

# **COURS DE THERMODYNA MIQUE**

**Dr VODOUNNOU Edmond Claude**

**Maître-Assistant des Universités du CAMES**

**Enseignant-Chercheur**

**Dpt de Génie Mécanique et Energétique**

**Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi**

**Université d'Abomey-Calavi**

## **PRESENTATION DU COURS DE LA THERMODYNAMIQUE**

Ce cours de thermodynamique est destiné aux étudiants de 1<sup>ère</sup> ou 2<sup>ème</sup> année d'enseignement supérieur du cycle d'ingénieur ou de la licence professionnelle des séries techniques. Le premier chapitre introduit les notions fondamentales et les premières définitions utilisées en thermodynamique, ainsi que l'énoncé du principe zéro. Le deuxième chapitre développe les différentes formes d'énergie, leurs transferts et l'énoncé du premier principe. Le troisième chapitre présente le deuxième principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie, ainsi qu'une introduction aux machines thermiques et les cycles thermodynamiques. Le quatrième chapitre présente l'énergie et enthalpie libres et les critères d'évolution d'un système.

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

### **Objectifs de l'enseignement**

Donner les bases nécessaires de la thermodynamique classique en vue des applications à la combustion et aux machines thermiques. Homogénéiser les connaissances des étudiants. Les compétences à appréhender sont : L'acquisition d'une base scientifique de la thermodynamique classique ; L'application de la thermodynamique à des systèmes variés ; L'énoncé, l'explication et la compréhension des principes fondamentaux de la thermodynamique.

### **Connaissances préalables recommandées**

Mathématiques de base.

### **Contenu de la matière :**

#### **Chapitre 1 : Généralités sur la thermodynamique**

- 1-Propriétés fondamentales des fonctions d'état.
- 2- Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur.
- 3- Description d'un système thermodynamique.
- 4- Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système.
- 5- Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur.
- 6- Transformations de l'état d'un système (opération, évolution).
- 7- Rappels des lois des gaz parfaits.

#### **Chapitre 2 : Le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :**

1. Le travail, la chaleur, L'énergie interne, Notion de conservation de l'énergie.

2. Le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique : énoncé, notion d'énergie interne d'un système, application au gaz parfait, la fonction enthalpie, capacité calorifique, transformations réversibles (isochore, isobare, isotherme, adiabatique).

### **Chapitre 3 : Le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique**

1. Le 2<sup>ème</sup> principe pour un système fermé.
2. Enoncé, du 2<sup>ème</sup> principe : Entropie d'un système isolé fermé.
3. calcul de la variation d'entropie : transformation isotherme réversible, transformation isochore réversible, transformation isobare réversible, transformation adiabatique, au cours d'un changement d'état, au cours d'une réaction chimique.

### **Chapitre 4 : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système**

- 1- Introduction.
- 2- Energie et enthalpie libre. 3- Les équilibres chimiques

#### **Mode d'évaluation :**

Contrôle continu

#### **Références bibliographiques :**

1. C. Coulon, S. Le Boiteux S. et P. Segonds, Thermodynamique Physique – Cours et exercices avec solutions, Edition Dunod.
2. H.B. Callen, Thermodynamics, Cours, Edition John Wiley and Sons, 1960
3. R. Clerac, C. Coulon, P. Goyer, S. Le Boiteux & C. Rivenc, Thermodynamics, Cours et travaux dirigés de thermodynamique, Université Bordeaux 1, 2003
4. O. Perrot, Cours de Thermodynamique I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011
5. C. L. Huillier, J. Rous, Introduction à la thermodynamique, Edition Dunod.

# 1 GÉNÉRALITÉS SUR LA THERMODYNAMIQUE

La **Thermodynamique** est définie comme la science qui étudie les phénomènes où intervient la **température**. Elle est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines thermiques construites, la relation entre les phénomènes **thermiques** et les phénomènes **dynamiques**, d'où son nom.

La thermique est la science qui étudie les échanges de quantité de chaleur. Ces échanges sont parfois accompagnés des variations des dimensions géométriques mettant en jeu un travail mécanique. La considération simultanée de ces deux parties de la physique constitue la thermodynamique. La thermodynamique a donc pour objectif principal, l'étude des relations entre la mécanique et la chaleur.

## 1.1 Echelles d'étude

### 1.1.1 Echelle macroscopique :

L'échelle macroscopique correspond au domaine observable expérimentalement. L'état d'un gaz sera défini par des grandeurs mesurables expérimentalement (température, pression, volume, quantité n de matière).

### 1.1.2 Echelle microscopique :

L'échelle microscopique correspond aux particules élémentaires, c'est-à-dire dans le cas d'un gaz aux diverses molécules. Dans ce cas, l'état d'un gaz nécessite la connaissance des positions et des vitesses de N particules (N de l'ordre du nombre d'Avogadro,  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

### 1.1.3 Echelle mésoscopique :

L'échelle mésoscopique est l'échelle intermédiaire entre celle de la mole (échelle macroscopique) et celle de la molécule (échelle microscopique).

### 1.1.4 Exemple : la masse volumique

Soit  $d\tau$  le volume autour du point M d'un corps, petit vis-à-vis du volume occupé par tout le corps, mais grand par rapport à la taille d'une molécule. On note  $dm$  la masse de ce volume élémentaire. La masse volumique du corps au point M est alors :  $\rho = \frac{dm}{d\tau}$

Au niveau macroscopique, on définirait une valeur moyenne ; au niveau microscopique, on obtiendrait des valeurs discontinues.

## 1.2 Systèmes. Variables d'état. Etat d'équilibre. Equations d'état.

### 1.2.1 Système

Nous appelons **système** un ensemble constitué d'un grand nombre de particules. Tout système sera en interaction avec d'autres systèmes de l'Univers qui constituent le **milieu extérieur**. **L'interaction se traduit par des échanges de matière et des échanges d'énergie sous forme de travail et de chaleur.**

Un système et son milieu extérieur peuvent ne pas présenter de différences de nature, mais l'observateur les différencie par le rôle qu'il leur fait jouer, les frontières les séparant pouvant être réelles ou fictives. Un système est **fermé** s'il ne peut échanger de la matière avec l'extérieur, dans le cas inverse il est **ouvert**.

Un système fermé est **isolé** s'il n'échange aucune énergie avec l'extérieur, il n'est pas isolé s'il échange de l'énergie.

