

FACULTÉ DES SCIENCES OUJDA

---

*Université Mohamed I<sup>er</sup>*

*M. HAMAL*

# Thermodynamique

*MIP*

*2024-2025*

# Table des matières

## CHAPITRE 0

### Elément de Mathématique

- I- Dérivée d'une fonction à une variable
- II- Dérivée d'une fonction à deux variables
- III- DIFFÉRENTIELLES
- IV- Différentielle d'une fonction à deux variables

## CHAPITRE 1

### Introduction à la thermodynamique

- I- Introduction
- II- Langage thermodynamique
- III- Pression
- IV- Relation entre variables thermodynamiques
- V- Principe zéro de la thermodynamique

## CHAPITRE 2

### Théorie cinétique des gaz

- I- Introduction
- II- Le gaz réel
- III- Théorie cinétique des gaz
- IV- Equation d'état d'un gaz parfait

## CHAPITRE 3

### Transformation thermodynamique

- I- Transformation thermodynamique
- II- Energie interne
- III- Chaleur
- IV- Travail
- V- Les quatre transformations de base
- VI- Premier Principe
- VII- Représentation de Clapeyron
- VIII- Chaleurs molaires
- IX- Application aux transformations des gaz parfaits

## CHAPITRE 4

### Calorimétrie

- I- Introduction
- II- La fonction enthalpie
- III- Calorimètre
- IV- Principe de fonctionnement
- V- Calibration d'un calorimètre
- VI- Capacité thermique d'un liquide
- VII- Capacité thermique d'un solide

## CHAPITRE 5

### Deuxième principe de la thermodynamique

- I- Introduction
- II- Asymétrie travail chaleur
- III- Entropie (définition thermodynamique)
- IV- Second principe de la thermodynamique
- V- Enoncés historiques du second principe
- VI- Identité thermodynamique

## CHAPITRE 6

### Machines thermiques

- I- Introduction
- II- Définitions
- III- Inégalité de Clausius)
- IV- Machines dithermes cyclique
- V- Moteur thermique dithermes
- VI- Réfrigérateur (frigopompe) et pompe à chaleur (frigopompe)

# Chapitre 0

---

## Éléments de mathématiques

---

### I- Dérivée d'une fonction à une variable

#### a) Définition

Soit  $f$  une fonction réelle définie sur un intervalle ouvert  $I$  contenant  $x_0$ . On dit que  $f$  est dérivable en  $x_0$  si le rapport  $\frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0}$  admet une limite finie lorsque  $x$  tend vers  $x_0$ . Cette limite est notée  $f'(x_0)$  et appelée dérivé de  $f$  en  $x_0$ .

#### b) Exemple

Calculons, la dérivée de la fonction  $f(x) = \sqrt{x}$  au point  $x_0 = 3$  :

$$\begin{aligned}\frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0} &= \frac{\sqrt{x} - \sqrt{3}}{x - 3} = \frac{\sqrt{x} - \sqrt{3}}{x - 3} \times \frac{\sqrt{x} + \sqrt{3}}{\sqrt{x} + \sqrt{3}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{x} + \sqrt{3}}\end{aligned}$$

$$\text{Ainsi } f'(3) = \lim_{x \rightarrow 3} \frac{1}{\sqrt{x} + \sqrt{3}} = \frac{1}{2\sqrt{3}}$$

### II- Dérivée d'une fonction à deux variables

#### a) Définition

Soit  $f$  une fonction de deux variables définie sur une partie  $A$  de  $\mathbb{R}^2$  contenant le point  $(x_0, y_0)$ . On appelle dérivée partielle de  $f$ , par rapport à la variable  $x$  au point  $(x_0, y_0)$ , le nombre s'il existe :

$$f'_x(x_0, y_0) = \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0) = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x, y_0) - f(x_0, y_0)}{x - x_0}$$

la dérivée partielle par rapport à  $x$ , au point  $(x_0, y_0)$ , n'est rien que la dérivée au point  $x_0$ , de la fonction  $g(x)$  de la seule variable  $x$  définie par  $g(x) = f(x, y_0)$ .

Similairement, la dérivée partielle de  $f$ , par rapport à la variable  $y$  au point  $(x_0, y_0)$ , le nombre s'il existe :

$$f'_y(x_0, y_0) = \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0) = \lim_{y \rightarrow y_0} \frac{f(x_0, y) - f(x_0, y_0)}{y - y_0}$$

la dérivée partielle par rapport à  $x$ , au point  $(x_0, y_0)$ , n'est autre que la dérivée au point  $y_0$ , de la fonction  $h(y)$  de la seule variable  $y$  définie par  $h(y) = f(x_0, y)$ .

#### b) Exemple

Calculons les dérivées partielles par rapport à  $x$  et  $y$  de la fonction  $f(x, y) = 2xy + x + y^2$  au point  $(1, 3)$ .

$$f'_x = \frac{\partial f}{\partial x} = 2y + 1$$

$$f'_y = \frac{\partial f}{\partial y} = 2x + 2y$$

Au point (1,3) on a alors :

$$f'_x(1,3) = \frac{\partial f}{\partial x}(1,3) = 7$$

$$f'_y(1,3) = \frac{\partial f}{\partial y}(1,3) = 8$$

### c) Dérivée partielle du second ordre

Les dérivées partielles secondes de la fonction  $f$  par rapport à  $x$  et  $y$  sont obtenues à partir de ces dérivées première par :

$$(f'_x)'_x = f''_{xx} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

$$(f'_y)'_y = f''_{yy} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$$

$$(f'_x)'_y = f''_{xy} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$(f'_y)'_x = f''_{yx} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

Dans le cas de la fonction  $f(x, y) = 2xy + x + y^2$  on a

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 0, \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 2, \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 2 \text{ et } \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 2$$

Sur cet exemple nous avons  $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ .

## III- DIFFÉRENTIELLES

### III-1- Différentielle d'une fonction à deux variables

#### a) Définition

Soit une fonction  $f$  de deux variables  $x$  et  $y$ , on appelle différentielle de  $f$  la quantité:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y=cte} dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x=cte} dy$$

$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y=cte}$  et  $\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x=cte}$  sont respectivement les dérivées partielles de  $f$  par rapport à  $x$  et  $y$ , en considérant pour chaque dérivation l'autre variable comme constante.

#### b) Exemple

La différentielle  $df$  de la fonction à deux variables  $f(x, y) = 2xy + x + y^2$

Nous avons trouver précédemment que

$$f'_x = \frac{\partial f}{\partial x} = 2y + 1$$

$$f'_y = \frac{\partial f}{\partial y} = 2x + 2y$$

Alors la différentielle  $df$  est :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = (2y + 1) dx + (2x + 2y) dy$$

## II-2 Forme différentielle et différentielle totale exacte

### a) Forme différentielle

On appelle forme différentielle à deux variables  $x$  et  $y$ , une expression de la forme

$$\delta\Omega = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

Les deux fonctions  $A(x, y)$  et  $B(x, y)$  ne sont pas nécessairement les dérivées partielles d'une même fonction.

### b) Exemple

Le travail élémentaire  $\delta W$  d'une force exercée sur une particule en mouvement dans le plan ( $xOy$ ), on a :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = F_x dx + F_y dy$$

Généralement  $F_x$  et  $F_y$  ne dérivent pas du même potentiel  $V(x, y)$

### b) Différentielle totale exacte

La forme différentielle  $\delta\Omega$  est dite différentielle totale exacte si il existe une fonction  $f$  dont la différentielle est

$$df = \delta\Omega = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

Les deux fonctions  $A(x, y)$  et  $B(x, y)$  sont nécessairement les dérivées partielles de la même fonction.  $f$  et on a :

$$A(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \text{ et } B(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

### c) Critère de Schwartz

Pour savoir si une forme différentielle  $\delta\Omega = A(x, y)dx + B(x, y)dy$  est une différentielle totale exacte, il suffit de vérifier le **critère de Schwartz** qui repose sur l'égalité des dérivées croisées de  $f$ . En effet on a :

$$A(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \text{ et } B(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

Et alors

$$\left[\frac{dA(x, y)}{dy}\right]_x = \left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \text{ et } \left[\frac{dB(x, y)}{dx}\right]_y = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

Ainsi

$$\left[\frac{\partial A(x, y)}{\partial y}\right]_x = \left[\frac{\partial B(x, y)}{\partial x}\right]_y$$

La fonction  $f(x, y)$  est une **fonction d'état** sa différentielle et notée  $df$ .

### d) Exemple

Considérons la forme différentielle  $\delta\Omega = 2ydx - xdy$

Nous avons  $[\frac{\partial A(x, y)}{\partial y}]_x = \frac{\partial}{\partial y}(2y) = 2$  et  $[\frac{\partial B(x, y)}{\partial x}]_y = \frac{\partial}{\partial x}(-x) = -1$ , la forme différentielle  $\delta\Omega = 2ydx - xdy$  ne satisfait pas le critère de Schwartz et donc cette forme différentielle n'est pas totale exacte.

Soit maintenant la forme différentielle  $\delta\Omega = xy^2dx + x^2ydy$  :

$[\frac{\partial A(x, y)}{\partial y}]_x = \frac{\partial}{\partial y}(xy^2) = 2xy$  et  $[\frac{\partial B(x, y)}{\partial x}]_y = \frac{\partial}{\partial x}(x^2y) = 2xy$ , la forme différentielle

$\delta\Omega = xy^2dx + x^2ydy$  est totale exacte, il existe alors une fonction  $f(x, y)$  tel que :

$$df(x, y) = \delta\Omega = xy^2dx + x^2ydy$$

Par intégration nous avons  $f(x, y) = \frac{1}{2}x^2y^2 + cte$ .

# Chapitre 1

## Introduction à la thermodynamique

### I- Introduction

La thermodynamique est la science qui étudie et décrit le comportement de la matière ou des systèmes, en fonction des notions de **température**  $T$ , d'**énergie** (chaleur  $Q$ , travail  $W$ ...) et d'**entropie**  $S$ .

Elle fournit ainsi une description **macroscopique** des propriétés de la matière en mettant en évidence des **relations** qui permettent de calculer les **échanges d'énergie** mis en jeu dans chaque processus qui provoque une modification de la matière.

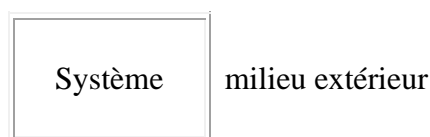
Des le début du XX<sup>e</sup> siècle la Thermodynamique est devenue la théorie qui offre les approches les plus générales pour étudier et interpréter des phénomènes physiques observables à notre échelle. Et de nos jours la Thermodynamique a des implications multiples dans de nombreux domaines :

- Calcule de rendement de moteurs thermiques : Pour faire tourner les roues d'automobiles et les hélices d'avions, grâce à la thermodynamique on connaît la quantité de carburant nécessaire pour accomplir un voyage.
- Dans les réfrigérateur : en actionnant un moteur, électriquement ou avec du gaz butane, on parvient à refroidir des boissons ou à conserver des aliments et la encore une application directe de la Thermodynamique...
- Les accumulateurs et les piles : Grâce à la Thermodynamique il a été possible de calculer la force électromotrice des piles qu'on envisage construire...
- ...

