

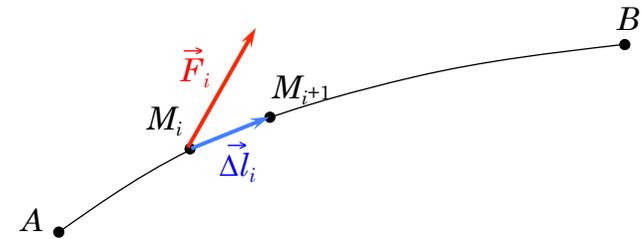
7 Thermodynamique – 1^{er} principe

7.1 Introduction

- La thermodynamique traite des propriétés et des transformations de systèmes macroscopiques (dits thermodynamiques) mettant en jeu la température et la chaleur.
- Les principes thermodynamiques expriment des restrictions universelles que la nature impose à ses transformations
- La thermodynamique est une théorie extrêmement générale applicable à des systèmes possédant des caractéristiques mécaniques, chimiques ou physiques complexes (matériaux, organismes vivants, la Terre, l'Univers, ...).
- Tout système fermé peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur. Cela peut se faire directement à travers la paroi délimitant le système (on parle alors de "chaleur") ou bien par l'intermédiaire de forces extérieures agissant sur le système (on parle de "travail").

7.2 Travail (W)

Soit un système subissant l'action de forces extérieures pendant son déplacement dans un référentiel galiléen. Chacune de ces forces peut augmenter ou diminuer l'énergie du système.



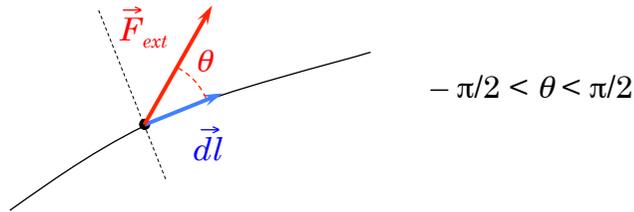
$$W = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \vec{F}_i \cdot \vec{\Delta l}_i = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

Dimension, Unité :

- Le travail a la même dimension qu'une énergie
 $[W] = M L^2 T^{-2}$
- Le travail est exprimé en joule (1 J = 1 N m)

7.2.1 Travail reçu, travail fourni

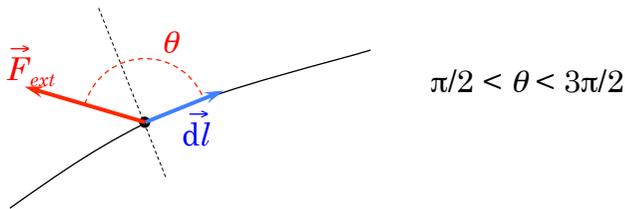
- Si la force \vec{F}_{ext} appliquée à un objet est globalement dans le sens du déplacement de l'objet :



alors $dW_{F_{ext}} = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{l} > 0$, le travail de \vec{F}_{ext} est positif.

La force a fourni de l'énergie au système, celui-ci a reçu de l'énergie sous forme de travail **moteur**.

- Si la force \vec{F}_{ext} appliquée à l'objet est globalement dans un sens opposé au déplacement de l'objet :



alors $dW_{F_{ext}} = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{l} < 0$, le travail de \vec{F}_{ext} est négatif.

La force a diminué l'énergie du système, celui-ci a cédé de l'énergie sous forme de travail **résistant**.

7.2.2 Travail des forces de pression sur un fluide

Le système considéré est un fluide contenu dans une enceinte fermée par une paroi mobile de surface S . Le tout est immergé dans un milieu extérieur constituant un réservoir de pression P_{ext} susceptible de varier avec le temps t .

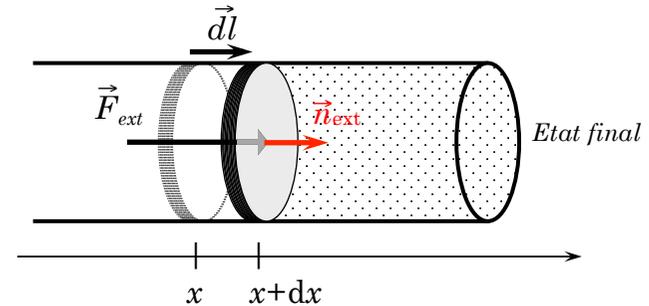
Le milieu extérieur exerce une force sur le piston mobile :



$$\vec{F}_{ext} = P_{ext} \cdot S \vec{n}_{ext}$$

avec \vec{n}_{ext} : vecteur unitaire normal à la surface et dirigé de l'extérieur vers l'intérieur ($\vec{n}_{ext} = \vec{e}_x$)

Sous l'action de cette force, le piston se déplace :



Le travail élémentaire de cette force sur le déplacement \vec{dl} vaut :

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} = \vec{F}_{ext} \cdot dx \vec{e}_x = P_{ext} S dx$$

$$\delta W = P_{ext} dV_{ext}$$

où dV_{ext} est la variation infinitésimale de volume du milieu extérieur. Elle est opposée à la variation infinitésimale de volume du système :

$$dV = -dV_{ext}$$

d'où :

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

δW correspond à l'énergie mécanique fournie au système par le milieu extérieur :

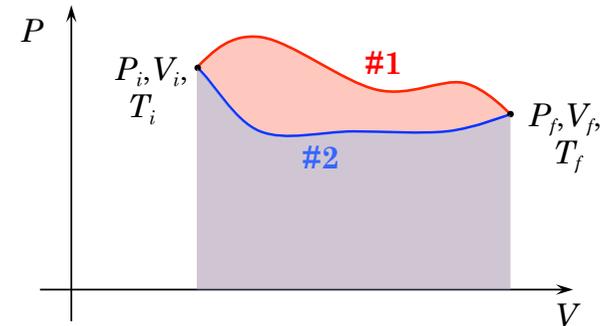
- $\delta W > 0$ pour une compression ($dV < 0$), le milieu extérieur cède de l'énergie au système. L'énergie interne de celui-ci s'accroît,
- $\delta W < 0$ pour une détente/dilatation ($dV > 0$), le milieu extérieur reçoit de l'énergie du système. L'énergie interne de celui-ci diminue.