Système	Echange Matière	Echange Energie
isolé	non	non
fermé	non	oui
ouvert	oui	oui

### 1.2.2 Equilibre thermodynamique et variables d'état d'un système

En Thermodynamique, on décrit l'état d'un système par l'introduction d'un nombre restreint de **paramètres mesurables** qui rendent compte de l'état du système. On les appelle **variables**

## **d'état.**

C'est l'expérience qui est déterminante pour définir les variables d'état d'un système. La **température**, la **pression**, le **volume** et la **quantité de matière** sont les variables d'état les plus couramment nécessaires. Ce ne sont pas les seules mais, sauf cas très exceptionnel, nous n'envisagerons que ces seules variables d'état dans le cadre de ce cours où on s'intéresse principalement aux fluides et en particulier aux gaz.

Certaines variables ne sont pas additives car ne dépendent pas de la masse du système : ce sont des **variables intensives (Pression, Température...)**. Par contre, celles qui dépendent de la masse du système sont extensives (**volume, nombre de mole ...**)

Un système est en **état d'équilibre** si les variables d'état du système sont constantes dans le temps et uniformes dans toute partie homogène du système.

Dans **un système en état d'équilibre**, on appelle **équation d'état** toute relation entre les variables d'état. Généralement, les corps homogènes obéissent à une équation d'état de la forme  $f(p, V, T, n \text{ ou } m) = 0$ .

Pour un système fermé, la quantité de matière est fixée et ne doit pas être considérée comme une variable d'état. Le nombre de variables d'état indépendantes pour ces systèmes est égal à deux et l'équation d'état peut être définie par :  $V = V(T, p)$  **ou**  $P = P(T, V)$  **ou**  $T = T(P, V)$  qui veut dire, par exemple, que le volume  $V$  est une fonction des variables indépendantes  $T$  et  $P$ .

**Exemple** : Soit le mur extérieur d'une maison chauffée. Sa température varie d'un endroit à un autre du mur, de la température intérieure à celle extérieure. Le système "mur" est en **état de déséquilibre** même si, en chaque endroit, la température est constante. Dans ce dernier cas, on dira que le mur est en régime **permanent**. Si la température évoluait au cours du temps, le mur serait en régime **transitoire**.

### **1.2.3 Variables intensives et extensives**

Nous considérons un système **homogène**  $\Sigma$ , **sous une seule phase et en équilibre**. Les variables d'état  $y$  sont uniformes et constantes. Elles sont liées par une **équation d'état**  $f(P, V, T, n \text{ ou } m) = 0$ . Considérons une partie  $\Sigma'$  de  $\Sigma$  et notons que dans cette partie  $\Sigma'$ , la pression  $P$  et la température  $T$  sont **inchangées** alors que le volume est devenu  $\lambda V$  et la quantité de matière devient  $\lambda n$  ou  $\lambda m$  où  $\lambda$  est compris entre 0 et 1. Les variables d'état ont un caractère différent. On dira que **pression et température** sont des variables **intensives** tandis que le **volume et la quantité de matière** sont des variables **extensives**. Ainsi si nous écrivons l'équation d'état pour  $\Sigma$  sous la forme  $V = V(T, P, n \text{ ou } m)$ , elle s'écrira pour  $\Sigma'$  sous la forme  $\lambda V = V(T, P, \lambda n \text{ ou } \lambda m)$  c'est à dire que la fonction  $V$  est une fonction homogène de degré 1 en  $n$  ou en  $m$ .

La notation générale que nous utilisons est la suivante :

$$V = V(T, P, n \text{ ou } m) = nV_M(T, P) = m\bar{V}(T, P)$$

L'indice  $M$  indique qu'une quantité est rapportée à une mole de matière (on dit molaire), la barre indique qu'elle est rapportée à l'unité de masse de matière (on dit massique). La quantité  $PV$ , produit d'une variable intensive par une variable extensive est **extensive**.

## **1.3 Quelques relations mathématiques**

*L'outil mathématique nécessaire à la Thermodynamique repose sur le calcul différentiel.*

### **1.3.1 Notation concernant les dérivées partielles**

Soit une phase dont les variables d'état sont  $P$ ,  $V$  et  $T$  et liées par l'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$  qui peut se mettre sous la forme  $P = P(V, T)$ .

En thermodynamique, la quantité  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  se lit : dérivée partielle de  $P$  par rapport à  $T$  à  $V$  constant.

Ainsi, la différentielle de  $P$  s'écrit :  $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$  (1)

Pour les équations d'état  $T=T(P,V)$  et  $V=V(P,T)$ , les différentiels des variables peuvent être recherchés. Ce qui donne :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (2)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (3)$$

En remplaçant l'équation (3) dans (1), on obtient :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] \text{ soit}$$

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

Par identification,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 1 \quad (4) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5)$$

En multipliant la relation (5) par  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ , on obtient :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 : \text{C'est la relation cyclique en thermodynamique}$$

### 1.3.2 Application :

Pour les gaz de Clausius,  $P(V-b)=RT$ , montrer que la relation cyclique est vérifiée

### 1.3.3 Forme différentielle

Soit  $x$  et  $y$  deux variables indépendantes. L'expression  $dA = X(x,y)dx + Y(x,y)dy$  est une forme différentielle.

Si  $dA$  est une différentielle totale alors  $X = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y$  et  $Y = \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x$

Si  $\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x$  alors  $dA$  est une différentielle totale exacte.

Si  $dA$  est une différentielle totale exacte, il est plus facile de retrouver l'expression de  $A$  par une intégration de  $dA$ .

Ainsi,  $X = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y$  d'où  $A(x,y) = \int X(x,y)dx = F(x,y) + K(y)$  avec  $F(x,y)$ , une primitive particulière de  $X(x,y)$  et  $K(y)$ , une fonction de  $y$  seulement.

Comme  $Y(x,y) = \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x$  alors  $Y(x,y) = \left(\frac{\partial F(x,y)}{\partial y}\right)_x + K'(y)$

De cette relation, on retrouve une équation de  $K'(y)$  facile à intégrer.

L'expression de  $A(x,y)$  est donnée enfin par :  $A(x,y) = F(x,y) + K(y)$

## 1.4 Transformations d'un système

Dans une **transformation** on note la variation d'au moins une variable d'état du système qui évolue d'un **état initial** à un **état final**. Sauf pour les systèmes fermés et isolés où il y a transformation spontanée du système vers un état d'équilibre si celui-ci n'était pas en état d'équilibre, la **transformation se produit par l'action du milieu extérieur**. Pour que la transformation puisse être définie convenablement, il conviendra que les **états initial et final soient des états d'équilibre**. Si l'état initial et l'état final sont **identiques**, la transformation est appelée **cycle**.

### 1.4.1 Les différents types de transformations

- Transformations quasi-statiques

Si dans une transformation, le système reste, à chaque instant, très voisin d'un état d'équilibre, la transformation est dite **quasi-statique**. A chaque instant, en première approximation, les variables d'état restent définies.