### II- Langage de la Thermodynamique

#### II-1 Notion de système

Un **système** est un ensemble d'objets ou de substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**. L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'**univers**.



*Fig. 1.1 : Délimitation du système*

La limite entre le système et le milieu extérieur est formée de **parois**. Au cours de l'étude, le système est susceptible d'échanger, avec son environnement des quantités de matière, de chaleur ou de travail qui vont transformer son état : Selon la nature de la paroi on distingue quatre types de systèmes :

1. Un système **isolé** : contenu dans des parois **imperméables à tous flux** : **aucun échange** possible. exemple. : l'univers
2. Un système **ouvert** : échange à la fois de la **matière** et d'**énergie**. exemple : une cellule vivante
3. Un système **fermé** : contenue dans des parois imperméable à la matière : il y'aura donc **pas**

d'échange de matière mais l'échange d'énergie sera possible avec le milieu extérieur.  
Exemple : un réacteur clos

4. Une paroi **adiabatique** : **imperméable à la chaleur**.

Système	Echange de matière	Echange d'Energie
isolé	Non	Non
ouvert	Oui	Oui
fermé	Non	Oui
adiabatique	Oui	Oui, avec (Q=0)

Tableau 1.1 : Echange de masse et d'énergie entre le système et le milieu extérieur

## II-2 Convention de signes

Tout ce que **reçoit** le système est compté **positivement** ( $>0$ )  
Tout ce que **fournit** le système est compté **négativement** ( $<0$ ).

## II-3 Etat de système

L'état d'un système est défini à un instant donné ; on peut imaginer que cet état puisse être fixé par une photographie instantanée. On le décrit **macroscopiquement** au moyen de grandeur physiques telles que : **T, P, V, n** quantité de matière...ces grandeurs sont des **variables d'état** et sont classées en deux catégories :

1. **Grandeurs extensives** : Une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière, elle est définie pour l'ensemble du système.  
**Exemple** : V, masse, quantité de matière, charge électrique...
2. **Grandeur intensive** : Une grandeur intensive est définie en chaque point et est indépendante de la quantité de matière. Elle est définie en chaque point du système.  
**Exemple** : T, P...

## II-4 Système en équilibre Thermodynamique

Un système est en équilibre Thermodynamique s'il vérifie les deux conditions suivantes :

a) Les variables thermodynamique qui décrivent le système sont indépendantes du temps :  
en particulier :

- **Equilibre thermique** ( $T = cte.$ )
- **Equilibre mécanique** ( $P = cte.$ )
- **Equilibre chimique** ( $\eta = cte.$ )

b) Le système est **homogène**

## II-5 Equation d'état

L'équation d'état d'un système est une fonction reliant ces diverses grandeurs thermodynamiques entre elles

**Exemple : (équation d'état d'un gaz parfait)**

Le gaz parfait n'existe pas. Il s'agit d'un modèle théorique idéal qui suppose notamment que les **molécules sont sans interactions** les unes avec les autres. L'équation d'état d'un gaz parfait s'exprime de la façon suivante :

$$PV = nRT$$

Avec :  $R$  : constante des gaz parfaits  $= 8.314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 $P$  : pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa)  
 $V$  : volume du système en mètre cube ( $\text{m}^3$ )  
 $T$  : température du système en Kelvin (K)  
 $n$  : nombre de moles de gaz du système en moles (mol).



### III- Pression

Par définition la pression est **la force par unité de surface** avec la force normale à cette surface, elle est due aux **chocs des particules** sur la surface :

$$P = \frac{F_{\perp}}{S}$$

L'unité de pression S.I (Système international) est le **Pascal** :  $Pa = N / m^2$

**Exemple :-** La pression atmosphérique est la pression moyenne de l'air à la surface de la terre elle vaut :

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1.031528 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$$

- Au Centre du Soleil :  $P = 10^7 \text{ GPa}$  , Etoile de neutrons :  $P = 10^{30} \text{ Pa}$
- Vide intergalactique  $P = 10^{-30} \text{ Pa}$  . Meilleur vide au laboratoire  $P = 10^{-16} \text{ Pa}$

### IV-1 Pression dans un fluide à l'équilibre

Isolons par la pensée une tranche du fluide de masse volumique  $\rho$  , de surface de base placée  $S$  dans le champ de pesanteur terrestre entre les altitudes  $z$  et  $z+dz$ .

Cette tranche est en équilibre sous l'action :

- de son poids :

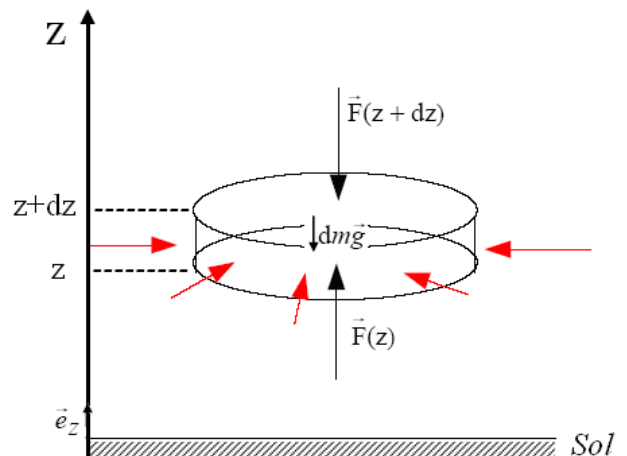
$$dm\vec{g} = \rho S dz \vec{g} = -\rho S dz g \vec{e}_z$$

- des forces de pressions :

$$\vec{F}(z) = P(z) \cdot S \cdot \vec{e}_z ;$$

$$\vec{F}(z + dz) = -P(z + dz) \cdot S \cdot \vec{e}_z$$

- Les forces de pressions latérales s'annulent entre eux



On a donc :

$$\vec{F}(z) + \vec{F}(z + dz) + dm\vec{g} = \vec{0}$$

Et ainsi en projetant les forces sur la verticale  $Z$  :

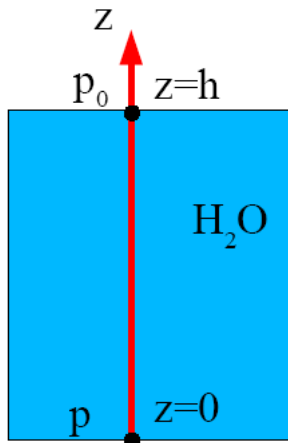
$$P(z) \cdot S - P(z + dz) \cdot S - g\rho S \cdot dz = 0$$

Et alors

$$dp = P(z + dz) - P(z) = -g\rho dz$$

**Exemple :**

Pression au fond des océans



Nous avons :

$$dP = -\rho g dz \text{ alors } \int_P^{P_0} dp = \int_0^h -\rho g dz \longrightarrow P_0 - P = -\rho g h$$

$$\text{Et alors } P = P_0 + \rho g h$$

Application numérique :

$$\rho_{H_2O} = 1 \text{ g cm}^{-3} = 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$$

$$g \approx 10 \text{ m s}^{-2}$$

$$P_0 = P_{atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$$

Pour une profondeur h de 20m  $P = 10^5 + 10^3 \cdot 10 \cdot 20 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

## V- Relation entre variables thermodynamiques

- Les variables thermodynamiques peuvent être associées par couple (**Intensive, Extensive**)
- Le **produit** de ces couples est une **énergie** :

Par exemple:

- **P,V : énergie mécanique (Travail)**
- **T,S (entropie) : énergie thermique (Chaleur)**
- **$\eta$  (potentiel chimique), n : énergie chimique**

On peut ainsi **décomposer** le milieu extérieur au système en un ensemble de <<**réservoirs**>>.

Chaque réservoir est caractérisé par :

- Une grandeur intensive (la réserve) qui cherche à **s'égaliser**
- Une grandeur extensive qui **peut-être échangée** avec le système si ses parois le permettent

Le produit des deux grandeurs constitue l'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur.

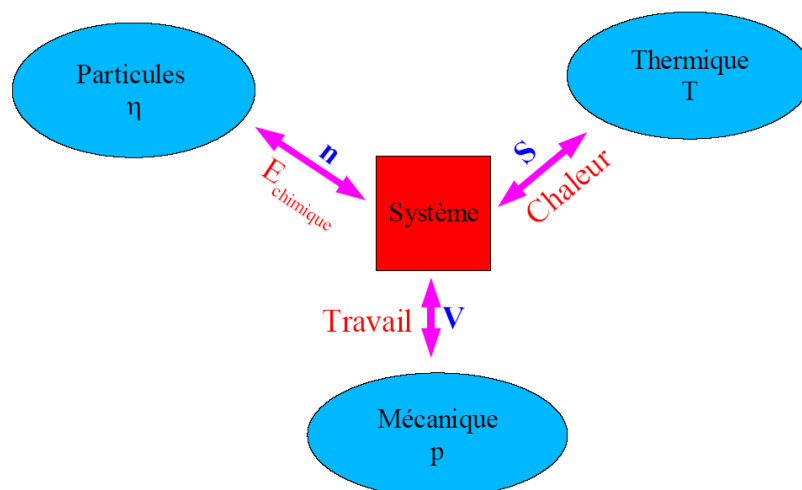
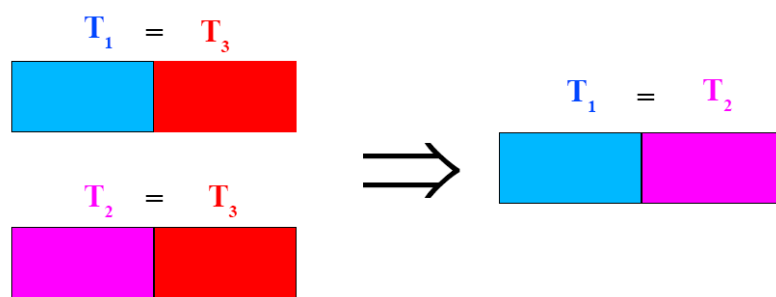


Fig. 1-2 : Echanges Système Réservoirs

## VI- Principe zéro de la thermodynamique

**Si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième système, ils sont aussi en équilibre entre eux.**



# Chapitre 2

## Théorie cinétique des gaz

### I- Gaz parfait

Nous avons vu au chapitre précédent qu'un gaz parfait est un gaz idéal (n'existe pas) sans interaction entre ces particules. Les gaz ; à faible pression  $P$  et de température élevée  $T$  tendent vers le même comportement : celui d'un gaz parfait ainsi à  $P$  et  $T$  normales, la plupart des gaz peuvent être considérés comme parfait.

