

Le rendement η d'un cycle moteur est par définition le rapport entre le travail net fourni W_{cycle} et la quantité de chaleur absorbée Q_c , soit :

$$\eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_c}$$

Dans le diagramme entropique, le cycle de Carnot est représenté par un rectangle, ce qui facilite le calcul du rendement :

$$\eta_c = \frac{\text{aire du cycle}}{\text{aire } ABS_B S_A} = \frac{(T_c - T_f)(S_B - S_A)}{T_c(S_B - S_A)}$$

D'où l'expression du rendement d'un moteur de Carnot :

$$\eta_c = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

Cette formule n'est pas limitée pour les gaz parfaits mais reste valable pour un fluide quelconque (gaz ou mélange liquide-vapeur).

On constate également que le rendement η_c ne dépend que des températures absolues de sources chaude et froide. Il est d'autant plus grand que l'écart entre les températures de sources chaude et froide ($T_c - T_f$) est grand. Cette expression montre qu'il y'a intérêt à augmenter T_c . L'abaissement de T_f est également intéressant mais difficilement réalisable. Ainsi, le rendement maximal $\eta_c = 1$ correspond à $T_c = \infty$ ou $T_f = 0$ K, ce qui est pratiquement impossible.

5.3. Machine frigorifique de Carnot

Dans le cas d'une machine frigorifique de Carnot, le sens du cycle et les signes de Q_c , Q_f et W sont inversés. A partir du diagramme (T, S), on peut calculer l'efficacité e_c de Carnot :

$$e_c = \frac{Q_f}{W} = \frac{\text{aire } CDS_A S_B}{\text{aire du cycle}} = \frac{T_f(S_A - S_B)}{(T_c - T_f)(S_A - S_B)}$$

$$e_c = \frac{T_f}{(T_c - T_f)}$$

De même, pour une pompe à chaleur de Carnot, on peut calculer l'efficacité thermique e'_c

$$e'_c = \frac{-Q_c}{W} = \frac{T_c}{(T_c - T_f)}$$

On constate que les efficacités e_c et e'_c augmentent lorsque l'écart ($T_c - T_f$) diminue. Le cas limite $T_c = T_f$ correspond à des efficacités e_c et e'_c théoriquement infinies.

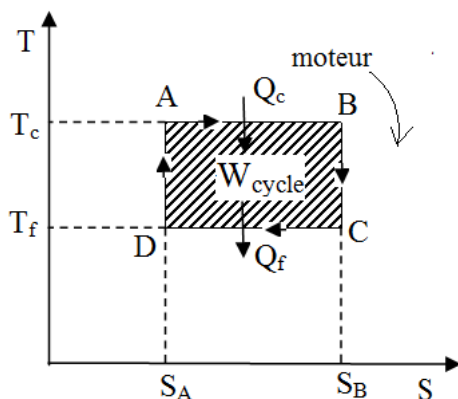


Fig. 7.7. Cycle moteur de Carnot

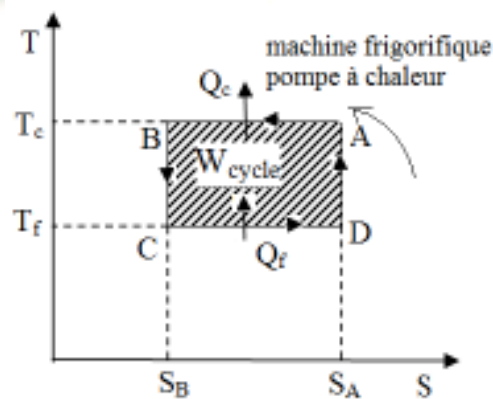


Fig. 7.8. Cycle frigorifique de Carnot

6. THEOREME DE CARNOT

Tous les cycles réels sont irréversibles. Considérons un moteur réel fonctionnant selon un cycle irréversible entre les 2 sources de chaleur T_c et T_f

En désignant par Q_c , Q_f les quantités de chaleur échangées au cours du cycle, d'après la relation de Clausius :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} < 0$$

Comme $Q_c > 0$ et $Q_f < 0$, on obtient :

$$\frac{Q_f}{Q_c} < -\frac{T_f}{T_c} \quad \text{ou} \quad 1 + \frac{Q_f}{Q_c} < 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

D'où : $\eta_{\text{reel}} < \eta_c$

Énoncé du théorème de Carnot :

Le rendement η_{reel} d'un moteur réel fonctionnant selon un cycle irréversible est inférieur au rendement η_c d'un moteur de Carnot utilisant les 2 mêmes sources. Le rendement η_c constitue donc la limite maximale qu'il est impossible d'atteindre, pour des températures de sources données, quelle que soit la nature du fluide et la perfection technique de la machine.