- **Transformations réversibles**

Une transformation est dite réversible si le système évolue en passant par une suite continue **d'états d'équilibre** et s'il existe une transformation permettant de ramener le système et le milieu extérieur, à chaque instant, à l'équilibre précédent. En fait, cette transformation ramène système et milieu extérieur dans leurs états initiaux. Il y a contradiction entre état d'équilibre et évolution, aussi une transformation réversible n'est pas réalisable en toute rigueur. On peut, au mieux, s'en approcher par une transformation quasi-statique avec possibilité de revenir à l'état précédent.

- **Transformations irréversibles**

Ce sont toutes celles qui ne remplissent pas les conditions de la réversibilité.

#### 1.4.2 Quelques transformations usuelles en Thermodynamique

- **Transformation isobare** : la pression du système qui subit la transformation reste constante tout au long de la transformation
- **Transformation isotherme** : la température du système qui subit la transformation reste constante tout au long de la transformation
- **Transformation isochore** : le volume du système qui subit la transformation reste constant tout au long de la transformation
- **Transformation adiabatique** : la chaleur du système qui subit la transformation reste constante tout au long de la transformation

#### 1.4.3 Représentation d'une transformation

Deux types de diagramme permettent de représenter très simplement les transformations des fluides en général : le diagramme d'**Amagat** et celui de **Clapeyron**.

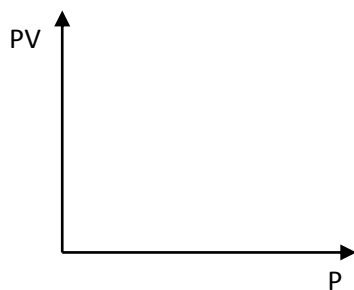


Diagramme d'Amagat

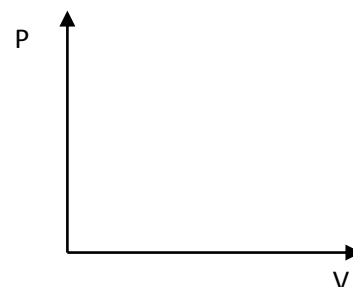


Diagramme de Clapeyron

#### Remarque

A chaque instant d'une transformation réversible, voire quasi-statique, on peut écrire les équations d'état du système. On trouve, en plus, une relation entre les variables d'état liées à la transformation. Il ne faut pas donner un statut d'équation d'état à cette dernière relation.

#### 1.5 Température et équation d'état des gaz parfaits

"Il fait chaud", "il fait froid", "c'est chaud", "c'est froid" ... ce sont là autant d'expressions du langage courant pour traduire le fait que la température fait partie du quotidien humain. La première notion de température est donc physiologique et sensitive.

Cependant, nos sensations sont insuffisantes pour établir une échelle de température et comparer des températures.

L'observation et l'expérience nous apprennent qu'un même système change (par exemple changement de volume) lorsque nos sensations de température évoluent. Ce constat va nous permettre de préciser quantitativement le **paramètre physique température**.

### 1.5.1 Principe de Thermométrie (ou Principe 0 de la Thermodynamique)

Considérons deux corps isolés en état d'équilibre. Mis en **contact thermique** entre eux ils évoluent vers de nouveaux états d'équilibre. Le principe 0 de la Thermodynamique affirme que la variable d'état **température** est caractéristique des états d'équilibre atteints.

En d'autres termes et en raisonnant de proche en proche, des systèmes mis en contact thermique évoluent vers des états d'équilibre où ils ont même température.

### 1.5.2 Echelles de température. Echelle légale

#### a. Thermométrie et grandeur thermométrique

La température n'est associée à aucune loi physique, nous pouvons donc choisir des valeurs arbitraires correspondant à des états d'équilibre déterminés. Ainsi la température peut être la valeur d'une grandeur physique d'un système ou une fonction monotone arbitraire de cette grandeur à condition d'établir une correspondance bi-univoque entre cette grandeur physique et la température. Par comparaison des états d'équilibre d'autres systèmes avec ceux du système choisi, on mesurera la température des autres systèmes.

Le système est appelé **thermomètre** et la grandeur physique **grandeur thermométrique**.

**Exemple:** si le thermomètre est un fil, la grandeur thermométrique sa longueur. La longueur dépend alors de la température puisque, si je "chauffe" le fil, je change ma sensation de toucher et je conclus que la température a varié. Je constate que la longueur varie. La température peut être définie soit comme la valeur de la longueur elle-même, soit comme une fonction monotone arbitraire de cette longueur.

Il s'en suit que pour rendre la notion de température quantitativement utilisable par chacun, il a fallu définir une **échelle universelle** c'est à dire un thermomètre de référence, une grandeur thermométrique et une fonction monotone entre cette grandeur et la température. La Science ne s'est pas faite en un jour et la définition actuelle de l'échelle légale de température est le résultat de tâtonnements successifs. C'est pourquoi, de nos jours, au quotidien, coexistent l'échelle Kelvin, l'échelle Celsius et l'échelle Fahrenheit

#### Faits expérimentaux

- **Points fixes**

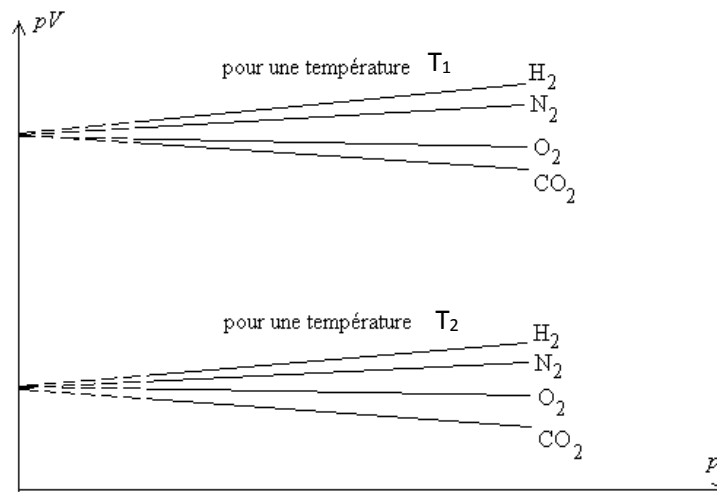
Certains états d'équilibre sont particulièrement utiles car facilement reproductibles. On les appelle **points fixes**. Il s'agit des états d'équilibre de deux phases d'un même corps pur sous une pression donnée (solide en fusion, liquide en ébullition, ...) ou de trois phases d'un même corps pur ce qui se produit à une certaine pression (point triple). Ces états d'équilibre sont facilement reproductibles car indépendants des masses des phases en présence.