#### I-1 Loi empirique pour des systèmes fermés de gaz parfait

Pour des systèmes fermés il a été établi empiriquement (expérimentalement) que :

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. $P.V = cte$ au cours d'une transformation <b>isotherme</b> ( $T=cte.$ )       | <b>Loi de Boyle-Mariotte</b> |
| 2. $\frac{V}{T} = cte$ au cours d'une transformation <b>isobare</b> ( $P=cte$ )  | <b>Loi de Gay-Lussac</b>     |
| 3. $\frac{P}{T} = cte$ au cours d'une transformation <b>isochore</b> ( $V=cte$ ) | <b>Loi de Charles</b>        |

#### I-2 Équation d'état d'un gaz parfait

Reprenons l'équation d'état d'un gaz parfait,  $P.V = n.R.T$ ,

Dans les **conditions normales** de pression et de température ( $P=1.01325 \text{ bar}$ ,  $T=273.15\text{K}$ ) une mole d'un gaz parfait  $n=1$  occupe le volume molaire :

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 8.314 \times 273.15}{101325} = 0.0224 \text{ m}^3 = 22.4 \text{ l}$$

### II- Le gaz réel

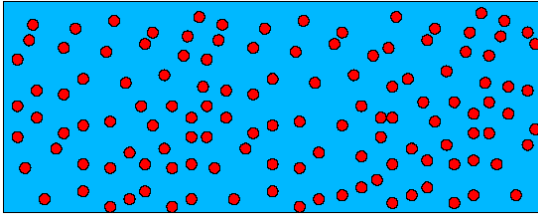
#### II-1 Equation d'état de Van der Waals

Pour trouver une loi permettant de décrire le comportement complexe des gaz réels en fonction de la température, on doit tenir compte des **deux hypothèses** supplémentaires :

**Hypothèse 1** : Seul le volume **librement accessible** est considéré. Le volume des particules est **soustrait** du volume total.



Prix Nobel 1910



$$V_{\text{réel}} = V_{\text{conteneur}} - Nb'$$

$$V_{\text{réel}} = V_{\text{conteneur}} - nb$$

$$nb = Nb' = \Sigma \text{ (volume des particules)}$$

b est appelée constante de **covolume**

**Hypothèse 2 : la cohésion** du gaz est assurée par les **interactions** prédominantes entre les particules. Cette attraction a pour effet de diminuer la pression aux voisinages des parois, la pression d'un gaz réel est donc **inférieure** à celle d'un gaz parfait.

L'interaction entre particules est par paires. Ainsi dans un gaz de N particules nous avons :

$$C_N^2 = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \frac{N(N-1)}{2} \text{ Paires. Et si N est très grand on peut considérer l'}$$

approximation  $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{1}{2} N^2$ . Et comme en thermodynamique on préfère parler de

concentration de particules N/V ou encore mieux n/V. L'interaction entre particules donne lieu à une **pression de cohésion** proportionnelle à  $\frac{n^2}{V^2}$ . Et alors

$$P_{\text{vdW}} = P_{\text{parfait}} - a \frac{n^2}{V^2} \longrightarrow P_{\text{parfait}} = P_{\text{vdW}} + a \frac{n^2}{V^2}$$

L'idée de van der Waals consiste à :

a) Remplacer V (conteneur) par le volume réel du gaz:  $V_{\text{réel}} = V - nb$

b) Remplacer  $P_{\text{parfait}}$  :  $P_{\text{parfait}} = P_{\text{vdW}} + a \frac{n^2}{V^2}$

d'où l'équation d'état de van der Waals :

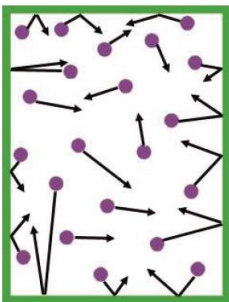
$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

b étant la constante de **covolume** et a la constante de **pression interne**, ces deux paramètres ne dépendent que de la nature du gaz.

### III- Théorie cinétique des gaz

#### III-1 Modèle du gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz idéal possédant les deux propriétés suivantes :

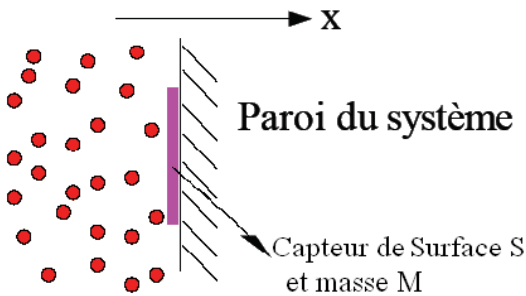


1. Les atomes ou les molécules du gaz sont assimilées à des masses ponctuelles, c'est-à-dire que l'on néglige leur volume propre devant le volume occupé par le gaz.
2. La distance moyenne entre les molécules est suffisamment importante pour que les interactions moléculaires (**autres que les chocs**) soient négligeables

Le modèle du gaz parfait est un bon modèle pour les gaz dilués

### III-2 Calcul de la pression

Dans le cas du gaz parfait la pression a pour origine physique le résultat des très nombreux chocs des molécules sur les parois



Les chocs sur le capteur lui transmettent une vitesse  $\vec{V}$

Pendant un temps  $\Delta t$  les chocs sur la paroi induisent une variation de sa quantité de mouvement  $\Delta(M\vec{V})$

La force agissant sur la paroi est donc  $\vec{F} = \frac{\Delta(M\vec{V})}{\Delta t}$

$$P = \frac{F}{S} \text{ avec } \vec{F} = \frac{\Delta(M\vec{V})}{\Delta t} \text{ et donc } P = \frac{\Delta(MV)}{S\Delta t}$$

Si on suppose le résultat est du au choc **d'une seule particules**

La conservation de la quantité de mouvement permet d'écrire :

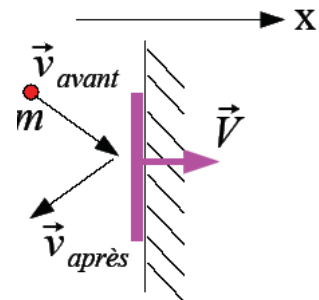
$$m\vec{v}_{\text{avant}} + M\vec{V}_{\text{avant}} = m\vec{v}_{\text{après}} + M\vec{V}_{\text{après}}$$

Le choc étant élastique  $\rightarrow \|\vec{v}\| = \text{cte}$

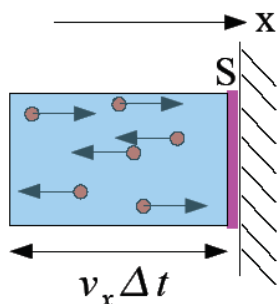
Et par projection sur l'axe x on obtient :

$$m\vec{v}_x + M\vec{V}_{\text{avant}} = -m\vec{v}_x + M\vec{V}_{\text{après}}$$

$$\rightarrow \Delta(M\vec{V}) = M\vec{V}_{\text{après}} - M\vec{V}_{\text{avant}} = 2m\vec{v}_x$$



Si on considère uniquement la composante x de la vitesse. Les particules responsables d'un choc avec le capteur en un temps  $\Delta t$  sont ceux contenues dans un volume. Mais seulement une particule sur deux se dirige vers le capteur :



Or le nombre de particules par unité de volume qui se déplacent dans le bon sens pour produire une collision est

$$\delta n = \frac{1}{2} \frac{N}{V}$$

Le nombre de particules responsables d'un choc avec le capteur en un temps  $\Delta t$  est donc :

$$\delta n S v_x \Delta t = \frac{1}{2} \frac{N}{V} S v_x \Delta t$$

Compte tenu de la quantité de mouvement communiqué au capteur par une seule particule, la quantité de mouvement transmise au capteur par le gaz en un temps  $\Delta t$  est :

$$\Delta(MV) = 2m v_x \cdot \frac{1}{2} \frac{N}{V} S v_x \Delta t = \frac{N}{V} m S \Delta t v_x^2 \text{ alors } \Delta(MV) = \frac{N}{V} m S \Delta t \langle v_x^2 \rangle$$

Le gaz est homogène et isotrope : les trois directions de l'espace sont équivalentes

Alors  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2$  et donc  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \rightarrow \Delta(MV) = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m S \Delta t \langle v^2 \rangle$

On remplaçant dans l'expression de la pression on obtient :

$$P = \frac{\Delta(MV)}{S\Delta t} = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle$$

La pression qui est bien une variable thermodynamique macroscopique est reliée à une variable microscopique  $\langle v^2 \rangle$

### III-2 Température et énergie

Soit un gaz idéal contenu dans un cylindre à parois adiabatiques. Le mouvement des particules donne lieu à une pression  $P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle$ . Si on laisse une paroi mobile, elle se déplacera par l'action de la pression P. On produit alors un travail W.

Le travail W est une forme d'énergie ainsi le gaz possède une **énergie interne**. L'expérience montre que le travail W augmente avec la température T et de même pour son énergie interne. Ainsi l'énergie cinétique moyenne des particules est proportionnelle à la température absolue T. Le théorème de l'équipartition des l'énergie précise cette conclusion :

#### Enoncé du théorème de l'équipartition de l'énergie

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule pour un degré de liberté est :

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

T étant la température en Kelvin et **k** la **constante de Boltzmann**  $k = 1.38.10^{-23} \text{ J / K}$ . Et comme pour la pression la température qui est une variable d'état macroscopique a une origine microscopique.

### IV- Equation d'état d'un gaz parfait

Nous partons de l'expression de la pression  $P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle$ ,

avec  $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$ . Quelque soit la géométrie de la molécule nous devons

considérer **trois degré de liberté** et on a du théorème de l'équipartition de l'énergie :

$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$  d'où  $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$  qu'on remplace dans l'expression de la pression pour trouver :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = kT \frac{N}{V}$$

On préfère travailler avec des moles  $n = \frac{N}{N_A}$ . L'expression de la pression devient :

$P = kT \frac{nN_A}{V}$  ce qui permet de retrouver la fameuse équation d'état des gaz parfait :

$$PV = nRT \text{ avec } R = kN_A = 8.314 \text{ J/K.mol}$$

# Chapitre 3

## Transformation thermodynamique

### I- Transformation thermodynamique

Le but de la thermodynamique est d'étudier les **propriétés** des systèmes et **leurs évolutions** en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son **état change** par **gain** ou **perte** de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une **transformation** qui entraîne une variation des variables d'état.



La transformation se fait par une suite **d'états intermédiaires** que, **en général** ne sont pas à l'équilibre thermodynamique.

#### I-1 Nature des transformations

##### a) Transformation quasi-statique

Une transformation **quasi-statique** est une transformation lente composée d'une suite continue **d'états d'équilibre infiniment voisins**, allant de l'état initial à l'état final.

##### Exemple :

Effusion d'un gaz à travers d'un trou minuscule

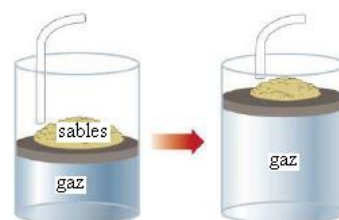


##### b) Transformation réversible ou irréversible

- Une transformation **réversible** est une transformation pour laquelle le système étudié est à tout moment en équilibre avec le milieu extérieur. Une modification infiniment petite des conditions extérieures permet que la transformation puisse changer de sens.

##### Exemple :

On modifiant la masse du sable on peut contrôler les sens de la transformation (compression ou dilatation du gaz)



- Une transformation **irréversible** se traduit par une **brusque** rupture d'un état d'équilibre initial. Il est alors impossible de définir la température  $T$  et la pression  $P$  du système à tout moment. On



ne connaît précisément que leurs valeurs dans les états initial (avant la rupture de l'équilibre) et final (dans le nouvel état d'équilibre).