Le travail des forces de pression entre l'état initial et l'état final est donc :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

Remarques :

- On constate immédiatement que ce travail va dépendre du chemin suivi :



Il apparaît clairement sur ce diagramme (P, V) de Clapeyron qu'à deux transformations (chemins) correspondent deux travaux (aires sous la courbe) différents

- Pour pouvoir calculer W , il nous faudrait connaître l'évolution temporelle de P_{ext} et dV . Or, en général on ne connaît que les caractéristiques des états initial et final qui sont insuffisantes.

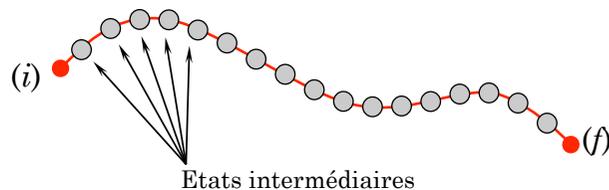
Quelques situations particulières rendent le calcul du travail possible.

7.2.3 Transformation quasi-statique

Sous l'effet d'une action extérieure, un système passe par une succession d'états internes le conduisant d'un état (i) vers un état (f) . En général, les états intermédiaires sont dits "hors équilibre".

Les grandeurs physiques telles la pression et la température ne sont alors plus définies.

On définit un cas idéal pour lequel on considère que le système passe par une succession d'états d'équilibre très proches les uns des autres.



→ transformation lente au cours de laquelle le système a le temps d'atteindre un état d'équilibre à chaque état intermédiaire. Les variables d'état (P , V , T) du système restent à tout instant définies de façon uniforme et varient continûment dans le temps et égales aux valeurs imposées par le milieu extérieur :

- $T = T_{ext}$ s'il y a échange de **chaleur** à travers une paroi
- $P = P_{ext}$ s'il y a échange de **travail** à travers une paroi déformable (ou mobile)

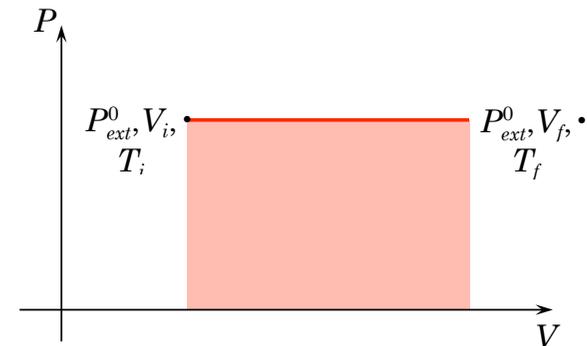
Conséquence pour l'exemple précédent :

Comme $P = P_{ext}$, l'expression du travail devient :

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

Exemple : transformation isobare

Le milieu extérieur, réservoir de pression, impose une pression constante P_{ext}^0 . La transformation est isobare:



$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext}^0 dV = -P_{ext}^0 (V_f - V_i)$$

7.3 Chaleur (Q)

La chaleur correspond à un échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Elle rend compte de l'énergie microscopique transférée au système. Elle concerne les mêmes variables que l'énergie interne.

Un transfert de chaleur correspond à une variation du "désordre" microscopique.

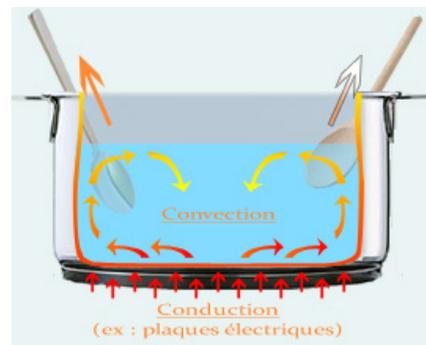
Le transfert de chaleur est directement lié à la température : la chaleur ne peut passer que du système le plus chaud vers le système le plus froid

Dimension, Unité :

- La chaleur a la même dimension qu'une énergie
 $[W] = M L^2 T^{-2}$
- La chaleur est exprimée en joule (1 J = 1 N m)

Elle est transmise essentiellement par trois processus d'échange thermique :

- rayonnement (Soleil),
- conduction thermique,
- convection



Remarques :

- La chaleur est une quantité algébrique comptée positivement si le système reçoit de l'énergie :
 - $Q > 0$ si le système S reçoit de la chaleur du milieu extérieur
 - $Q < 0$ si le système S cède de la chaleur au milieu extérieur
- À l'instar de W , la chaleur Q dépend du chemin suivi (d'où la notation δQ).
- **Ne pas confondre chaleur et température.**
On parle de chaleur échangée par un système S avec le milieu extérieur pendant une durée (non nulle), alors que l'on peut définir la température du système S à tout instant.

7.3.1 Capacité calorifique et chaleur spécifique

Un transfert de chaleur vers un système s'accompagne généralement d'une modification de sa température.

Cette variation de température est, dans certains cas (transformation à P constante ou à V constant) est proportionnelle à la quantité de chaleur transférée au système.

- Pour une transformation isochore (à V constant) :

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT$$

C_V est la capacité calorifique à volume constant.

- Pour une transformation isobare (à P constante) :

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) dT$$

C_P est la capacité calorifique à pression constante.