Cet énoncé formulé par Carnot en 1824 a constitué le premier énoncé historique du second principe.

- Cas des machines frigorifiques

Soit une machine frigorifique fonctionnant selon un cycle réel irréversible entre les températures de sources T_c , T_f .

D'après la définition de l'efficacité :

$$e_{\text{reel}} = \frac{-Q_f}{Q_c + Q_f}$$

En utilisant la relation de Clausius :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} < 0$$

Dans ce cas, les signes de Q_c , Q_f sont inversés ($Q_c < 0$ et $Q_f > 0$)

$$\frac{Q_c}{Q_f} < -\frac{T_c}{T_f}$$

$$\frac{-1}{1 + Q_c / Q_f} < \frac{-1}{1 - T_c / T_f}$$

$$\text{D'où} \quad \frac{-Q_f}{Q_c + Q_f} < \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

On vérifie ainsi que

$$e_{\text{reel}} < e_c$$

Le théorème de Carnot peut donc être généralisé aux machines frigorifiques et pompes à chaleur réelles.

$$e_{\text{reel}} < e_c \quad \text{et} \quad e'_{\text{reel}} < e'_c$$

7. CYCLE D'UN MOTEUR DE BEAU DE ROCHAS

7.1. Description du cycle

Le cycle de Beau de Rochas est un cycle thermodynamique théorique à quatre temps. Son principe a été défini par Beau de Rochas en 1862 puis mis en œuvre avec succès par Etienne Lenoir (1883). Son principal intérêt pratique réside dans le fait que les moteurs à combustion interne à allumage commandé, généralement des moteurs à essence tels ceux utilisés dans les automobiles, ont un cycle thermodynamique pratique qui peut être représenté de manière approchée par le cycle de Beau de Rochas. Il est caractérisé par quatre temps :

- admission isobare 0–1: la soupape d'admission est ouverte. Le cycle commence à un point mort haut, quand le piston est à son point le plus élevé. Pendant le premier temps, le piston descend, un mélange d'air et de carburant est aspiré à pression constante dans le cylindre.
- compression adiabatique 1–2 : la soupape d'admission se ferme, le piston remonte en comprimant le mélange admis. La phase est rapide et comme les échanges de chaleur sont lents, la transformation est supposée adiabatique.
- combustion isochore 2–3 : le mélange air-carburant est enflammé, habituellement par une étincelle provoquée par une bougie d'allumage. L'explosion engendre une augmentation instantanée de pression à volume constant car le piston n'a pas le temps de réagir (cas idéal).
- détente adiabatique 3–4: La pression des gaz brûlés portés à haute température lors de la combustion repousse brutalement le piston vers le point mort bas (troisième temps). Ce mouvement est le seul temps moteur produisant du travail mécanique directement utilisable.
- refroidissement isochore 4–1 : l'ouverture de la soupape d'échappement conduit à une chute brutale de la pression interne par mise en contact avec la pression atmosphérique sans que le piston n'ait eu le temps de bouger (donc à volume constant).
- échappement isobare 1–0: lors du quatrième temps, le piston remonte en chassant les gaz brûlés vers l'extérieur via la soupape d'échappement.

Et le cycle recommence.

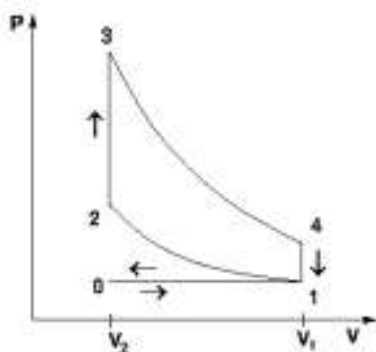


Fig. 7.9. Cycle de Beau de Rochas

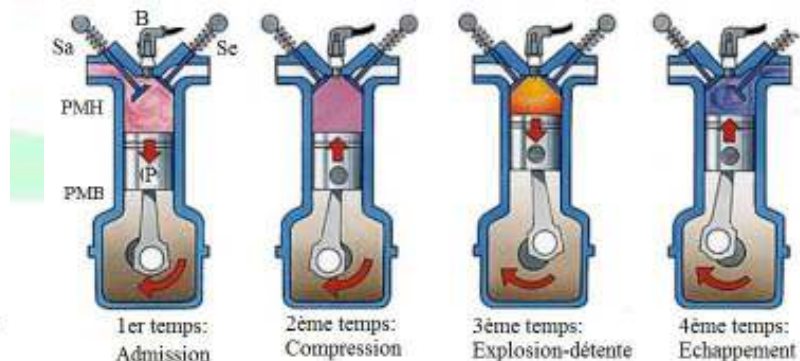


Fig. 7.10. Cycle à 4 temps d'un moteur à explosion

7.2. Calcul du rendement thermique

Le rendement thermique η du cycle est le rapport entre le travail fourni et la quantité de chaleur absorbée lors de la combustion :