## II- Energie interne

Chaque système a un **certain contenu en énergie** sous diverses formes, telles :

- **l'énergie mécanique** (cinétique ou potentielle)
- **l'énergie chimique** dégagée sous forme de chaleur lors des réactions chimiques
- **l'énergie nucléaire** ( $E = mc^2$ ) résultant d'une variation de la masse du noyau

Dans la pratique, les énergies nucléaire et chimique n'interviennent pas, car la masse du système ne varie pas dans les transformations courantes.

### II-1 Energie interne

L'énergie interne d'un système notée souvent **U** est la somme de **l'énergie cinétique et potentiel** de toutes ces particules.

En effet chaque système (solide, liquide ou gaz) est une collection d'objets tels des atomes, molécules... Ces particules sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire) : **vibrations dans les solides** ou **agitation thermique dans les liquides ou gaz**. A ces **mouvements microscopiques** des molécules est associée de l'énergie cinétique  $E_c$ .

De plus, entre ces atomes ou molécules peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) auxquelles on associe une énergie potentielle  $E_p$ .

Il est très difficile (voir impossible) de mesurer l'énergie interne d'un système d'intérêt pratique mais il est possible de mesurer les **variations de son énergie interne**.

**Exemple :**

#### a)- Energie interne d'un gaz parfait Monoatomique

Le gaz parfait est caractérisé par l'absence d'interactions entre les molécules (et donc  $E_p = 0$ ), l'énergie interne du gaz parfait n'est rien que son énergie cinétique moyenne :

$$U_{\text{monoatomique}} = \frac{3}{2} Nkt = \frac{3}{2} nRT$$

#### b)- Energie interne d'un gaz parfait diatomique

**3 degrés de libertés translation:**

**2 degrés de libertés rotation:**

A très haute température on considère en plus **2 degrés de libertés de vibration**

$$U_{\text{diatomique}} = \frac{5}{2} Nkt = \frac{5}{2} nRT$$

$$U_{\text{diatomique}} = \frac{7}{2} Nkt = \frac{7}{2} nRT$$

**Remarque :** L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

### II-2 Propriétés de l'énergie interne U

Nous avons vu que l'état d'équilibre du système est déterminé par la valeur de ces variables thermodynamique : P, V, T, n, ... Une variable qui ne dépend que de l'état du système est appelée une **fonction d'état**.

- L'énergie interne **U d'un système est une fonction d'état**, cette affirmation est valable pour tous les systèmes.
  - elle a une valeur **bien définie** connue à une constante près (**non connue dans l'absolu**)
- est une énergie exprimée en joule [J] ou [kcal] (**1 cal = 4.186 J**).

U caractérise le contenu ou niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne U d'un système **peut varier** par suite **d'échanges** d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de **chaleur (Q)** et de **travail (W)**.

### III Chaleur

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie qui est transférée entre un système et son environnement du seul fait de leur **différence de température**. C'est une **quantité algébrique** : positive si elle est reçue par le système, négative si elle est cédée au milieu extérieur.

- à l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme **désordonnée** par agitation moléculaire (par chocs entre les molécules en mouvement)
- elle s'écoule toujours **d'une source chaude vers une source froide**
- la chaleur **n'est pas** une fonction d'état

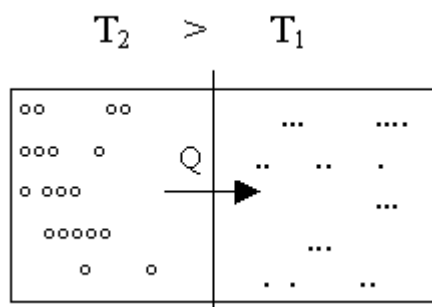


Fig. 3.1 : Transfert de chaleur  $Q$  par l'agitation moléculaire

On distingue entre deux types de chaleurs :

#### 1. Chaleur sensible :

- elle est liée à une **variation de température T** du système par suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement
- elle est proportionnelle à la masse de matière et à la différence de température

Pour une transformation infinitésimale : on peut écrire

$$\delta Q = m c dT = C dT$$

**c** est la **capacité thermique massique** de la substance dont est constitué le corps. C'est en fait la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 kg de cette substance pour élever sa température de 1°C (ou aussi de 1 K). Elle s'exprime en **JK<sup>-1</sup>Kg<sup>-1</sup>**.

**C = m.c**, est par définition, la **capacité thermique** du système. Elle s'exprime en **J.K<sup>-1</sup>**.

Les valeurs de capacités thermiques massiques de quelques substances sont représentées sur le tableau 1.

Substance	C (J.K <sup>-1</sup> Kg <sup>-1</sup> )
Eau	4185
Glacé	2100
Aluminium	890
Fer	460

Tableau 1 : Capacités thermiques massique de quelques substances

### Application :

Quelle quantité de chaleur faut-il fournir à 1 kg d'eau pour élever sa température de 20 °C ? .

Utilisons la relation  $Q = m.c.\Delta T$  . Dans le cas de l'eau,  $m = 1\text{Kg}$  et  $c = 4185\text{J.K}^{-1}\text{Kg}^{-1}$  nous obtenons pour  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$  .  $Q = m.c.\Delta T = 83.7 \cdot 10^3 \text{ J}$  .

### 2. Chaleur latente de changement d'état :

La chaleur latente est la chaleur nécessaire à 1 kg de matière pour changer d'état à **température constante**, elle est définie par :

$$Q = m L$$

**L** est la **chaleur massique** associée à un **changement d'état** elle s'exprime en **J.Kg<sup>-1</sup>**, on distingue entre chaleurs latentes de fusion, de vaporisation, de sublimation etc...

Le tableau 2 nous présente quelques exemples de chaleurs latentes de changement d'état.

Changement d'état	T(°C) lors du changement sous pression de 1 atmo.	L (J.Kg <sup>-1</sup> )
Fusion de la glace	0	$330 \cdot 10^3$
Fusion du plomb	327	$24 \cdot 10^3$
Vaporisation de l'eau	100	$2260 \cdot 10^3$
Vaporisation de l'Alcool	78	$906 \cdot 10^3$

Tableau 1 : Chaleur massique de changement d'état

### Application :

Quelle quantité de chaleur faut-il fournir à 200 g de glace prise à 0°C pour obtenir de l'eau liquide à 0°C ?

Utilisons la relation  $Q = m.L$  . avec,  $m = 0.2\text{Kg}$  et  $L = 330 \cdot 10^3 \text{ J.Kg}^{-1}$  nous obtenons  
 $Q = m.L = 66 \cdot 10^3 \text{ J}$  .

## IV Travail

Comme la chaleur, le travail est une **autre forme** de l'énergie (**énergie mécanique**) :

- à l'échelle microscopique c'est une forme d'énergie liée au mouvement **ordonnée** des particules

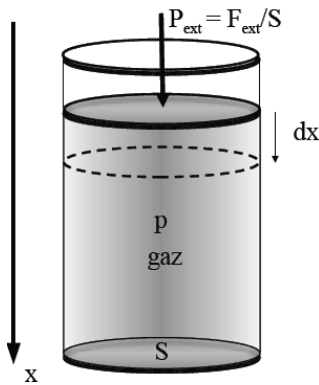
- Le travail **n'est pas** une fonction d'état

On distingue entre travail **volumétrique**, travail **technique** et travail de **frottement**.

### 1. Travail volumétrique :

Le travail volumétrique résulte d'une variation de volume du système **déformable** (non rigide) :

**Exemple** : le déplacement d'un piston



Nous avons

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dx} \text{ or } \vec{F} // \vec{dx} \rightarrow \delta W = F \cdot dx \text{ et comme}$$

$$dV = -S dx \quad (\text{si } dx \text{ croît } dV \text{ décroît}) \text{ alors}$$

$$\delta W = F_{ext} \left( \frac{-dV}{S} \right) = -P_{ext} dV$$

$$\delta W = -P_{ext} \cdot dV$$

Si la transformation est **réversible** on a  $P_{ext} = P \rightarrow \delta W = -PdV$

### 3. Travail technique :

Le travail technique intervient dans les **systèmes ouverts** (Machines à piston, Turbines, fluides en écoulement...), il est défini par la relation suivante

$$\delta W = P \cdot dV$$

### 4. Travail de frottement :

Le travail de frottement est une énergie mécanique dissipée par suite de frottement mécanique ou d'autres processus. Alors, le travail global d'un système fermé est donné par :

$$W_g = W + W_f$$

Où  $W_f$  est le travail de frottement.

## V Les quatre transformations de base

Les transformations réelles, généralement complexes, peuvent être décomposées en une succession de transformations élémentaires, simples voire basiques. Cette décomposition permet d'effectuer des calculs élémentaires de transfert de chaleur, de travail,... Nous avons les quatre transformations de base suivante :

1. **Transformation isobare** : La **pression** du système reste constante lors de la transformation.
2. **Transformation isochore** : Le **volume** du système reste constant lors de la transformation

3. **Transformation isotherme : La température** du système reste constante lors de la transformation
4. **Transformation adiabatique : aucune chaleur** n'est échangée avec l'extérieur

Ces quatre transformations simples sont d'une importance capitale, elles peuvent modéliser n'importe quelle transformation compliquée et donnent une expression simple de W et Q.

## VI Premier principe

Le premier principe traduit le principe de conservation de l'énergie de l'Univers. Si l'énergie totale d'un système varie, c'est qu'il y a transfert d'énergie avec le milieu extérieur sous forme de travail et/ou de chaleur.

### Enoncé du premier principe

" La somme algébrique du travail W et de la chaleur Q échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation  $\Delta U$  de son énergie interne ".

- cette variation est **indépendante** de la nature des transformations, c.à.d du chemin suivi par cette transformation
- cette variation **ne dépend que** de l'état initial 1 et de l'état final 2

Pour une transformation élémentaire on peut écrire alors :

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

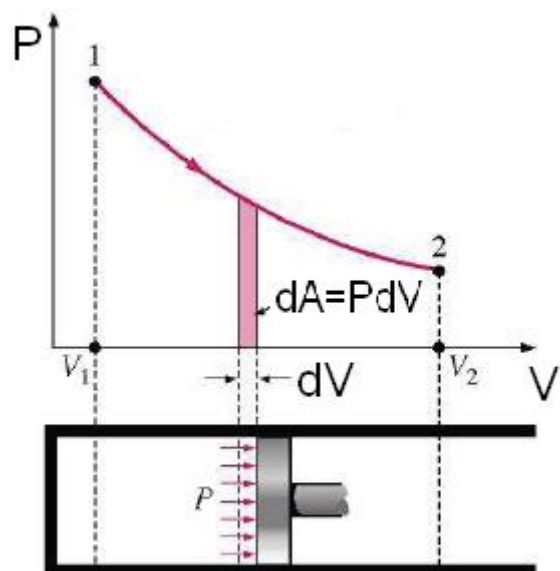
## VII Représentation de Clapeyron

Une transformation quasi statique d'un système peut être représentée dans un diagramme de Clapeyron (Pression P en ordonnée, volume V en abscisse) par une ligne joignant le point représentatif de l'état initial (1) à celui représentant l'état finale (2). Le chemin est orienté pour préciser le sens de la transformation. Chaque point du chemin est représentatif d'un état intermédiaire du système.

### Intérêt :

L'air sous la courbe représente le travail réalisé.