Remarques :

- C_P et C_V correspondent à l'énergie qu'il faut fournir au système pour augmenter sa température de 1 K.
- C_P et C_V varient en fonction de la température.
- C_P et C_V sont directement proportionnels à la masse du système :

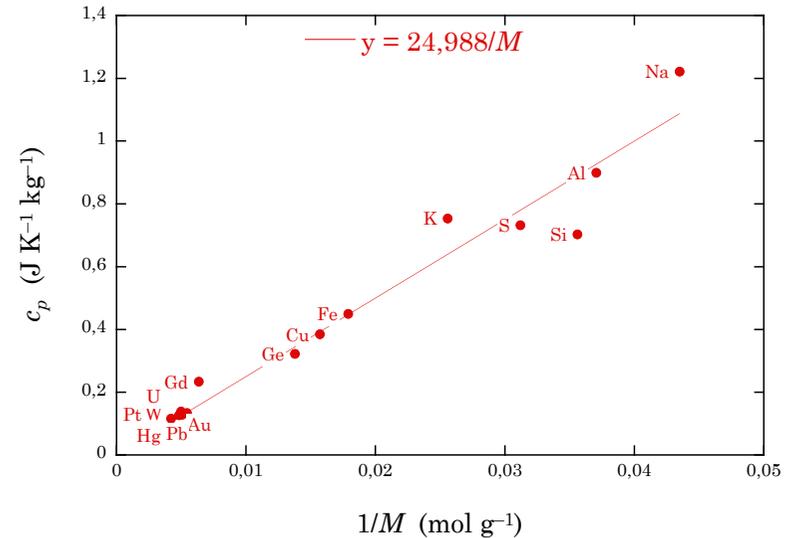
$$C_V = m c_V \quad \text{et} \quad C_P = m c_P$$

c_V et c_P sont les capacités thermiques massiques (on dit aussi capacités calorifiques ou encore chaleurs massiques) du système

- Pour les solides et les liquides, à basse température, les valeurs de c_V et c_P sont très proches à cause de leur faible coefficient de dilatation.

À température ambiante, pour la plupart des corps purs solides, la chaleur molaire à volume constant vérifie la loi de Dulong et Petit :

$$c_{Vm} = c_{Pm} = c_m = 3 R \quad R : \text{C}^{\text{te}} \text{ des G.P.}$$



- Pour les liquides :

À $T = 14.5^\circ\text{C}$ et à pression atmosphérique, la capacité massique de l'eau vaut $4.185 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$1 \text{ calorie} = 4.185 \text{ J}$$

7.4 Énergie interne d'un système (U)

7.4.1 Définition

L'énergie totale d'un système se décompose en :

- **énergie interne** U , liée aux interactions (électrostatiques) entre particules et à l'agitation thermique correspondant à l'énergie cinétique (désordonnée) des particules du système.

$$U = E_P^{int} + E_C^{int}$$

Elle concerne un aspect microscopique de l'énergie et on ne peut pas la quantifier directement.

- **énergies "externes"** dépendant de :
 - sa position dans un champ d'interaction (gravitationnelle, électromagnétique, ...):
→ énergie potentielle E_P
 - son mouvement : → énergie cinétique E_C

La somme $E_P + E_C$ représente l'énergie mécanique

L'énergie totale d'un système est donc :

$$E = U + E_P + E_C$$

Exemples :

- pour un système isolé immobile dans un référentiel galiléen :

$$E_P = 0, \quad E_C = 0$$

- pour un gaz parfait (isolé, au repos), l'énergie du système correspond à son énergie interne :

$$E = U = E_C^{int} = \frac{i}{2} nRT \quad \text{avec } i = 3 \text{ ou } 5$$

- pour un solide considéré comme incompressible :

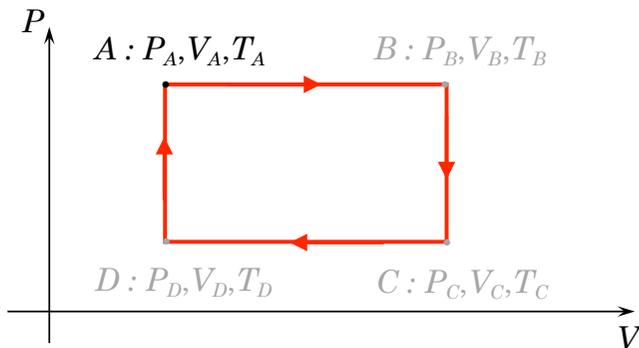
$$U = 3 nRT \quad (\text{loi de Dulong et Petit})$$

7.4.2 U : Fonction d'état du système

L'énergie interne U est une fonction dépendant de variables d'état (n, P, V, T, \dots) définies en chaque état d'équilibre du système. À ce titre, U est définie pour tout état d'équilibre du système : c'est une fonction d'état.

Propriétés

- Dans le cas d'une transformation, U est définie en particulier à l'état initial (i) et à l'état final (f). Sa variation entre deux états ne dépend pas du chemin suivi. Quelle que soit la transformation, il est possible de calculer $\Delta U = U_f - U_i$
- Cas d'un cycle : soit une série de transformations (quasi-statiques) dont l'état final (A) est identique à l'état initial :



Au cours d'un cycle :

$$\Delta U = U_A - U_A = \Delta U_{cycle} = 0$$

- À des variations infinitésimales dP , dV et dT des paramètres P , V et T correspond une variation infinitésimale de U : dU .

Remarques

- Le travail des forces de pression W et la chaleur Q échangée au cours d'une transformation ne sont pas des fonctions d'état. Comme nous l'avons déjà vu, W dépend du chemin suivi ; il en est de même pour Q .
- On utilise les notations δW et δQ pour définir un travail et une chaleur élémentaires

7.5 Premier principe de la Thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique décrit le bilan des échanges d'énergie d'un système avec son milieu extérieur.