**Exemple :** la résistance ou la longueur d'un fil de platine immergé dans un mélange de glace et d'eau sous une pression donnée est indépendante des masses d'eau et de la glace en présence et reprend toujours la même valeur si on refait le mélange, la pression étant inchangée.

- **Le gaz parfait, limite de comportement de tous les gaz réels.**

L'expérience montre que, si l'on trace les courbes de compressibilité isotherme pour un nombre donné de molécules, on obtient dans un diagramme  $p, pV$  dit diagramme d'Amagat les courbes ci-après.





La limite  $\lim_{p \rightarrow 0}(pV)$  a la même valeur pour une température  $\theta$  fixée. Cette limite est proportionnelle au nombre de molécules  $N$  ou de moles  $n$  ( $N = n\mathcal{N}$  où  $\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23}$  est le nombre d'Avogadro). Cette limite est indépendante du gaz considéré.

Ainsi  $\lim_{p \rightarrow 0}(pV) = nf(T)$  pour tous les gaz.

**Définition du gaz parfait** : Un gaz qui aurait, quelle que soit la pression, le comportement de tout gaz réel à pression nulle est appelée **gaz parfait**. Les variables d'état pression  $p$ , volume  $V$ , température  $T$  et nombre de moles  $n$  sont liées par l'équation d'état  $PV = nf(T)$

#### b. Echelle légale de température

Le Kelvin : proposé en 1954, adopté en 1967 par le Comité International des Poids et Mesures, le Kelvin est défini de la manière suivante :

- Le thermomètre de référence est le thermomètre à gaz parfait
- La grandeur thermométrique est le produit  $PV$
- La fonction monotone est linéaire soit  $PV = nRT$ 
  - où le symbole  $T$  est réservé à la température Kelvin (appelée aussi absolue)
  - où  $R$  est la constante des gaz parfaits.

La valeur de  $R$  est déterminée à partir d'un point fixe de référence (celui de l'équilibre des trois phases solide, liquide et gazeuse du corps pur  $H_2O$  appelé point triple de l'eau). Pour ce point fixe, on a donné la valeur 273,16 à la température. La mesure de  $PV$  à cette température, pour une mole, par extrapolation jusqu'à la pression nulle des courbes de compressibilité isotherme des gaz réels donne 2271,1 joules. Il suit que  $R = 2271,1/273,16 = 8,314 \text{ MKSA}$ . La notation symbolique du **Kelvin** est **K**.

**Remarque** :  $PV = nRT$  équation liant les variables d'état du gaz parfait est appelée **équation d'état des gaz parfaits**. Historiquement, cette relation est connue sous le nom de **loi de Boyle-Mariotte**.

Bien que valable en toute rigueur à la pression nulle, cette équation s'applique avec des précisions très satisfaisantes jusqu'à des pressions de quelques atmosphères pour les gaz réels. Nous verrons dans un autre paragraphe, les détails sur les gaz parfaits.

#### c. Autres échelles de température

Pour les échelles Celsius (notation  $t$ ), Fahrenheit (notation  $F$ ) et Réaumur (notation  $R$ ), seule diffère dans la définition la fonction monotone qui reste linéaire mais de la forme :

$$pV = a\theta + b.$$

Les correspondances sont souvent établies de la manière suivante :

$$\frac{pV - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} = \frac{T - 273,15}{100} = \frac{t - 0}{100} = \frac{F - 32}{180} = \frac{R - 0}{80}$$

où  $(pV)_{100}$  et  $(pV)_0$  correspondent respectivement aux points fixes d'ébullition de l'eau et de fusion de la glace sous la pression atmosphérique normale, les températures respectives étant 373,15 K et 273,15 K soient encore 100 °C et 0 °C. Il y a une simple translation entre les échelles Celsius et Kelvin :  $t = T - 273,15$ .

### 1.5.3 La mesure des températures

Mesurer une température s'avère souvent difficile ; en effet, faire un étalonnage précis d'un thermomètre soulève des problèmes, introduire le thermomètre à l'endroit où l'on veut connaître la température perturbe, parfois notablement, la température. Mis à part quelques laboratoires spécialement équipés, on ne mesure pas une température avec un "thermomètre à gaz parfait". On se sert de thermomètres (et grandeurs thermométriques) que l'on étalonne, dans la gamme de température d'utilisation, à partir des valeurs des températures de points fixes déterminées par ces quelques laboratoires.

#### a. Points fixes fondamentaux

On trouvera ci-après les températures officielles assignées à certains points fixes ; ces valeurs, sauf pour les points triples, correspondent à des états d'équilibre sous la pression atmosphérique normale.

ETAT D' EQUILIBRE	$T(K)$	$T(^{\circ}C)$	ETAT D' EQUILIBRE	$T(K)$	$T(^{\circ}C)$
Point d'ébullition de l'hélium	4,2	-268,95	Point de fusion de l'eau	273,15	0
Point triple de l'hydrogène	13,81	-259,34	Point triple de l'eau	273,16	0,01
Point d'ébullition de l'hydrogène à 33330,6 Pa	17,04	-256,11	Point d'ébullition de l'eau	373,15	100
Point d'ébullition de l'hydrogène	20,28	-252,87	Point de fusion du Zinc	692,73	419,58
Point d'ébullition du néon	27,1	-246,05	Point de fusion de l'argent	1235,08	961,93
Point triple de l'oxygène	54,36	-218,79	Point de fusion de l'or	1337,58	1064,43
Point d'ébullition de l'oxygène	90,19	-182,96			

#### b. Les thermomètres

##### • Le Thermomètre à " gaz parfait "

Ce sont les thermomètres de référence. Ils représentent un appareillage important et une technologie poussée pour faire les corrections nécessaires. On fait travailler le " gaz parfait " à volume constant et on étudie ses variations de pression.

##### • Les thermomètres à dilatation de liquide

Ils utilisent le mercure avec ses performantes caractéristiques:

- il peut être obtenu très pur par distillation,
- il ne mouille pas le verre,
- il est liquide dans un domaine étendu de température (de -39 °C à 360 °C),
- sa conductivité thermique est très bonne, par suite il se met rapidement en équilibre thermique avec le corps en contact,
- sa capacité calorifique est faible ( $0,5 \text{ cal/cm}^3 \cdot ^{\circ}C$ ) est à peu près égale à celle du verre.

Les thermomètres à liquide comprennent un réservoir, dont le volume n'exède pas  $1 \text{ cm}^3$ , soudé à une tige capillaire de diamètre intérieur de quelques dixièmes de millimètre. La paroi

est mince pour permettre l'établissement rapide de l'équilibre thermique. Avec une bonne approximation, on peut considérer que le volume  $V$  du liquide dans le thermomètre varie avec la température suivant la relation  $V = V_0(1 + at)$ .