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \delta W = - \int_1^2 P dV$$



## VIII Chaleur molaires

Si le système est composé d'un gaz de masse  $m$  contenant  $n$  moles, on peut écrire, suivant les variables  $(T,V)$ ,  $(T,P)$  ou  $(V,P)$  que l'on choisit comme variables d'état pour décrire l'évolution du système :

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

$$\delta Q = C_P dT + h dP$$

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

$C_V, C_P, l, h, \lambda$  et  $\mu$  Sont appelé les **coefficients calorimétriques** du système étudié.  $C_V, C_P$  sont aussi appelées respectivement capacités thermiques à volume constant et à pression constante et nous avons :

$$C_V = m c_V = n c_{V_m}$$

$$C_P = m c_P = n c_{P_m}$$

$c_{V_m}, c_{P_m}$  : **Chaleurs molaires** exprimées en **J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>**.

- **Cas particuliers : Les quatre transformations de base**

**Transformation Isochore** (V=cte.)

$$W = 0 \quad \text{et} \quad Q = \int C_V dT = m \int c_V dT = n \int C_{V_m} dT$$

**Transformation Isobare** (P=cte.)

$$W = -P(V_2 - V_1) \quad \text{et} \quad Q = \int C_P dT = m \int c_P dT = n \int C_{P_m} dT$$

**Transformation Adiabatique** (Q=0.)

$$Q = 0$$

**Remarques (Phase condensée):**

- Pour une phase condensée, (liquide ou solide), les capacités thermiques sont **quasiment constantes et égales entre elles**:

$$\delta Q = C_P dT = C_V dT = C dT$$

- **La pression interne** d'un liquide **a peu d'influence** sur les caractéristiques du liquide et en particulier on considère que leur énergie interne ne dépend que très peu de la pression.

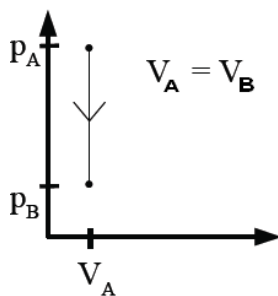
$$\text{Ainsi, } dU = C dT = m c dT = n C dT$$

- **On ne peut pas extrapoler la notion de pression** définie pour les gaz ou les liquides aux solides. Comme les liquides leur énergie interne est considérée comme uniquement **fonction de la température**.

$$\text{Ainsi comme pour les liquides, } dU = C dT = m c dT = n C dT$$

## IX Applications aux Transformations des gaz parfaits

### 1. **Transformation Isochore** (V=cte.)



$$W = 0$$

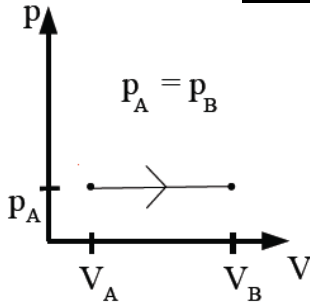
$$\delta Q = C_V dT$$

$$\Delta U = Q_{A \rightarrow B} = \int_A^B C_V dT = C_V (T_B - T_A)$$

$$= nc_V (T_B - T_A)$$

$$= mc_V (T_B - T_A)$$

## 2. Transformation Isobare (P=cte.)



$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P dV = -P_A (V_B - V_A)$$

$$\delta Q = C_P dT \text{ alors } Q = \int_A^B C_P dT = C_P (T_B - T_A)$$

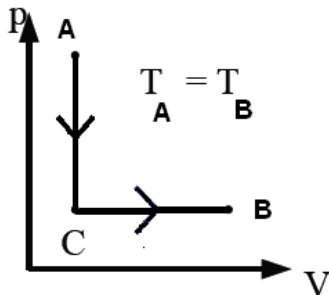
$$= nc_P (T_B - T_A) = mc_P (T_B - T_A)$$

$$dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = C_V (T_B - T_A)$$

$$= nc_V (T_B - T_A) = mc_V (T_B - T_A)$$

### Relation de Robert-Mayer

Considérons la transformation suivante : où A et B sont des états d'équilibre à la même température :  $T_A = T_B$



$$T_A = T_B \Rightarrow U_B - U_A = 0 = (U_B - U_C) + (U_C - U_A)$$

– transformation isochore (A  $\Rightarrow$  C)

$$U_C - U_A = Q_{A \rightarrow C} + W_{A \rightarrow C} = C_V (T_C - T_A) = nc_V (T_C - T_A)$$

– transformation isobare (C  $\Rightarrow$  B)

$$U_B - U_C = Q_{C \rightarrow B} + W_{C \rightarrow B} = C_P (T_B - T_C) - P_B (V_B - V_C) \\ = nc_P (T_B - T_C) - P_B (V_B - V_C)$$

alors

$$nc_P (T_B - T_C) - P_B (V_B - V_C) + nc_V (T_C - T_A) = 0$$

Or pour un gaz parfait  $PV = nRT$  alors

$$-P_B(V_B - V_C) = -nR(T_B - T_C)$$

alors

$$\begin{aligned} nc_p(T_B - T_C) - P_B(V_B - V_C) + nc_v(T_C - T_A) &= 0 \\ = nc_p(T_B - T_C) - nR(T_B - T_C) + nc_v(T_C - T_A) \\ \implies nc_p - nR - nc_v &= 0 \text{ et d'où :} \end{aligned}$$

La relation de **Robert-Mayer**

$$c_p - c_v = R$$

**Remarques :**

- Pour les gaz on a toujours  $c_p > c_v$
- Pour un gaz parfait monoatomique nous avons trouver que  $U = \frac{3}{2}RT$  ainsi  $c_v = \frac{3}{2}R$  On utilisant la relation de Robert-Mayer on peut déterminer  $c_p = \frac{5}{2}R$
- Pour un gaz parfait diatomique nous avons trouver que  $U = \frac{5}{2}RT$  ainsi  $c_v = \frac{5}{2}R$  On utilisant la relation de Robert-Mayer on peut déterminer  $c_p = \frac{7}{2}R$
- On définit le rapport  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ , il vaut respectivement  $\frac{5}{3}$  et  $\frac{7}{5}$  pour un gaz parfait monoatomique et pour un autre diatomique.

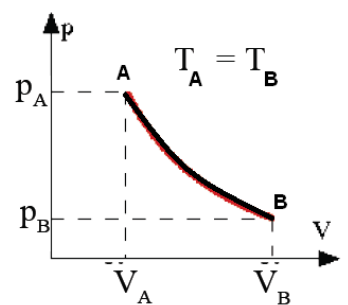
### 3. Transformation Isotherme (T=cte.)

Les transformations isothermes sont représentées par des **Paraboles** au niveau du digramme de Clapeyron ( $P = \frac{Cte}{V}$ ).

$$U_{A \rightarrow B} = 0 \implies W_{A \rightarrow B} = -Q_{A \rightarrow B}$$

alors

$$W_{A \rightarrow B} = -\int_A^B P dV = -\int_A^B \frac{nRT}{V} dV = -nRT [\ln(V)]_A^B$$



pour une transformation isotherme nous avons :

$$W_{A \rightarrow B} = -Q_{A \rightarrow B} = -nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$



#### 4. Transformation Adiabatique (Q=0.)

$$Q = 0 \implies dU = \delta W \text{ ou } dU - \delta W = 0$$

or  $dU = nc_V dT$  et  $\delta W = -PdV$  alors

$$nc_V dT + PdV = 0 \quad (a)$$

Différentions l'équation d'état d'un gaz parfait

$$PV = nRT$$

$$PdV + VdP = nRdT \quad (b)$$

Éliminons maintenant dT entre (a) et (b) et en utilisant la relation de Robert-Mayer on obtient :

$$c_P PdV + c_V VdP = 0$$

$$\Rightarrow c_P \frac{dV}{V} + c_V \frac{dP}{P} = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

Par intégrations

$$\gamma \ln V + \ln P = Cte \implies \ln V^\gamma + \ln P = Cte$$

D'où

$$PV^\gamma = Cte$$

Calculons le travail adiabatique :

$$W = -\int_A^B PdV = \int_A^B KV^{-\gamma} dV = \frac{-K}{1-\gamma} [V^{1-\gamma}]_A^B$$
$$= \frac{K}{\gamma-1} [V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}] = \frac{1}{\gamma-1} [P_B V_B - P_A V_A]$$

Et donc

$$W_{A \rightarrow B} = \frac{1}{\gamma-1} [P_B V_B - P_A V_A] = \frac{nR}{\gamma-1} [T_B - T_A]$$

**Remarque :**

Pour un gaz parfait on a :  $U_{A \rightarrow B} = nc_V (T_B - T_A)$  on déduit que  $c_V = \frac{R}{\gamma-1}$   
une chose qu'on peut aussi établir directement de la relation de Robert-Mayer.

# Chapitre 5

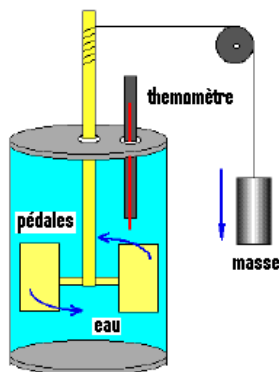
## Deuxième principe de la thermodynamique

### I- Introduction

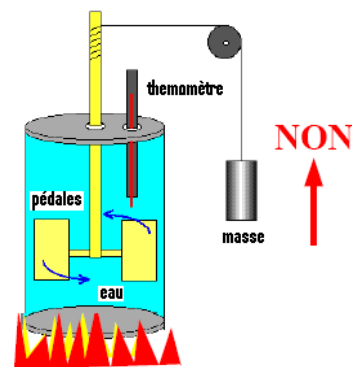
Le premier principe constitue une généralisation du concept de conservation de l'énergie, déjà abordé en mécanique. Cependant le premier principe ne permet pas de distinguer les évolutions **réversible et irréversibles**. C'est le deuxième principe de la thermodynamique qui va permettre cette distinction et qui va **décrire l'évolution des systèmes thermodynamique**.

### II- Asymétrie travail chaleur

**Constat expérimental :** Considérons les deux expériences suivantes



Le travail du poids permet de générer de la chaleur



L'apport de la chaleur ne permet pas de générer du travail

**Conclusion :** Le premier principe ne suffit pas à expliquer les évolutions naturelles. Nous avons besoins :

- 1- d'une variable thermodynamique pour exprimer le <<désordre>> : **l'entropie**
- 2- d'un principe pour exprimer cette **asymétrie** : **deuxième principe**

### III- Entropie (définition thermodynamique)

Un système à température  $T$  reçoit la quantité de chaleur  $\delta Q$  au cours d'une transformation infinitésimale. La variation d'entropie est donnée par :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Remarque : 1-  $dS$  peut être vu comme **l'apport de désordre** au système.