7.5.1 Énoncé

Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie de l'ensemble {système + milieu extérieur} pour un système fermé limité par une surface au travers de laquelle peuvent s'effectuer des échanges énergétiques.

Il s'écrit sous forme de bilan où, dans un repère galiléen, la variation d'énergie totale du système entre deux états (i) et (f) est égale à la somme des travaux et chaleurs reçus par le système pendant son évolution entre ces deux états :

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = W + Q$$

$$\Delta U = U_f - U_i ; \Delta E_C = E_{Cf} - E_{Ci} ; \Delta E_P = E_{Pf} - E_{Pi}$$

Le premier principe exprime l'équivalence entre les diverses formes d'énergie.

Remarques

- En Mécanique, on néglige généralement les effets thermiques (ΔU et Q n'apparaissent pas), le 1^{er} principe s'écrit alors :

$$\Delta E_M = \Delta E_C + \Delta E_P = W(\vec{F}_{ext})$$

Théorème de l'énergie mécanique

- Tous les systèmes que nous étudierons dans le cadre de ce cours sont supposés au repos dans le référentiel galiléen : $\rightarrow \Delta E_C + \Delta E_P = 0$

Le 1^{er} principe se résume alors à :

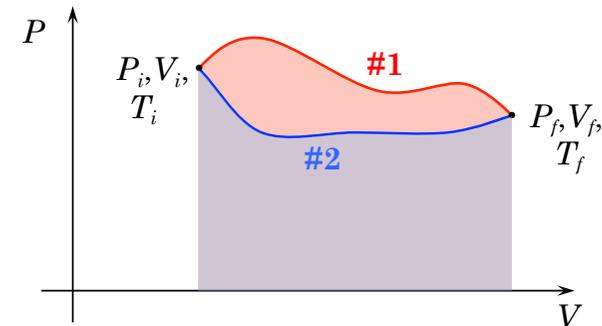
$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q$$

- Pour une transformation infinitésimale où le système passe d'un état (P, V, T) à un état décrit par $(P + dP, V + dV, T + dT)$ en recevant (au sens algébrique) les quantités élémentaires de chaleur δQ et de travail δW , le premier principe s'écrit :

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

- L'énergie interne U est une fonction d'état (qui ne dépend pas du chemin suivi) bien qu'elle soit la somme de deux grandeurs qui ne sont pas des fonctions d'état.

Reprenons l'exemple du paragraphe 6.2.2 :



Le premier principe impose que :

$$\Delta U = U_f - U_i = W_1 + Q_1 \quad (\text{transformation \#1})$$

$$\Delta U = U_f - U_i = W_2 + Q_2 \quad (\text{transformation \#2})$$

d'où :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

Comme $W_1 \neq W_2$, alors $Q_1 \neq Q_2$,

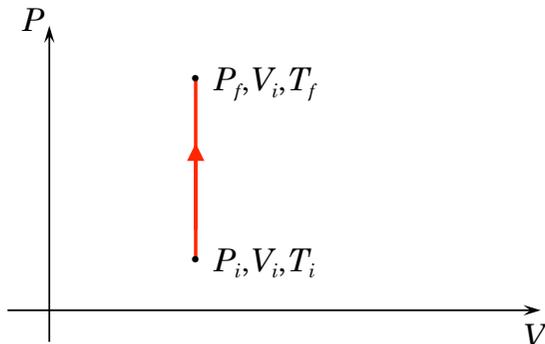
7.6 Transformations remarquables d'un G.P.

Examinons, à l'aide du premier principe de la thermodynamique, la variation d'énergie interne et les échanges de chaleur et de travail dans quelques transformations simples.

Soit un système S constitué de n moles d'un gaz, supposé parfait, enfermé dans une enceinte de volume V au repos.

Les variables P , V et T étant liées par l'équation d'état, seules 2 variables parmi 3 sont nécessaires pour décrire la variation de U .

7.6.1 Transformation isochore d'un G.P. (à volume constant)



• Quel est le lien entre les variables P et T ?

Seules les variables P et T varient, la température et la pression du gaz augmentent :

$$\frac{P}{T} = \frac{P_f}{T_f} = \frac{P_i}{T_i} = \frac{nR}{V} = C^{\text{te}} \quad (\text{Loi de Gay-Lussac})$$

• Travail

Comme le volume est constant, le travail des forces de pression extérieures est nul :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = 0 \quad (\text{l'aire sous la courbe est nulle})$$

• Variation d'énergie interne

Le système passe d'un état (i) à un état (f) en échangeant de la chaleur ; d'après le 1^{er} principe :

$$\Delta U = U_f - U_i = Q_V$$

La variation d'énergie interne est due au transfert de chaleur entre le système et le milieu extérieur.

Il y a une relation de proportionnalité entre la variation d'énergie interne et la variation de température (1^{ère} loi de Joule) :

$$\Delta U = U_f - U_i = C_V T_f - C_V T_i = C_V \cdot \Delta T$$

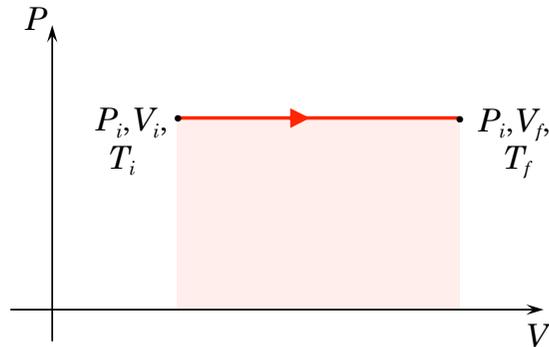
$$\text{où : } C_V = \frac{i}{2} nR \quad \text{avec } i = 3 \text{ ou } 5$$

selon que le gaz est monoatomique ou diatomique

- C_V est appelée *capacité calorifique à volume constant* et définie par :

$$\bullet \Delta U = C_V \cdot \Delta T \quad \bullet C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