$$\eta = -W_{\text{cycle}}/Q_{23}$$

En supposant que le fluide se comporte comme un gaz parfait et C_v constant :

$$W_{\text{cycle}} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = nC_v(T_2 - T_1) + 0 + nC_v(T_4 - T_3) + 0 = nC_v(T_2 - T_1 + T_4 - T_3)$$

$$Q_{23} = nC_v(T_3 - T_2)$$

D'où :

$$\eta = 1 - (T_4 - T_1) / (T_3 - T_2)$$

On définit le rapport de compression volumétrique a par :

$$a = V_1 / V_2$$

Pour les deux transformations adiabatiques, on utilise la loi de Laplace pour exprimer les températures T_1 et T_4 en fonction du taux de compression volumétrique a :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \rightarrow T_1 = T_2 a^{1-\gamma}$$

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \rightarrow T_4 = T_3 a^{1-\gamma}$$

On en déduit le rendement du cycle du moteur Beau de Rochas :

$$\eta = 1 - a^{1-\gamma}$$

Pour étudier la variation de η avec a , on calcule $d\eta/da$:

$$d\eta/da = (\gamma-1)a^{-\gamma} > 0$$

On voit que η augmente avec a , mais une compression trop forte favorise les explosions et il faut ajouter à l'essence un anti-détonant.



REFERENCES

Ouvrages

- [1] J.P. O'Connell, J.M. Haile
Thermodynamics fundamentals for applications, Ed. Cambridge University Press, 2005
- [2] N.D. Hari Dass
The principles of thermodynamics, Ed. CRC Press New York, 2014
- [3] R.E. Sonntag, C. Borgnakke, G.J. Van Wylen
Fundamentals of thermodynamics, Ed. Wiley & Sons New York, 2003
- [4] P.K. Nag
Basic and applied thermodynamics, Ed. Tata Mac-Graw-Hill, New-Delhi, 2002
- [5] C. Chaussin, G. Hilly, J. Barralis
Chaleur et thermodynamique, Ed. Dunod Paris, 1979
- [6] R. Annequin, J. Boutigny
Thermodynamique, Ed. Vuibert, 1976
- [7] M. Bertin, J.P. Faroux, J. Renault
Thermodynamique, Ed. Dunod Université, 1996
- [8] H. Lumbroso
Thermodynamique, Problèmes résolus, Ediscience, 1997
- [9] J.L. Queyrel, J. Mesplede
Précis de physique. Cours, exercices résolus de thermodynamique, Breal éditeur, 1990
- [10] P. Roux, J.R. Seigne
Thermodynamique – 1ère année classes préparatoires scientifiques, Cours et exercices corrigés, Ellipses, Paris, 1998
- [11] P. Amiot
Thermodynamique, Université Laval, Québec, Canada, 2006

Liens Internet

- [12] R. Clerac, C. Coulon, P. Goyer, S. Le Boiteux, C. Rivenc,
Cours et travaux dirigés de thermodynamique, Univ. de Bordeaux I, 2003
<http://plrostand.free.fr/HSE/HSE1/Thermodynamique>
- [13] Remy Duperray
<http://remy.duperray.free.fr/page25/page6/page6.html>
- [14] Bernard Lemoult
<http://breeze.ensm-douai.fr/p20525345/>
- [15] Jean-Louis Deiss
<http://www-ipst.u-strasbg.fr/cours/thermodynamique/>
- [16] Christophe Haouy
www.ac-nancy-metz.fr/enseign/Physique/PHYS/Bts-Main/thermo1.htm
- [17] Jean-Philippe Quadri
<http://pcsi-unautreregard.over-blog.com/article-28988768.html>
- [18] Alexandre Watzky
<http://www.univ-paris12.fr/www/labos/lmp/watzky/C/ThF/>
- [19] Olivier Bonnefoy
<http://www.emse.fr/~bonnefoy/Public/Thermo-EMSE.pdf>