2- Le premier principe peut s'écrire  $dU = TdS - PdV$

## IV- Second principe de la thermodynamique

### a) Enoncé moderne du second principe de la thermodynamique

*Soit un système fermé. Il existe une fonction d'état, appelée entropie, notée traditionnellement  $S$ , extensive, telle que, lors d'une transformation infinitésimale :*

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créée} \quad \text{où}$$

- $\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{imp}}$  est l'entropie échangée par le système, reliée à  $\delta Q$  la chaleur élémentaire échangée lors de la transformation infinitésimale et à la température  $T_{imp}$  de la source avec laquelle se fait le transfert thermique.
- $\delta S_{créée} \geq 0$  ( $\delta S_{créée} > 0$  si la transformation infinitésimale est irréversible  $\delta S_{créée} = 0$  si elle est réversible)

$S$  est une **variable d'état extensive** associée à la **température  $T$**

$S$  est une mesure de **désordre**

L'entropie a l'unité de la constante de Boltzmann  **$J.K^{-1}$**

### b) Transformation isentropique

Une transformation infinitésimale d'un système thermodynamique est isentropique si :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créée} = 0. \text{ Cette condition est vérifiée si :}$$

- $\delta S_{créée} = 0$ , la transformation est **réversible**
- $\delta S_{ech} = 0$ , la transformation est **adiabatique**.

### c) Entropie d'un système isolé

Pour un système isolé  $\delta S_{ech} = 0$ , lors d'une transformation l'entropie d'un tel système ne peut qu'augmenter.

Exemple : L'Univers étant un système isolé sans milieu extérieure, l'entropie de l'Univers ne peut qu'augmenter.

## V- Enoncés historiques du deuxième principe

### a) Enoncé de Clausius

***La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid vers un corps chaud***

Démonstration :

Considérons deux systèmes dits « chaud » et « froid » de températures respectives  $T_c$  et  $T_f$  telles que  $T_c > T_f$ . Ces deux systèmes sont mis en contact et échangent de l'énergie par transfert thermique.

L'ensemble des deux systèmes constitue un système isolé pour lequel :

$$dU = dU_c + dU_f = 0$$

$$dS = dS_c + dS_f \geq 0$$

Aucun échange d'énergie sous forme de travail et donc :

$$dU_c = \delta Q_c = T_c \cdot dS_c$$

$$dU_f = \delta Q_f = T_f \cdot dS_f$$

$$\text{On déduit : } dS = dS_c + dS_f = \frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} = \frac{dU_c}{T_c} + \frac{dU_f}{T_f} = dU_f \cdot \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) \geq 0$$

Donc  $dU_f = \delta Q_f \geq 0$ , le corps froid reçoit effectivement de l'énergie.

## b) Enoncé de Thomson

**Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et céder de la chaleur**

Démonstration :

Supposons un système  $\Gamma$  qui échange, lors d'un cycle, un travail  $W$  et une chaleur  $Q$  avec une source de chaleur  $S_c$ , à la température  $T$ .

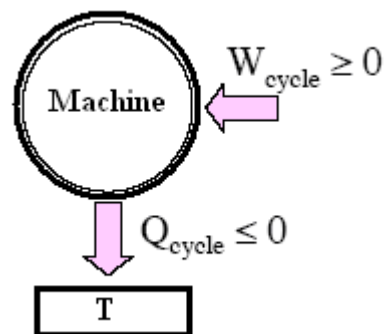
Pour un cycle le premier principe impose :

$$Q + W = 0$$

Quand au second principe il s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{Q}{T} + S_{\text{créée}} = 0, \text{ avec } S_{\text{créée}} \geq 0 \text{ Soit : } Q \leq 0 \longrightarrow W \geq 0.$$

**Rq :** Une **machine Monotherme** ne peut pas produire du travail



## Enoncé de Carnot

**Le rendement d'un moteur à cycle ditherme es nécessairement inférieur à**

$$\eta_{\max} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

Démonstration :

Supposons un système  $\Gamma$  qui échange, lors d'un cycle un travail  $W < 0$ , une chaleur  $Q_f$  avec une source de chaleur  $S_f$ , à la température  $T_f$ , et une chaleur  $Q_c$  avec une source de chaleur  $S_c$  à la température  $T_c$  (avec  $T_f < T_c$ ).

Or lors d'un cycle le premier principe impose :

$$Q_c + Q_f + W = 0 \text{ d'où } Q_c + Q_f = -W$$

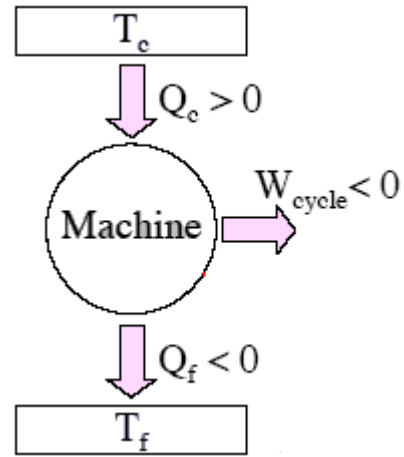
Le second principe s'écrit :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{\text{créée}} = 0, \text{ avec } S_{\text{créée}} \geq 0$$

Soit  $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \iff \frac{T_f}{T_c} Q_c - W - Q_c \leq 0 \implies -W \leq \frac{T_c - T_f}{T_c} Q_c$ . La seule possibilité pour récupérer du travail ( $W < 0$ ), c'est de fournir de la chaleur au système :  $Q_c > 0$ . Le rendement st par définition le rapport de ce qu'on récupère par rapport à c qu'on fournit au système :

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_c} \right| \leq \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

**Rq.** Une machine ditherme ne peut produire du travail qu'à condition de prendre de la chaleur au réservoir chaud et d'en donner une partie au réservoir froid



## VI- Identité thermodynamique

### a) Variation d'énergie interne

Dans les cas d'une évolution infinitésimale **réversible**, la variation d'entropie du système et le travail reçu sont données par :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad \delta W = -P.dV$$

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit :  $dU = \delta W + \delta Q = -P.dV + TdS$

La température thermodynamique  $T$  et la pression thermodynamique  $P$  peuvent être définies respectivement par :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{et} \quad P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

### b) Variation d'enthalpie

L'enthalpie est définie par  $H = U + P.V$ , en différentiant :

$$dH = dU + P.dV + V.dp = -P.dV + T.dS + P.dV + V.dp = V.dP + T.dS$$

### c) Entropie d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait la variation de l'énergie interne s'exprime par :

$$dU = C_v dT$$

Si on suppose l'évolution est réversible :

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

On déduit que :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{C_v.dT + P.dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + n.R. \frac{dV}{V}, \text{ et par intégration :}$$

$$\Delta S_A^B = C_v \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + n.R. \ln \frac{V_B}{V_A}$$

**Exercice :**

Déterminer la variation de l'entropie d'un gaz parfait en fonction de la pression et du volume  $S(P,V)$  et en fonction de la température et la pression  $S(V,T)$ .

## Machines Thermiques

### I- Introduction

On appelle machine thermique tout dispositif dans lequel un fluide thermique décrit un cycle en échangeant du travail avec l'extérieur et de la chaleur avec les sources de chaleur.

L'énoncé de Thomson du second principe de la thermodynamique montre qu'une machine thermique monotherme ne peut effectivement fournir du travail, il est ainsi sans intérêt pratique. Nous consacrons ce chapitre à l'étude des machines thermiques dithermes dont les différents modes de fonctionnement sont : le moteur thermique, le réfrigérateur et la pompe à chaleur.

### II- Définitions

#### a- Source de Chaleur

Une **source de chaleur** est un système fermé qui n'échange de l'énergie que par transfert thermique.

#### b- Thermostat

Un **thermostat** est une source de chaleur dont la température reste constante

#### c- Machine thermique ditherme

Une **machine thermique ditherme** échange de l'énergie, par transfert thermique, avec deux source de chaleur.

### III- Inégalité de Clausius

Pour une machine thermique ditherme, les échanges d'énergie par transfert thermique sont tels que :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

En effet pour un cycle de transformation on peut écrire :

$$\text{Premier Principe: } \Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W + Q_c + Q_f$$

et

$$\text{le second } \Delta S_{\text{cycle}} = 0$$

Dans le cas d'échange thermique avec deux thermostats, l'entropie échangée s'écrit :

$$S_e = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$$

Le second principe de la thermodynamique nous apprend que :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = S_e + S_c \quad \text{avec } S_c \geq 0 \quad \text{on déduit alors que : } \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0.$$

**Remarque :**

L'Inégalité de Clausius se généralise facilement pour le cas de plusieurs source de chaleurs :

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

#### IV- Machine ditherme cyclique

Nous distinguons deux type de machines ditherme :

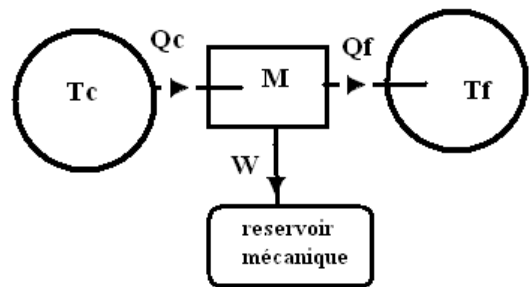
- Les **moteurs thermiques** : sont des machines thermiques qui fournissent du travail au milieu extérieur : alors  $W_{\text{cycle}} < 0$
- Les **réfrigérateur** et les **pompes à chaleur** qui eux reçoivent du travail :  $W_{\text{cycle}} > 0$

#### V- Moteur thermique ditherme

##### a) Principe de fonctionnement

Un moteur thermique ditherme est une machine thermique qui :

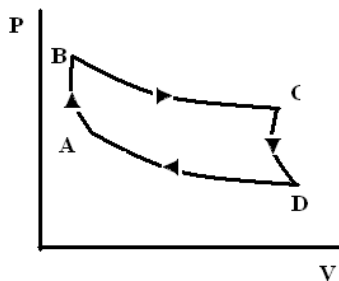
- fournit un travail ( $W < 0$ )
- reçoit de la chaleur d'une source chaude ( $Q_c > 0$ )
- cède de la chaleur à une source froide ( $Q_f < 0$ )



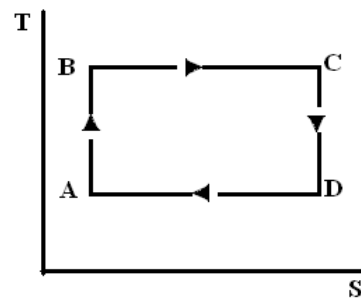
##### b) Le cycle de Carnot

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

- Deux évolutions isothermes aux températures  $T_c$  et  $T_f$ .
- Deux évolutions adiabatiques



Représentation de Clapeyron



Représentation entropique

##### c) Rendement d'un moteur ditherme

Par définition le rendement (Efficacité thermodynamique)  $\eta$  d'un moteur ditherme

$$\eta = -\frac{W_{\text{cycle}}}{Q_c} > 0$$

à partir du premier principe, on déduit :  $W = -Q_c - Q_f$  d'où l'expression du rendement :

$$\eta = -\frac{W_{\text{cycle}}}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

L'inégalité de Clausius conduit à :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} \leq -\frac{Q_c}{T_c} \text{ alors } \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$$

$$\text{Et donc } \eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

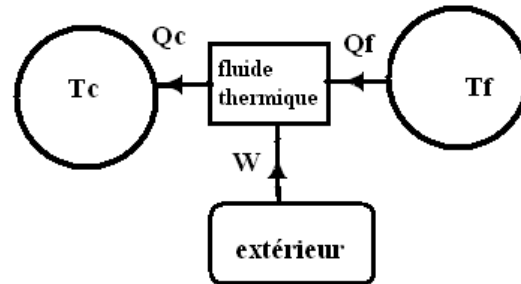
Si le cycle est réversible on a l'égalité :  $\eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$  l'efficacité est maximale et appelée **efficacité de Carnot** et notée  $\eta_c$ .