7.6.2 Transformations isobare d'un G.P. (à pression constante)



- **Quel est le lien entre les variables V et T ?**

Seules les variables V et T varient : la température et le volume du gaz augmentent.

$$\frac{V}{T} = \frac{V_f}{T_f} = \frac{V_i}{T_i} = \frac{nR}{P} = C^{te} \quad (\text{Loi de Charles})$$

- **Travail**

Le travail des forces de pression extérieures vaut :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_i dV = - P_i (V_f - V_i)$$

$W > 0$ pour une compression, $W < 0$ pour une détente

- **Variation d'énergie interne**

Le système passe d'un état (i) à un état (f) en échangeant de la chaleur et du travail :

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q$$

- **Chaleur échangée**

D'après l'équation précédente :

$$Q = U_f - U_i + P (V_f - V_i) = (U_f + P V_f) - (U_i + P V_i)$$

On définit ainsi une nouvelle fonction d'état, **l'enthalpie** : $H(U, P, V)$:

$$H = U + PV$$

- L'enthalpie peut être considérée comme la somme de l'énergie interne et du travail mécanique contre la pression extérieure fourni ou reçu par un système pour occuper son volume.
- À pression constante, la chaleur mise en jeu, qui n'est pas une fonction d'état, devient égale à la variation de la fonction d'état enthalpie H :

$$\Delta H = H_f - H_i = Q_P$$

- Cette fonction d'état joue, pour les transformations à pression constante, le rôle que joue l'énergie interne pour les transformations à volume constant (§ 7.6.1)

- La variation de cette fonction ne dépend que de l'état final et de l'état initial du système et est indépendante du chemin suivi au cours de la transformation.

- L'enthalpie est une fonction d'état intervenant dans les cas très courants de transformations effectuées à l'air libre, à pression atmosphérique constante (ne concerne pas seulement les gaz parfaits mais aussi et surtout les solides).

- En général, l'enthalpie H d'un système n'est pas connue de façon absolue car elle dépend de l'énergie interne dont la valeur ne peut être déterminée.

→ on a accès aux variations d'enthalpie.

- Pour un volume de gaz parfait contenant N atomes, l'enthalpie est :

$$H = U + PV = N i \frac{k_B T}{2} + N k_B T = \left(\frac{i + 2}{2} \right) N k_B T$$

avec $i = 3$ (monoatomique) ou 5 (gaz diatomique)

En introduisant la constante molaire des GP :

$$H = \left(\frac{i + 2}{2} \right) n R T \quad \text{rappel : } k_B = \frac{R}{N_A}$$

- On définit la capacité calorifique à pression constante C_P par :

$$C_P = \left(\frac{i + 2}{2} \right) n R \quad (\text{en J K}^{-1})$$

avec $i = 3$ (monoatomique) ou 5 (gaz diatomique)

d'où la variation d'enthalpie pour un gaz parfait :

$$\Delta H = C_P \Delta T$$

Remarques :

- $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

- on définit $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ toujours > 1 (gaz réels)

- C_P et C_V sont reliés par les relations :

$$C_P - C_V = n R \quad (\text{relation de Mayer pour un G.P.})$$

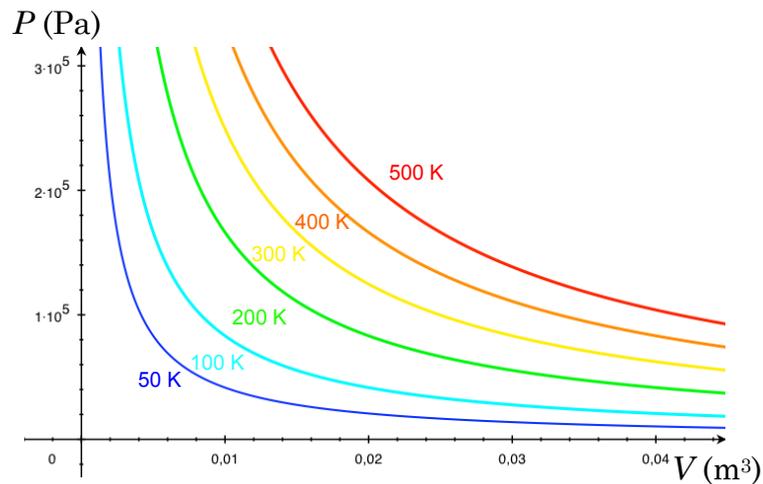
et $\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{i + 2}{i} \right)$

7.6.3 Transformations isotherme d'un G.P. (à température constante)

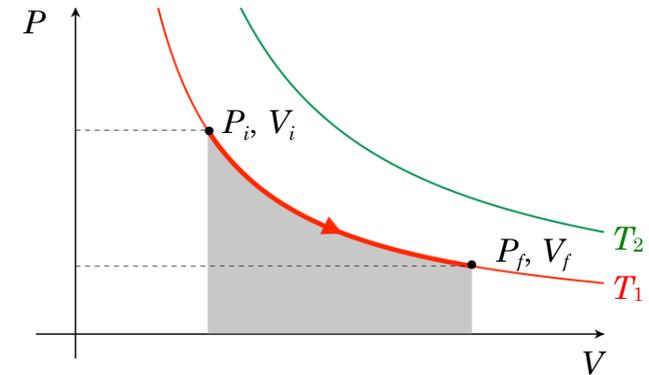
Représentation d'une isotherme sur un diagramme de Clapeyron (P, V) :

Sur le graphe $P(V)$, les isothermes apparaissent sous forme d'hyperboles relatives aux fonctions

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



Remarque : plus on s'éloigne de l'origine, plus la température est élevée.