Pour le mercure dans le verre, on prend pour  $a$  la valeur moyenne de  $1/6300$ .

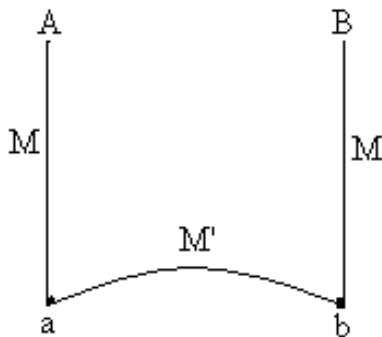
Au-dessous de  $-39^\circ\text{C}$ , on utilise l'éthanol jusqu'à  $-80^\circ\text{C}$ , le toluène jusqu'à  $-90^\circ\text{C}$ , le pentane jusqu'à  $-200^\circ\text{C}$ . Au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ , le gallium permet d'atteindre  $1000^\circ\text{C}$ .

- **Les thermomètres à tension de vapeur saturante**

La vapeur d'un corps en équilibre avec son liquide est dite saturante. Sa pression  $P_s$  n'est fonction que de la température. Parmi les diverses expressions utilisées pour représenter  $P_s$ , on adopte souvent celle du type  $\ln(P_s) = A - \frac{B}{T} + C \ln(T)$ .

Ces thermomètres sont utilisés aux basses températures avec des gaz comme  $O_2, N_2, H_2, He$  pour lesquels les variations de  $P_s$  avec  $T$  sont considérables.

- **Les thermocouples**



Ils sont fabriqués à base de trois fils constitués de deux métaux ou alliages différents  $M$  et  $M'$ . Ils sont soudés (ou en contact) en  $a$  et  $b$  où règnent des températures  $t_a$  et  $t_b$ . Il apparaît en  $A$  et  $B$  une force électromotrice  $e$  fonction de l'écart de températures. Des relations de type  $e = A(t_a - t_b) + B(t_a - t_b)^2$  sont utilisées pour déterminer l'écart de température.

Leur domaine d'utilisation varie entre  $-180$  et  $2500^\circ\text{C}$ .

- **Les thermomètres à résistance**

On utilise le fait que la résistance électrique d'un fil métallique dépend de la température. On mesure sa résistance par exemple par la méthode du pont de Wheastone. La température est le plus souvent définie par des relations du type  $R = R_0(1 + At + Bt^2)$ . Les métaux utilisés sont principalement, le platine pour des températures comprises entre  $-183$  et  $630^\circ\text{C}$ , le cuivre pour des températures inférieures à  $150^\circ\text{C}$ , le nickel pour des températures comprises entre  $0$  et  $150^\circ\text{C}$ .

- **Les thermistances**

La résistance d'un échantillon semi-conducteur est très sensible à la température. On utilise des thermistances pour mesurer de très faibles variations de température suivant des relations de type  $R = R_0 \exp \left[ a \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$

- **Les thermomètres à quartz**

La fréquence de résonance d'un quartz piézoélectrique varie avec la température. Le domaine d'utilisation est entre  $-200$  et  $600^\circ\text{C}$ .

- **Les pyromètres optiques**

Ils sont utilisés aux températures très élevées. Leur fonctionnement fait appel aux lois du rayonnement thermique.

- **Les très basses températures (quelques mK)**

Ces très basses températures s'obtiennent en faisant subir à un sel paramagnétique une magnétisation isotherme puis une désaimantation adiabatique. Après l'opération décrite la température du sel évolue de  $T_1$  à  $T_2$  suivant la formule,

$$T_2 = T_1 \left(1 - \frac{3}{32} \frac{\mu_0 C c H^2}{\sigma T_1^5}\right)^{1/3}$$

où  $H$  est le champ magnétique,  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide,  $C$  la constante de Curie,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann.

## 1.6 Applications simples de l'équation d'état des gaz parfaits

### 1.6.1 Un gaz parfait obéit aux lois de Gay-Lussac et de Charles

- On dit qu'un gaz obéit à la loi de Gay-Lussac si, à pression constante, son volume est proportionnel à la température. Ainsi, pour un gaz parfait à  $P = Cte$ , on a  $V/V_0 = T/T_0$  donc : à  $P = Cte$ ,  $V/T = V_0/T_0 = Cte$ . Si on change la valeur de  $p$ , cette dernière constante change. La constante est donc une fonction de  $P \Rightarrow V/T = \varphi(P)$
- On dit qu'un gaz obéit à la loi de Charles si, à volume constant, sa pression est proportionnelle à la température. Ainsi, pour un gaz parfait à  $V = Cte$ , on a  $P/P_0 = T/T_0$  (Loi de Charles) donc : à  $V = Cte$ ,  $P/T = P_0/T_0 = Cte$ . Si on change la valeur de  $V$ , cette dernière constante change. C'est donc une fonction de  $V \Rightarrow P/T = \psi(V)$

En réunissant ces deux résultats, on obtient  $T = \frac{V}{\varphi(P)} = \frac{P}{\psi(V)}$ .

Soit  $V\psi(V) = P\varphi(P) = Cte = C$  puisque la relation doit être vraie quels que soient  $V$  et  $P$ .  $\Rightarrow \psi(V) = \frac{C}{V}$  soit encore **PV = CT**

### 1.6.2 Equations d'état des gaz

Il n'existe pas d'équation universelle rendant compte des courbes des isothermes des gaz. Pour des valeurs faibles de  $p$ , nous devons retrouver l'équation d'état des gaz parfaits **PV=nRT**. Des équations classiques sont donc :

- $PV = nRT + B(T)P + C(T)P^2 + \dots$
- $PV = nRT + B'(T)/V + C'(T)/V^2 + \dots$

La validité de ces équations dépend, pour la précision voulue, essentiellement du domaine de variation de la pression.

Ainsi jusqu'à 2 atmosphères, et même 10 ou 20, on utilise l'équation d'état des gaz parfaits.

#### a. Covolume

L'équation  $PV = nRT + B(T)P$  s'écrit  $P[V - B(T)] = nRT$

Si la pression augmente énormément à une température donnée, le volume  $V$  tend vers la valeur  $B(T) = nb(T)$  qui, suivant l'hypothèse atomique, représente le volume occupé par les molécules du gaz " entassées " les unes sur les autres. Ce volume limite est appelé **covolume**. Compte tenu de cette interprétation, il est logique que  $b$  soit pratiquement indépendant de la température.