## VI- Réfrigérateur (Frigopompe) et pompe à chaleur (thermopompe) dithermes

### a. Principe de fonctionnement

Un réfrigérateur et une pompe à chaleur dithermes sont des machines thermique qui :

- reçoivent du travail ( $W > 0$ )
- fournissent un transfert thermique à une source chaude ( $Q_c < 0$ )
- reçoivent un transfert thermique d'une source froide ( $Q_f > 0$ )



### b. Efficacité d'un réfrigérateur

L'efficacité thermodynamique d'une frigopompe est définie par :

$$e = \frac{Q_f}{W}$$

à partir du premier principe, on déduit :  $W = -Q_c - Q_f$  d'où l'expression :

$$e = \frac{Q_f}{W} = -\frac{Q_f}{Q_c + Q_f} = \frac{1}{-1 - \frac{Q_c}{Q_f}}$$

L'inégalité de Clausius conduit à :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \Rightarrow -\frac{Q_c}{Q_f} \geq \frac{T_c}{T_f}$$

$$\text{Et donc } e = \frac{1}{-1 - \frac{Q_c}{Q_f}} \leq \frac{1}{-1 + \frac{T_c}{T_f}}$$

Si le cycle est réversible on a l'égalité :  $e = \frac{1}{-1 - \frac{Q_c}{Q_f}} = \frac{1}{-1 + \frac{T_c}{T_f}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$  l'efficacité est

maximale et appelée **efficacité de Carnot pour une frigopompe** et notée  $e_c$ .

### c. Efficacité d'une pompe à chaleur

L'efficacité thermodynamique d'une thermopompe est définie par :

$$e = -\frac{Q_c}{W}$$

à partir du premier principe, on déduit :  $W = -Q_c - Q_f$  d'où l'expression:



$$e = -\frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$$

L'inégalité de Clausius conduit à :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} \geq -\frac{T_c}{T_f}$$

$$\text{Et donc } e = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_f}}$$

Si le cycle est réversible on a l'égalité :  $e = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} = \frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_f}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$ . l'efficacité est maximale et

appelée **efficacité de Carnot pour une thermopompe** et notée  $e_c$ .

En conclusion nous avons les résultats suivants :

Machine Thermique	W	Qc	Qf	Efficacité	Efficacité de Carnot
<i>Moteur</i>	<0	>0	<0	$\eta = -\frac{W}{Q_c}$	$\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$
<i>Frigopompe</i>	>0	<0	>0	$e = \frac{Q_f}{W}$	$e_c = \frac{T_f}{T_c - T_f}$
<i>thermopompe</i>	>0	<0	>0	$e = -\frac{Q_c}{W}$	$e_c = \frac{T_c}{T_c - T_f}$

**Premier Contrôle Continu Thermodynamique**  
**SMPC**  
**Le 22 Décembre 2005**  
**(Durée : 1h20min)**

**Exercice 1. Questions de cours (6Pt.)**

- 1) Quelle est la différence entre l'échelle Kelvin et l'échelle de température Celsius.
- 2) Que ce qu'une variable d'état ? donner des exemples de variables intensives ?
- 3) Montrer que  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T \cdot (\frac{\partial V}{\partial P})_T = 1$ ; lorsque les paramètres d'états d'un système sont reliées par une équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ .

**Exercice2. Pression atmosphérique en altitude (14Pt.)**

Dans la troposphère, c'est à dire jusqu'à une altitude de l'ordre de  $10 \text{ km}$  on peut admettre en première approximation que la température de l'air atmosphérique décroît avec l'altitude  $z$  suivant la loi :  $T(z) = T_0(1 - a.z)$  où le gradient de température  $a$  est constant. L'air atmosphérique est supposé en équilibre.

- 1) Calculer le gradient  $a$  sachant que la température est de  $-45^\circ\text{C}$  à  $10 \text{ km}$  d'altitude.
- 2) Montrer que  $\rho(z) = \frac{P.M}{R.T_0(1 - az)}$ .
- 3) Etablir l'expressions :  $P(z) = P_0(1 - az)^q$  où  $q = \frac{Mg}{aRT_0}$ .
- 4) Calculer la pression atmosphérique au sommet du Mont Everest ( $4807\text{m}$ ).
- 5) Montrer que :  $\rho(z) = \rho_0(1 - az)^{q-1}$
- 6) Pour quelle altitude  $P(z) = P_0 / 2$ , calculer  $\rho$  pour cette altitude.

**Données :** On supposera les gaz parfait,  $T_0 = 280 \text{ K}$ , la masse molaire de l'air  $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $P_0 = 1 \text{ atm}$ . et on prend  $g = 10 \text{ N.Kg}^{-1}$ .

**Solution Premier Contrôle Continu Thermodynamique**  
**SMPC**  
**Le 22 Décembre 2005**  
**(Durée : 1h20min)**

**Exercice 1. Questions de cours (6Pt.)**

- 1) L'échelle Kelvin est une échelle physique qui permet la mesure de la température, l'échelle Celsius ne permet pas la mesure des températures mais juste sert à les repérer.
- 2) Une variable d'état est une grandeur qui permet de décrire l'état d'un système on distingue entre deux types de variables d'état : intensive (ne dépend pas de la masse) et extensive (dépendante de la masse).  
 Variables intensives : T : température, P : Pression,  $\mu$  : Potentiel chimiques...  
 Montrer que  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T \cdot (\frac{\partial V}{\partial P})_T = 1$ ; lorsque les paramètres d'états d'un système sont reliées par une équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ . (voir TD)

**Exercice 2. Pression atmosphérique en altitude (14Pt.)**

- 1) on part du fait que  $T(z) = T_0(1 - a.z)$  et du fait que la température est de  $-45^\circ\text{C}$  à 10 km d'altitude.

Alors  $a = \frac{1}{z} \left(1 - \frac{T(z)}{T_0}\right)$  A.N.  $a = \frac{1}{10^4 \text{ m}} \cdot \left(1 - \frac{-45 + 273,15}{280}\right) = 0.0185 \text{ km}^{-1}$

- 2) Les gaz supposés parfait alors on peut partir de l'équation d'état des gaz parfait :  
 $P.V = n.R.T \Rightarrow P.V = \frac{m}{M} R.T$  ainsi  $P = \frac{m}{V} \frac{R.T}{M} = \rho \cdot \frac{R.T}{M}$  et d'où  $\rho = \frac{P.M}{R.T} = \frac{P.M}{R.T_0.(1 - az)}$
- 3) on sait que  $P(z) = -\rho(z).g.dz = -\frac{P.M}{R.T_0.(1 - az)} g.dz$  alors  $\frac{dP}{P} = \frac{-Mg}{R.T_0} \cdot \frac{dz}{1 - az}$  par intégration entre  $z=0$  où la pression est la pression atmosphérique et  $z$  où la pression recherchée  $P(z)$  on a :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_0^z \frac{-Mg}{R.T_0} \cdot \frac{dz}{1 - az} \Rightarrow \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{Mg}{aRT_0} \ln(1 - az) \text{ alors } P(z) = P_0.(1 - az)^{\frac{Mg}{aRT_0}}$$

D'où l'expression demandée :

$$P(z) = P_0.(1 - az)^q \text{ avec } q = \frac{Mg}{aRT_0}$$

- 3) La pression au sommet du Mont Everest.

$$P(4807\text{m}) = 10^5 \cdot (1 - 0.0185 \cdot 4.807)^{\frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{8.314 \cdot 280 \cdot 0.0185 \cdot 10^{-3}}} = 0.534 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

- 5) on a déjà trouvé question 2) que  $\rho = \frac{P.M}{R.T} = \frac{P.M}{R.T_0.(1 - az)}$  on remplaçant  $P(z)$  par son expression on trouve que  $\rho = \frac{P_0.M}{R.T_0.(1 - az)} \cdot (1 - az)^q = \frac{P_0.M}{R.T_0} \cdot (1 - az)^{q-1} = \rho_0.(1 - az)^{q-1}$

6)  $P(z) = P_0 \cdot (1 - az)^q$  avec  $q = \frac{Mg}{aRT_0}$  on cherche l'altitude  $z$  pour lequel  $P(z) = P_0/2$  c à d.

$$0.5 = (1 - az)^q \Rightarrow z = \frac{1}{a} (1 - 0.5^{\frac{1}{q}}) \text{ alors } z = 5287\text{m}$$

à cette altitude nous avons

$$\rho(5287\text{m}) = \frac{P_0 M}{R T_0} \cdot (1 - az)^{q-1} = \frac{10^5 \cdot 29 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 280} (1 - 5.287 \cdot 0.0185)^{5.734} = 700 \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

**Deuxième Contrôle Continu Thermodynamique**  
**SMPC**  
**Le 13 Février 2006**  
**(Durée : 1h30min)**

**Exercice 1. Questions de cours (4Pt.)**

- 4) Enoncer le second principe de la thermodynamique et discuter brièvement son intérêt physique.
- 5) Etablir l'inégalité de Clausius dans le cas d'une machine thermique ditherme.

**Exercice 2. (4Pt.)**

On mélange dans un calorimètre adiabatique (isolé) de capacité thermique négligeable un litre d'eau à la température  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  et un litre d'eau à la température  $T_2 = 40^\circ\text{C}$ .

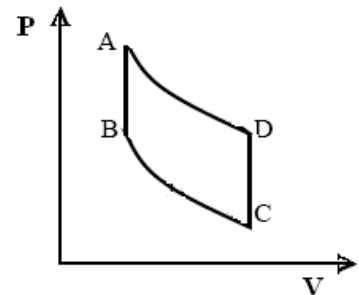
- 1) Calculer la température  $T_f$  de l'équilibre.
- 2) Calculer la variation d'entropie du système et en déduire l'entropie créée  $S_{\text{créée}}$ .

**Données :** La capacité thermique massique de l'eau  $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  et sa masse volumique  $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ Kg.m}^{-3}$ .

**Exercice 3. (12Pt.)**

On considère une mole d'un gaz parfait diatomique décrivant un cycle constitué de deux transformations isochores AB et CD et de deux transformations isothermes BC et DA de températures respectives  $T_f = 100^\circ\text{C}$  et  $T_c = 350^\circ\text{C}$ .

- 1) Dans quel sens doit-on orienter le cycle pour qu'il soit moteur ?
- 2) Montrer que la chaleur échangée lors de la transformation isochore AB est restituée lors de la transformation isochore CD.
- 3) Calculer le travail échangé avec l'extérieur lors du cycle moteur.
- 4) Calculer le rendement de ce moteur.