- **Quel est le lien entre les variables P et V ?**

Seules les variables P et V varient : si P augmente, V diminue et vice versa

$$PV = P_i V_i = P_f V_f = nRT = C^{te}$$

(Loi de Boyle-Mariotte)

- **Variation d'énergie interne**

Pour un gaz parfait, l'énergie interne est fonction de la température :

$$U = \frac{i}{2} nRT \quad \text{avec } i = 3 \text{ ou } 5 \text{ (loi de Joule)}$$

Si T est constante, alors U est constante $\Rightarrow \Delta U = 0$

- **Travail et chaleur échangés**

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q = 0$$

$$\Rightarrow W = -Q$$

$$\Rightarrow W = - \int_{\text{état } i}^{\text{état } f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

- Ce terme est : > 0 pour une compression
 < 0 pour une détente

Exemple

Une masse de 1.29 kg de gaz diatomique, de masse molaire 29 g mol^{-1} à la pression $P_i = 1 \text{ atm}$ occupe un volume $V_i = 1 \text{ m}^3$ à la température $T = 0^\circ\text{C}$.

On comprime ce gaz de manière isotherme jusqu'à obtenir un volume $V_f = 0.1 \text{ m}^3$.

- Calculer P_f .

$$P_f = (P_i V_i)/V_f = 10 \text{ atm}$$

- Que valent W et Q échangés au cours de la transformation ?

$$W = \frac{1.29}{0.029} \cdot 8.314 \cdot 273.15 \cdot \ln\left(\frac{1}{0.1}\right) = + 232.5 \text{ kJ}$$

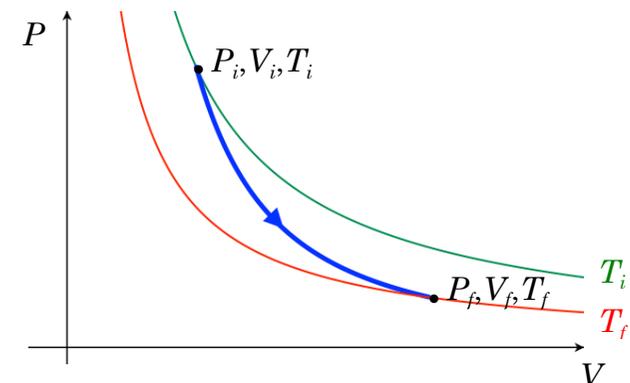
$$Q = - 232.5 \text{ kJ}$$

7.6.4 Transformation adiabatique d'un G.P. (sans échange de chaleur)

Une transformation adiabatique est une transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur : $Q = 0$.

Deux possibilités pour réaliser ce type de transformation :

- la paroi est imperméable à tout transfert de chaleur,
- la transformation est plus rapide que les transferts de chaleur



- **Quel est le lien entre les variables P , V et T ?**

On part de l'expression de l'énergie interne

$$U = \frac{i}{2} nRT = \frac{i}{2} PV$$

En différenciant cette quantité (U : fonction d'état)

$$dU = d\left(\frac{i}{2} PV\right) = \frac{i}{2} dP V + \frac{i}{2} P dV$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU - \delta W \\ &= \frac{i}{2} dP V + \frac{i}{2} P dV + P dV \\ &= \frac{i}{2} dP V + \left(\frac{i+2}{2}\right) P dV \end{aligned}$$

comme $\delta Q = 0$, il vient :

$$\left(\frac{i+2}{i}\right) \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

en remplaçant $\left(\frac{i+2}{i}\right) = \frac{C_P}{C_V} = \gamma$, l'équation s'intègre :

$$\gamma \ln(V) + \ln(P) = C^{te}$$

$$\Leftrightarrow PV^\gamma = C^{te}$$

$$\Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\Leftrightarrow TP^{(1-\gamma)/\gamma} = C^{te}$$

} (Lois de Laplace)

• Variation d'énergie interne

Compte tenu de la 1^{ère} loi de Joule :

$$\Delta U = \frac{i}{2} nRT_f - \frac{i}{2} nRT_i = \frac{i}{2} nR(T_f - T_i)$$

$$= \frac{i}{2} nRT_i \left(\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1} - 1 \right)$$

• Travail

D'après le 1^{er} principe :

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

On peut néanmoins recalculer le travail à partir de :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} (PV^\gamma) \frac{dV}{V^\gamma}$$

Comme $PV^\gamma = P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma = C^{te}$:

$$W = - (PV^\gamma) \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma} = - (PV^\gamma) \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_i}^{V_f}$$

D'où finalement :

$$W = - P_f V_f^\gamma \frac{V_f^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} + P_i V_i^\gamma \frac{V_i^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}$$

$$W = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$$

En posant $i/2 = (\gamma - 1)^{-1}$, on montre facilement que cette expression de W est égale à celle de ΔU obtenue précédemment.

7.7 Calorimétrie

La calorimétrie consiste à mesurer :

- les échanges de chaleur entre deux corps afin d'en déduire leurs capacités thermiques,
- les chaleurs latentes liées à des changements d'état ou des réactions chimiques.