#### b. Mélange idéal de gaz parfaits

Dans une enceinte de volume  $V$ , nous mélangeons différentes substances chimiques en phases gazeuses sans possibilité de réactions chimiques entre elles. **Le mélange est dit idéal**. Si  $p$  la pression du mélange est suffisamment faible, l'expérience montre que :

$PV = (\sum n_i)RT = nRT$  où  $n_i$  est le nombre de moles du gaz  $i$  et  $n$  le nombre total de moles gazeuses sans distinction de la substance gazeuse. **Le mélange se comporte comme un gaz parfait**.

Si le gaz  $i$  était seul dans l'enceinte, il se comporterait comme un gaz parfait et sa pression  $P_i$  serait donnée par la relation  $P_i V = n_i RT$ . On remarquera que la pression  $P$  dans le mélange est liée aux pressions  $P_i$  par la relation  $P = \sum P_i$ .  $P_i$  est appelée pression partielle du gaz  $i$  dans

le mélange. **La pression du mélange est la somme des pressions partielles.** On appelle fraction molaire du gaz  $i$  dans le mélange, la quantité  $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ .

On déduit que  $P_i = X_i P$ .

La quantité  $\sum n_i M_i = m$  représente la masse totale du mélange si  $M_i$  est la masse molaire du gaz  $i$ .

On définit la " masse molaire du mélange " par  $M = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{m}{n}$ .

#### c. Autre écriture de l'équation d'état des gaz parfaits

$pV = nRT$  s'écrit aussi  $pV = (m/M) RT = mrT$  où  $r = R/M$ .

Si  $N$  est le nombre de molécules du gaz,  $N = n\mathcal{N}$  où  $\mathcal{N} = 6.0221367 \times 10^{23}$  est le **nombre d'Avogadro**.

De même,  $PV = nRT \Rightarrow PV = NkT$  où  $k = R/\mathcal{N} = 1.380658 \times 10^{-23}$  est la **constante de Boltzmann**.

L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit encore  $P = n^*RT = N^*kT$  en introduisant  $n^* = n/V$  la densité volumique molaire et  $N^* = N/V$  la densité volumique des molécules.

**Remarque :** localement la pression est proportionnelle à la densité des molécules

#### 4.4. Masse volumique et densité des gaz parfaits

Soit  $\mu = m/V$  la masse volumique. On obtient pour les gaz parfaits que  $\frac{P}{\mu} = \frac{RT}{M}$  (autre écriture de l'équation d'état des gaz parfaits).

On appelle densité d'un gaz le rapport de la masse d'un certain volume de gaz sur la masse du même volume d'air pris dans les mêmes conditions de pression et de température.

$$d = \frac{m}{m_a} = \frac{\mu V}{\mu_a V} = \frac{\mu}{\mu_a} = \frac{M}{M_a}; M_a = 29g \Rightarrow M = 29d \text{ (en grammes)}$$

#### 1.6.3 Equation d'état de Van der Waals

Dans un fluide réel, les interactions entre molécules ne sont plus négligeables et une molécule frappant une paroi est ralentie à l'instant du choc par la présence des autres molécules toutes situées d'un même coté.

Ainsi le choc sera moins important que dans le cas du gaz parfait. Le terme  $p$ , représentant la pression dans l'équation d'état des gaz parfaits, doit être remplacé par  $p + \pi$  où  $p$  est la pression du gaz réel et  $\pi$  un terme devenant nul lorsque la pression tend vers 0 c'est à dire lorsque le comportement du gaz réel tend vers celui du gaz parfait.

Ainsi, une équation d'état assez générale pour un fluide réel est  $(P + \pi)(V - nb) = nRT$

Ainsi dans l'équation d'état de Van der Waals, et on obtient  $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$  avec

$\pi = \frac{n^2 a}{V^2}$  (Il s'agit des résultats expérimentaux).

Cette équation de Van der Waals interprète la température de Mariotte. En recherchant l'expression de  $p$  dans l'équation de Van der Waals, on obtient pour  $b \ll V$ :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \cong \frac{nRT}{V} (1 + \frac{nb}{V}) - \frac{n^2 a}{V^2} + \varepsilon(\frac{1}{V^3}) \Rightarrow PV = nRT + \frac{n^2}{V} (bRT - a)$$

Pour  $T = T_M = \frac{a}{bR}$ , l'équation de Van der Waals s'approche au mieux de l'équation d'état des gaz parfaits.

D'**autres équations d'état** de type Van der Waals existent aussi pour les gaz réels. On peut citer par exemple celle de :

- **Diétérici** :  $P(V - nb) = nRT \exp(-\frac{na}{RTV})$  ;
- **Berthelot** :  $(P + \frac{n^2 a'}{TV^2})(V - nb) = nRT$  ;

- **Clausius** :  $\left(P + \frac{n^2 a''}{T(V+nb)^2}\right)(V - nb) = nRT$ .

Les équations de Van der Waals, Diétérici, Berthelot ou Clausius peuvent, dans certaines limites, s'appliquer aux liquides.

### 1.7 Propriétés thermoélastiques des gaz : Coefficients thermoélastiques

Ces coefficients (déterminés expérimentalement et que l'on trouve dans les livres de données thermodynamiques) permettent d'établir les équations d'état. Il s'agit du :

- **Coefficient de dilatation à pression constante** :  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- **Coefficient d'augmentation de pression à volume constant** :  $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
- **Coefficient de compressibilité isotherme** :  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

La relation mathématique  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$  permet d'avoir :  $\frac{\alpha}{\beta \chi_T} = P$

La dérivation de l'équation d'état donne les coefficients thermoélastiques et l'intégration de deux des coefficients thermoélastiques fournit l'équation d'état.

Pour un gaz parfait,  $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$ ;  $\chi_T = \frac{1}{P}$

## 2 LA QUANTITE DE CHALEUR

### 2.1 Notion de chaleur.

1er cas : Prenons un nageur (température interne  $T \approx 37^\circ\text{C}$ ) qui nage dans la mer ( $20^\circ\text{C}$ ) : il a une sensation de froid. Il perd donc de la chaleur que l'on notera par exemple  $Q$ .

**Pourtant** : sa température est restée à  $37^\circ\text{C}$ . Il a donc cédé de la chaleur  $Q$  sans se refroidir: chaleur et température sont donc deux "concepts" différents :  $Q \neq T$

2ème cas : promenons-nous dans la forêt pendant que la température extérieure est de  $20^\circ\text{C}$ , on s'y sent bien... alors que dans l'eau de mer précédente (même température) on avait froid.