**Deuxième Contrôle Continu Thermodynamique**  
**SMPC**  
**Le 13 Février 2006**  
**(Durée : 1h30min)**

**Exercice 1. Questions de cours (4Pt.)**

- 6) Enoncer le second principe de la thermodynamique et discuter brièvement son intérêt physique. (voir cours)
- 7) Etablir l'inégalité de Clausius dans le cas d'une machine thermique ditherme. (Voir cours)

**Exercice 2. (4Pt.)**

1) calculons la variation d'enthalpie  $dH$

$$dH_p = \delta Q_p = 0 \text{ alors } mc.(T_f - T_1) + mc.(T_f - T_2) = 0 \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} = 30^\circ\text{C}$$

2) Calculons la variation de l'entropie, l'entropie étant une variable extensive

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} m.c \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} m.c \frac{dT}{T} = m.c.(\ln(\frac{T_f}{T_1}) + \ln(\frac{T_f}{T_2}))$$

$$A.N. = 4185.(\ln(\frac{303.15}{293.15}) + \ln(\frac{303.15}{313.15})) = 4.56 J.K^{-1}$$

Le système étant isolé la variation d'entropie est bien l'entropie créée : alors  $S_{cré} = 4.56 J.K^{-1}$

**Exercice 3. (12Pt.)**

- 1) pour que le Cycle corresponde à un cycle moteur il faut l'orienter dans le sens chronologique ADCBA
- 2) En effet la chaleur échangée lors de la transformation isochore AB est :

$$\delta Q = dU$$

$$\text{Ainsi : } Q_{AB} = U_{AB} = C_V.(T_B - T_A) = C_V.(T_f - T_c)$$

D'autre part lors de l'évolution isochore CD nous avons :

$$\delta Q = dU$$

$$\text{Et } Q_{CD} = U_{CD} = C_V.(T_D - T_C) = C_V.(T_c - T_f) = -Q_{AB}$$

- 3) Travail du cycle

$$W_{Cycle} = W_{BC} + W_{DA}$$

$$\delta W = PdV \Rightarrow W = \int -PdV = \int -nRT \frac{dV}{V} \text{ alors}$$

$$W_{Cycle} = W_{BC} + W_{DA} = (R.T_f \cdot \ln(\frac{V_B}{V_C}) + R.T_c \ln(\frac{V_D}{V_A})) = R.(T_f - T_c) \cdot \ln(\frac{V_B}{V_C})$$

## Premier Contrôle Continu Thermodynamique

### Exercice 1. Questions de cours (6Pt.)

- 8) Discuté brièvement la démarche de construction d'une échelle centésimal des températures.
- 9) Que ce qu'une pression atmosphérique. Quelle expérience met en évidence son existence.
- 10) Déterminer les coefficients thermoélastiques  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  et  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  d'un gaz parfait.

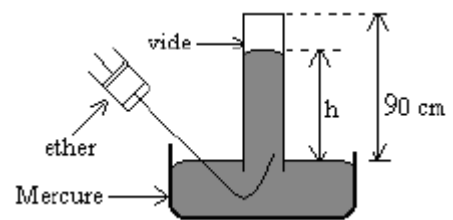
### Exercice 2. Baromètre de Torricelli (14 Pt.)

Un tube cylindrique de 90 cm de haut et de 2 cm<sup>2</sup> de section, contient du mercure retourné sur une cuve.

L'extrémité supérieure est vide.

- 1) Calculer la hauteur  $h$  de mercure à l'intérieur du tube ?

A l'aide d'une seringue on injecte de l'éther (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) qui se vaporise entièrement. La hauteur de mercure au-dessus de la cuve n'est plus que  $h' = 50$  cm. La température mesurée est de 18°C.



- 2) Déterminer la pression de l'éther ainsi vaporisé ?
- 3) Déterminer la masse de la quantité de l'éther introduite ?

**Données :** La vapeur de l'éther est considérée comme un gaz parfait avec :  $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ , la masse volumique du mercure  $\rho_{Hg} = 13.6 \text{ g.cm}^{-3}$ . On prend  $g = 10 \text{ N.Kg}^{-1}$  et la pression atmosphérique  $P_0 = 1 \text{ atm}$ .

**Exercice 1. Questions de cours (4Pt.)**

- 1) Enoncer le premier principe de la thermodynamique et discuter brièvement son intérêt physique.
- 2) Déterminer la variation de l'entropie  $dS$  d'un gaz parfait en fonction de la température et la pression.

**Exercice 2. (4Pt.)**

Un calorimètre de capacité thermique  $C = 150 J.K^{-1}$  contient une masse  $m_1 = 200 g$  d'eau à la température initiale  $T_1 = 70^\circ C$ . On y place un glaçon de masse  $m_2 = 80 g$  sortant du congélateur à la température  $T_2 = -23^\circ C$ .

Déterminer l'état d'équilibre final du système (température finale, masse des différents corps présents dans le calorimètre).

**Données :** Chaleur massique de l'eau  $c_e = 4185 J.Kg^{-1}.K^{-1}$ , chaleur massique de la glace  $c_g = 2090 J.Kg^{-1}.K^{-1}$  et la chaleur latente de fusion de la glace  $L_f = 3.34 .10^5 J.Kg^{-1}$ .

**Exercice 3. (12 Pt.)**

Une machine thermique ditherme fonctionne entre deux thermostats de températures  $T_1 = 450 K$  et  $T_2 = 270 K$ . Le fluide thermique est constitué de deux moles ( $n=2$ ) d'un gaz parfait diatomique décrivant le cycle des transformations suivantes :

- une détente adiabatique réversible AB ( $T_A = T_1, T_B = T_2$ ).
- une compression isotherme réversible BC ( $T_C = T_B = T_2$ ).
- un chauffage isochore CA.

5) Tracer le cycle des transformations dans le diagramme de Clapeyron.

6) Le cycle correspond-il à un moteur thermique ou à une machine frigorifique ?

7) Exprimer le rapport  $\frac{V_C}{V_B}$  en fonction de  $\gamma, T_1$  et  $T_2$ .

8) Pour chaque évolution du cycle, calculer le travail reçu  $W$ , le transfert thermique  $Q$  et la variation d'entropie.

9) Calculer l'efficacité de cette machine thermique.

10) Calculer l'efficacité de Carnot d'un moteur réversible fonctionnant entre ces deux thermostats.



### Exercice 1. Gaz de Clausius

Déterminer le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  pour une molle d'un gaz parfait décrite par l'équation d'état de Clausius :

$$\left(P + \frac{a}{T.V^2}\right).(V - b) = R.T$$

### Exercice 2. Thermomètre différentiel

Deux ballons identiques (a) et (b) contiennent chacun un gaz parfait à la pression  $P_0 = 0.5\text{bar}$  Et à la température  $T_0 = 293\text{K}$ . Ces deux ballons sont reliés par un tube de forme U de section  $S = 1\text{cm}^2$  dans lequel se trouve un index de mercure (Hg) [figure 1]. Le volume de chaque ballon et de la portion de tube au dessus de l'index de mercure est  $V = 0.2\text{L}$ .

- a) Calculer le nombre de moles  $n$  du gaz parfait contenu dans chaque ballon ?

On chauffe le ballon (a) à une température  $T_1$  q'on cherche à déterminer. L'index de mercure se déplace de  $z = 5\text{cm}$  [figure 2].

- b) Donner l'expression de la différence  $P_2 - P_1$  des nouvelles pressions des deux ballons ?  
c) En déduire et calculer la température  $T_1$  ?

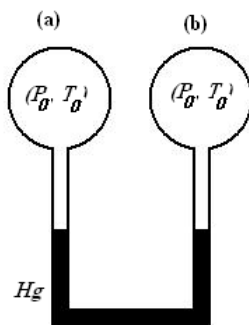


Figure 1

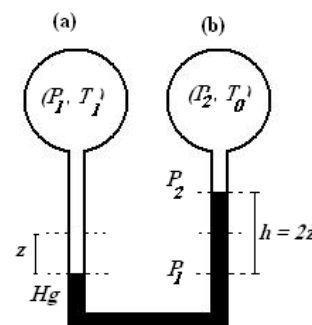


Figure 2

**Données :** La masse volumique du mercure  $\rho_{\text{Hg}} = 13.6\text{g.cm}^{-3}$  et on prend  $g = 10\text{N.Kg}^{-1}$ .

### Exercice 3. Calorimétrie pratique

On veut remplir une baignoire de 200 litres d'eau à  $35^\circ\text{C}$ . Pour cela on dispose de deux sources, l'une froide à  $17^\circ\text{C}$ , l'autre d'eau chaude à  $60^\circ\text{C}$ .

Si on néglige la capacité thermique de la baignoire et les pertes thermiques, Quel volume doit-on prendre à chacune des deux sources ?

**Donnée :** la masse volumique de l'eau  $\rho = 1\text{g.cm}^{-3}$

### Exercice 4. Premier Principe

L'état initial d'une mole de gaz parfait diatomique est caractérisé par  $P_0 = 2\text{bar}$ ,  $V_0 = 14\text{L}$ . On fait subir successivement à ce gaz les transformations suivantes :

1. une détente isobare qui double son volume
  2. une compression isotherme qui le ramène à son volume initial ;
  3. un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial.
- a) A quelle température s'effectue la compression isotherme ?
  - b) En déduire la pression maximale atteinte.
  - c) Représenter le cycle de transformation dans le diagramme de Clapeyron
  - d) Calculer les travaux et transferts thermiques échangés par le système au cours du cycle.
  - e) Vérifier que  $\Delta U=0$  pour le cycle

**Exercice 5. Moteur idéal à hélium (Examen première session Univ. Bernard Lyon I 2003-2004)**

L'hélium gazeux occupe un volume initial  $V_A = 600 \text{ cm}^3$  à  $T_A = 2 \text{ K}$ , sous une pression de  $P_A = 1/36 \text{ bar}$  ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ). Dans cet état, l'énergie interne est  $U_A$ . L'hélium pourra être considéré comme un gaz parfait avec  $\gamma = 5/3$ .

On fait subir un cycle à l'hélium gazeux en trois étapes :

Premièrement, on élève la température de  $T_A = 2 \text{ K}$  jusqu'à  $T_B = 288 \text{ K}$ , à volume constant.

- a) Quelle est la quantité de chaleur  $Q_{AB}$  absorbée?
- b) Quelle la variation d'énergie interne  $\Delta U_{AB}$  de l'hélium?

Ensuite, l'hélium est détendu adiabatiquement jusqu'à  $T_C = 2 \text{ K}$  ( $T_C = T_A$ ).

- c) Quel est le travail fourni par le gaz au milieu extérieur  $W_{BC}$ ?
- d) Quelle est la nouvelle énergie interne de l'hélium? Comparer  $U_C$  et  $U_A$ .
- e) Exprimer le rapport  $V_C/V_B = V_C/V_A$  en fonction de  $V_A$ ,  $T_A$ ,  $T_B$  et  $\gamma$ . Que vaut ce rapport ?
- f) Donner la valeur de  $V_C$  en  $\text{m}^3$ .

Finalement, l'hélium subit une compression isotherme qui le ramène à son volume initial  $V_A$ .

- g) Quel est le travail  $W_{CA}$  absorbé par le gaz?
- h) Exprimer ce travail en fonction de  $P_A$ ,  $V_A$ ,  $T_A$ ,  $T_B$  et  $\gamma$ . Calculez ce travail.
- i) Tracer le cycle dans le diagramme de Clapeyron.
- j) Quel est le rendement du cycle? Dites pourquoi il est impossible de concevoir une machine à vapeur d'eau avec un rendement aussi bon, la gamme de température de la vapeur d'eau allant de  $273 \text{ K}$  à  $1000 \text{ K}$ .