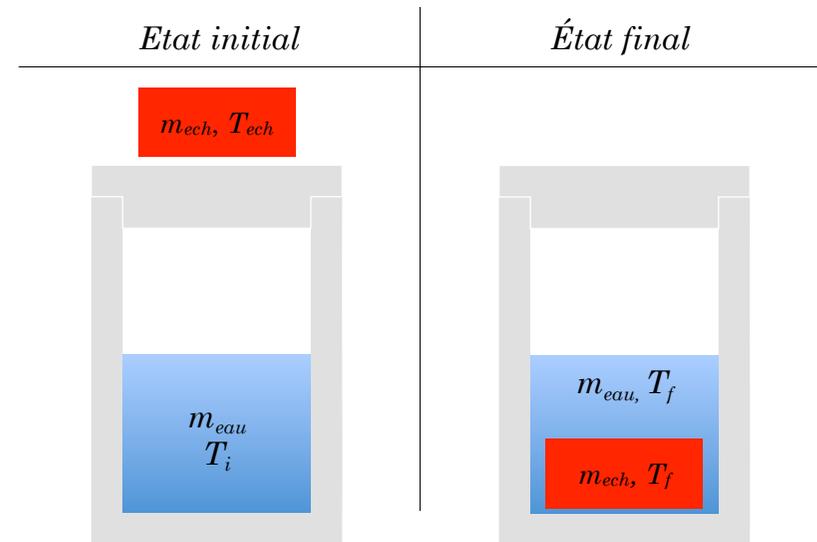
Le dispositif le plus fréquent est le calorimètre de Berthelot constitué :

- d'une enceinte en matériau isolant (polystyrène – vase Dewar) limitant les échanges avec le milieu extérieur de telle sorte que les transformations étudiées soient adiabatiques,
- d'un agitateur permettant d'homogénéiser la température par convection forcée,
- d'un thermomètre.

Méthodes des mélanges :

Mise en œuvre : un échantillon de masse m_{ech} de capacité thermique c_{ech} initialement à la température T_{ech} est introduit dans le calorimètre contenant une masse d'eau m_{eau} de capacité thermique c_{eau} .

L'ensemble {calorimètre + eau} est initialement à la température T_i .



Quand l'équilibre thermique est atteint, le système {calorimètre + eau + échantillon} est à la même température finale T_f .

Caractéristiques thermodynamiques de l'expérience :

- La transformation est à pression constante (P_{atm})
- Quand l'équilibre thermique est atteint, le système {calorimètre + eau + échantillon} est à la même température finale T_f .
- Le rôle du calorimètre est de réduire les échanges de chaleur avec l'extérieur
→ transformation adiabatique

Le calorimètre ne constitue pas un système parfaitement isolant et absorbe une partie de la chaleur. On considère alors que l'ensemble {vase + thermomètre + agitateur} se comporte thermiquement comme une masse d'eau équivalente appelée la **valeur en eau** du calorimètre : μ (en kg).

L'application du 1^{er} principe s'écrit :

$$\Delta U_{syst} = \Delta U_{calorimètre} + \Delta U_{eau} + \Delta U_{échantillon} = 0$$

ou encore :

$$\mu c_{eau}(T_f - T_i) + m_{eau} c_{eau}(T_f - T_i) + m_{ech} c_{ech}(T_f - T_{ech}) = 0$$

d'où la capacité thermique massique de l'échantillon :

$$c_{ech} = -\frac{(m_{eau} + \mu)(T_f - T_i)}{m_{ech}(T_f - T_{ech})} c_{eau}$$

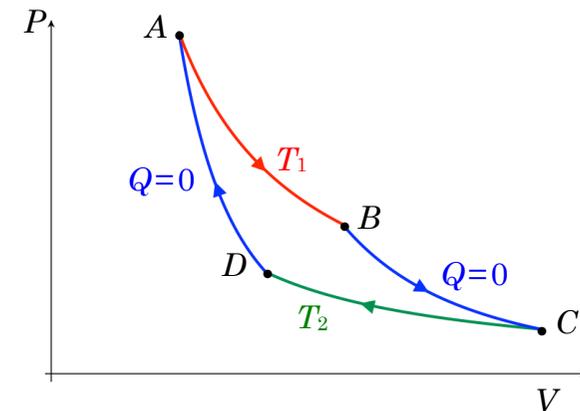
Une expérience préalable est bien évidemment nécessaire pour déterminer la valeur en eau du calorimètre (voir T.P. calorimétrie)

7.8 Moteur thermique

Les moteurs thermiques sont des dispositifs capables de convertir la chaleur en travail mécanique en fonctionnant selon un cycle de processus répétitif. Nous verrons dans le chapitre consacré à l'entropie que les moteurs thermiques capables de convertir la chaleur en travail mécanique nécessitent **deux sources de chaleur à des températures différentes**.

• Cycle de Carnot (Sadi Carnot 1824)

Ce cycle idéal présente le meilleur rendement thermodynamique pour un travail donné et à partir de deux sources de chaleur. Il comporte 4 processus réversibles :



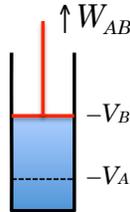
- une détente isotherme $A \rightarrow B$ (T_1)
- une détente adiabatique réversible $B \rightarrow C$
- une compression isotherme $C \rightarrow D$ (T_2)
- une compression adiabatique réversible $D \rightarrow A$

Le cycle est fermé. Il en résulte que l'énergie interne ne varie pas pour un cycle complet.

Examinons les travaux échangés au cours des différentes étapes du cycle :

• **détente isotherme A → B à T₁ :**

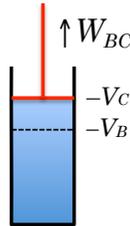
- $\Delta U_{AB} = 0$
- $W_{AB} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) < 0$ cédée
- $Q_{AB} = -W_{AB} > 0$ reçue



→ conversion intégrale de la chaleur issue de la source chaude en travail

• **détente adiabatique réversible B → C :**

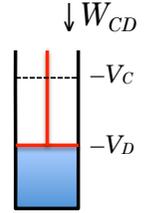
- $T : T_1$ (chaud) → T_2 (froid)
- $Q_{BC} = 0$
- $\Delta U_{BC} = W_{BC} = \frac{P_C V_C - P_B V_B}{\gamma - 1}$



→ La variation d'énergie interne, associée à la variation de température $\Delta T = T_1 - T_2$ correspond au travail fourni par le système