3ème cas : il fait beau, nous nous promenons toujours dans la forêt, il fait toujours

$20^\circ\text{C}$ ...on se sent toujours très bien... puis un vent se met à souffler à  $30\text{ km/h}$ ... on a un peu plus froid (sensation de  $17^\circ\text{C}$  extérieur) alors que notre thermomètre indique toujours  $20^\circ\text{C}$ .

**Interprétation** : notre sensation de froid ne dépend pas uniquement de la température de notre corps ou de notre environnement, mais également de la *chaleur* (notion floue pour le moment) que l'on perd. Dans le 1er cas, l'eau évacuait beaucoup de chaleur de notre corps (l'eau est conductrice de chaleur) : on perdait donc beaucoup de chaleur alors que notre température interne restait sensiblement constante... mais on avait froid.

Température et chaleur sont donc 2 choses différentes. Dans le 2ème cas on perdait moins de chaleur que dans l'eau (l'air immobile est un bon isolant thermique) on se sentait donc bien alors que la température était identique à celle de la mer. Dans le 3ème cas, le vent évacuait de la chaleur de notre corps. On compte une sensation de froid de  $-1^\circ\text{C}$  pour  $10\text{ km/h}$  de vent) et on avait donc un peu plus froid, il s'agissait d'un cas intermédiaire entre le 1er et le 2ème cas. Si l'on avait eu un gros manteau, on aurait perdu beaucoup moins de chaleur et on aurait eu trop chaud... l'homme doit évacuer de la chaleur pour pouvoir se maintenir à  $37^\circ\text{C}$ ... Bref on aura compris que la température n'est pas synonyme de chaleur, même si ces 2 notions sont liées.

Mettons également un morceau de métal chaud dans un bain d'eau contenant de la glace ( $T = 0^\circ\text{C}$ ). Le métal s'est refroidi (il a donc cédé une quantité de chaleur  $Q$ ) mais la température du bain (qui a reçu la quantité de chaleur  $Q$ ) reste à  $0^\circ\text{C}$ , la quantité de chaleur  $Q$  cédée par le métal a simplement fait fondre un peu plus de glace. **Ce n'est donc pas parce qu'un corps (ici le bain) reçoit de la chaleur que sa température augmente, de même ce n'est pas parce que le nageur perdait de la chaleur que sa température diminuait. Chaleur et température sont donc vraiment 2 grandeurs différentes.**

### 2.2 Chaleur : grandeur physique (elle est donc mesurable).

Nous avons vu, dans l'expérience précédente, que la chaleur faisait fondre la glace, sans pour autant augmenter la température du bain. Cette notion de chaleur (on dit aussi "quantité de chaleur") est un peu floue mais on peut imaginer une expérience qui nous permet de mesurer la *quantité de chaleur* qu'absorbe la glace (et donc celle que dégage un corps). Cela donne alors un sens plus concret à cette notion de *chaleur*.

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

- $Q$  est proportionnel à la fois à la masse  $M$  du corps, à la différence entre la température initiale et la température finale  $\Delta T$  du corps et liée au corps
- Cela se résume par la relation  $Q = M \cdot c \cdot \Delta T$ .

$c$  définit la "chaleur massique" ou "capacité calorifique massique du corps" :  $c = Q/(M \cdot \Delta T)$ , c'est-à-dire la faculté qu'à le corps de céder de la chaleur  $Q$  pour un refroidissement  $\Delta T$  donné.

**Remarque** : Un thermostat est un dispositif qui fournit ou emmagasine une chaleur  $Q$  en gardant sa température constante donc  $\Delta T = 0$  pour  $Q \neq 0$  : il possède donc une chaleur massique  $c$  infinie).

### 2.3 Chaleur = énergie.

Si on remue de l'eau avec une grosse cuillère, alors la température de l'eau va augmenter de  $\Delta T$  (frottement de la cuillère contre les molécules d'eau). Joule a eu l'idée de comparer l'élévation de température  $\Delta T$  à l'énergie mécanique dépensée pour obtenir  $\Delta T$ . Pour cela il a fixé les cuillères en bois (des pales en fait) à l'axe d'une poulie entraînée par une masse : la masse qui tombe libère son énergie potentielle (travail mécanique  $m \cdot g \cdot h$ ) et provoque une élévation de température  $\Delta T$  de l'eau du bac. Cette élévation  $\Delta T$  de température est provoquée cette fois-ci par une énergie mécanique (travail des forces de frottement) et non plus directement par un apport de chaleur comme dans le paragraphe précédent.

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

L'expérience de Joule permet de trouver  $J$  :

le travail des forces de frottement est égal à  $m \cdot g \cdot h$  et provoque l'échauffement de  $\Delta T$ , or pour échauffer de  $\Delta T$  l'eau, il faudrait apporter la chaleur  $Q = M \cdot c \cdot \Delta T \times J$ . L'échauffement dû au travail est le même si  $Q = W$ , c'est à dire si  $M \cdot c \cdot \Delta T \times J = m \cdot g \cdot h$ .

On en déduit la valeur de la constante de conversion  $J = m \cdot g \cdot h / (M \cdot c \cdot \Delta T)$ . L'expérience nous montre que  $J \approx 4180 \text{ J/kcal}$ .

Pour pouvoir comparer facilement les corps entre eux on a tout simplement posé

$J = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour échauffer de l'eau de  $14,5^\circ\text{C}$  à  $15,5^\circ\text{C}$ .

#### Remarques :

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

### 2.4 Signe de la chaleur $Q$ et énergie interne $U$ .

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

Ainsi si le corps reçoit  $Q = 3\text{kJ}$ , alors sa température pourra s'élever de  $\Delta T = Q/(Mc) > 0$ , c'est-à-dire  $T_{\text{finale}} > T_{\text{initiale}}$ . Si le corps considéré est 1 L d'eau, il se sera échauffé de  $\Delta T = 0,7 \text{ K}$ .

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

On appelle "**énergie interne**"  $U$  l'énergie thermique totale que peut fournir un corps immobile (absence d'énergie potentielle et d'énergie cinétique macroscopique) sans qu'il se désagrège ou sans perdre de matière, c'est à dire ne perdant d'énergie que sous forme de chaleur (sa température tombant néanmoins à  $0 \text{ K}$  s'il a perdu  $U$ ). S'il y a variation d'énergie interne  $\Delta U$ ,



c'est que le corps a reçu ou perdu de l'énergie (sous forme de chaleur par exemple, mais cela ne sera pas obligatoire). Cela sera affiné dans les cours ultérieurs. Pour un fluide, l'énergie interne correspond à l'énergie cinétique moyenne des molécules qui le compose (en l'absence de mouvement d'ensemble).