• **compression isotherme C → D à T₂ :**

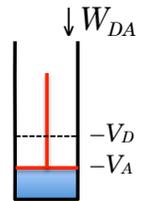
- $\Delta U_{CD} = 0$
- $W_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) > 0$ reçu
- $Q_{CD} = -W_{CD} < 0$ cédée



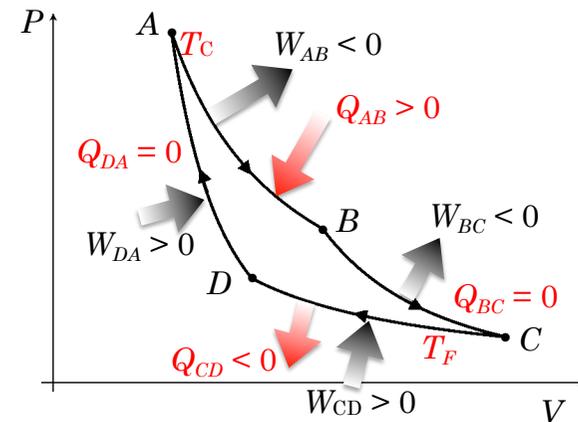
le travail fourni au gaz est converti en totalité en chaleur transférée à la source froide

• **compression adiabatique réversible D → A :**

- $T : T_2 \rightarrow T_1$
- $Q_{DA} = 0$
- $\Delta U_{DA} = W_{DA} = \frac{P_A V_A - P_D V_D}{\gamma - 1}$



• Du travail est fourni au gaz de telle sorte que sa température atteigne celle de la source chaude



Le travail total au cours du cycle est la somme des 4 travaux :

$$W_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

$$W_{cycle} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) + \frac{P_C V_C - P_B V_B}{\gamma - 1} + nRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) + \frac{P_A V_A - P_D V_D}{\gamma - 1}$$

$$W_{cycle} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) + \frac{P_C V_C - P_B V_B + P_A V_A - P_D V_D}{\gamma - 1}$$

Les transformations $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$ étant isothermes, d'après la loi de Boyle-Mariotte :

$$P_A V_A = P_B V_B \quad \text{et} \quad P_C V_C = P_D V_D$$

W_{cycle} se résume ainsi à :

$$W_{cycle} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$$

Le rendement η du moteur est par définition le rapport entre le travail total fourni W_{cycle} au cours du cycle et c.a.d. l'énergie reçue Q_{AB} (prise de la source chaude à T_1) :

$$\eta = \left| \frac{W_{cycle}}{Q_{AB}} \right| = \frac{nRT_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{nRT_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)}$$

$$\eta = 1 + \frac{T_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)}$$

Conformément à la loi de Laplace relative aux transformations adiabatiques $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$:

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_B^{\gamma-1}} = \frac{V_D^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} \quad \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

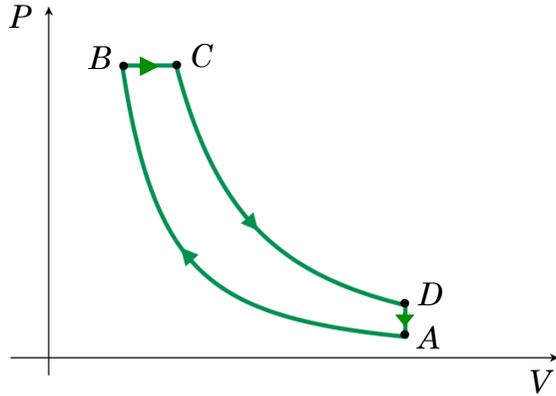
Finalement :

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Plus l'écart en T_1 et T_2 est grand, plus le rendement sera élevé.

→ rendement = 100% si $T_2 = 0$ K (impossible)

• Moteur Diesel (Rudolf Diesel 1897)



Annexe : Justification de la notation δf

On considère la forme différentielle suivante :

$$df = A(x,y) dx + B(x,y) dy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) dy$$

Cette forme différentielle est une forme différentielle exacte s'il existe une fonction f telle que df soit sa différentielle.

La forme différentielle df est exacte et intégrable si :

$$\frac{\partial A(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial B(x,y)}{\partial x} \quad (\text{théorème de Schwarz})$$

ou encore :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \quad \text{ou, autrement dit, l'ordre de dérivation n'importe pas.}$$

Si cette propriété n'est pas vérifiée alors la forme différentielle n'est pas exacte.

Par exemple, la fonction $df = y \cdot dx + x \cdot dy$ est une forme différentielle exacte (de la fonction $f(x,y) = x \cdot y$ alors que la forme $df = y \cdot dx$ ne l'est pas.

C'est pour cette raison que le travail élémentaire $dW = -p \, dv$ n'est pas une différentielle exacte. En effet :

$$\left(\frac{\partial W}{\partial v}\right) = A(p,v) = -p \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right) = B(p,v) = 0$$

$$\text{d'où} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right) = -1 \quad \neq \quad \left(\frac{\partial B}{\partial v}\right) = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right) = 0$$

En thermodynamique, on prend soin de distinguer les différentielles totales exactes des fonctions d'état (notée avec le symbole "d" : dU , dH , dS , dF et dG) des grandeurs élémentaires δW et δQ qui sont de simples formes différentielles.

Si la forme différentielle est exacte, alors :

$$\Delta f = \int_A^B df = f(B) - f(A) \quad \text{ne dépend pas du chemin suivi, propriété des fonctions d'état.}$$

Voir également les cours de :

- N. Pavloff (http://lptms.u-psud.fr/nicolas_pavloff/enseignement/files/2010/03/cours_thermo.pdf)
- J. Bobroff (http://hebergement.u-psud.fr/rmn/thermo/thermo_pdf/coursThermo2009.pdf)