## 2.5 Chaleur latente $Q_L$

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

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

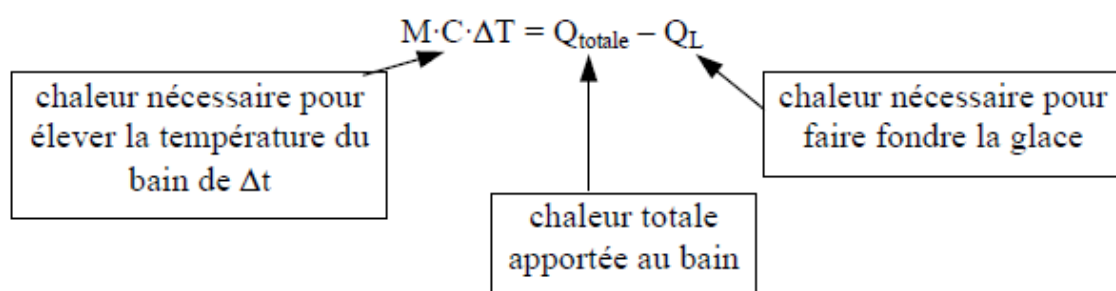
Un changement de phase s'effectue toujours à température constante (et pression constante aussi d'ailleurs).

Pour faire fondre  $M = 1$  kg de glace (à  $0^\circ\text{C}$ ) il faudra apporter la chaleur  $Q = 352 \cdot 10^3 \times M$ . le chiffre  $352 \cdot 10^3$  s'appelle "chaleur latente de fusion" (sous - entendu "massique") de la glace et on la note  $L_f$ .

$$Q_L = M \times L_f$$

Il y a également des chaleurs de combustion (on dit plus souvent le "pouvoir calorifique"). Pour augmenter la température de l'eau, il faudra d'abord apporter la chaleur nécessaire pour faire fondre la glace (chaleur latente) puis seulement ensuite la chaleur reçue en surplus aura pour effet d'augmenter la température de l'eau.

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



Il faut également comprendre que la chaleur que nécessite un changement de phase est très élevée par rapport aux chaleurs nécessaires pour élever les températures. Par exemple la chaleur latente (massique) de vaporisation de l'eau vaut  $L_v \approx 2256$  kJ/kg, c'est-à-dire qu'1 kg d'eau (1 litre) nécessite 2256 kJ pour se vaporiser (elle doit être préalablement à la température de  $100^\circ\text{C}$  si elle est contenue dans une casserole de cuisine, c'est-à-dire quand sa pression est de 1 bar). Cette valeur est à comparer à la chaleur nécessaire pour élever sa température de  $100^\circ\text{C}$  ( $0^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ )  $\approx 4180 \times 100 \approx 418$  kJ, soit 5 fois inférieure à la chaleur nécessitée pour la vaporisation.

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

## 2.6 Expressions de la quantité de chaleur $\delta Q$ en fonction des coefficients calorimétriques

Soit une mole d'un corps subissant une transformation infinitésimale au cours de laquelle la quantité de chaleur  $\delta Q$  est échangée avec le milieu extérieur. Les coordonnées thermodynamiques varient alors de  $dP$ ,  $dT$  et  $dV$ .  $\delta Q$  peut alors s'exprimer de trois façons différentes mais équivalentes suivant le choix du couple de coordonnées indépendantes.

$$\delta Q = C_V dT + l dV = C_P dT + h dP = \lambda dP + \mu dV$$

où  $C_V$ ,  $C_P$ ,  $l$ ,  $h$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  sont appelés coefficients calorimétriques.  $C_V$  et  $C_P$  sont, respectivement, capacités calorifiques à volume constant et à pression constante.

Pour un système homogène, nous avons noté que  $\delta Q$  avait un caractère extensif si bien que, compte tenu du caractère intensif de  $T$  et  $P$ , du caractère extensif de  $V$ , les coefficients  $C_V$ ,  $C_P$ ,  $h$  et  $\lambda$  sont extensifs, les coefficients  $l$  et  $\mu$  sont intensifs.

$$C_V = m \bar{C}_V = n C_{VM} ; C_P = m \bar{C}_P = n C_{PM} ; h = m \bar{h} = n h_M ; \lambda = m \bar{\lambda} = n \lambda_M$$

$\bar{C}_V$  et  $\bar{C}_P$ , qui sont respectivement les capacités calorifiques massiques à volume constant et à pression constante sont, aussi appelées chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante.

### Remarque :

- le symbole  $\lambda$  représente un coefficient calorimétrique dans les expressions ci-dessus et la conductivité thermique dans la loi de Fourier,
- l'unité de mesure de ces différents coefficients calorimétriques se détermine, sans difficulté, à partir de l'analyse dimensionnelle (équations aux dimensions) ; ainsi, par exemple,  $l$  se mesure dans le système MKSA en  $J/m^3$ .

### Relations entre les coefficients calorimétriques

Par exemple, pour  $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$  en reportant dans la première expression de  $\delta Q$  et en identifiant avec la troisième, on obtient les relations

$$\lambda = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \text{ et } \mu = 1 + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

Il est possible de recommencer la procédure autant de fois que l'on peut et de trouver autant de couple de relations entre les coefficients calorimétriques.

*Ci-dessous, nous avons indiqué les relations utiles entre les coefficients calorimétriques et conseillons au lecteur de savoir les retrouver.*

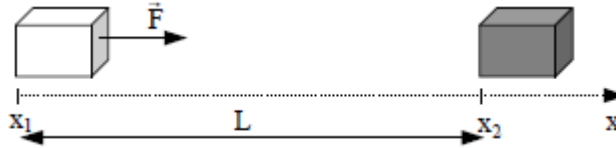
$$\begin{aligned} C_P - C_V &= l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ; h = l \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ C_P - C_V &= -h \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V ; l = h \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\ \lambda &= C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V ; \mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \end{aligned}$$

### 3 Notion de travail.

#### 3.1 Définitions

Le *travail* est une autre forme d'énergie que la chaleur, c'est l'énergie qui intervient dès qu'il y a mouvement ou déformation d'un corps. Cette énergie provoque le déplacement du corps, on dit qu'il s'agit d'un *travail* qu'on note  $W$ : **le travail est une énergie mécanique.**

#### Exemple



Pour bouger un corps sur une distance  $L=1$  mètre, admettons qu'il faille développer une force  $\vec{F}$  :

- Si  $\vec{F}$  est constante  $W = \int_0^L \vec{F} \cdot d\vec{x} = F \int_0^L dx = F \times L$
- Si  $\vec{F}$  varie dans l'espace, alors  $W = \int_{x_1}^{x_2} \vec{F} d\vec{x} = \int_{x_1}^{x_2} F dx$

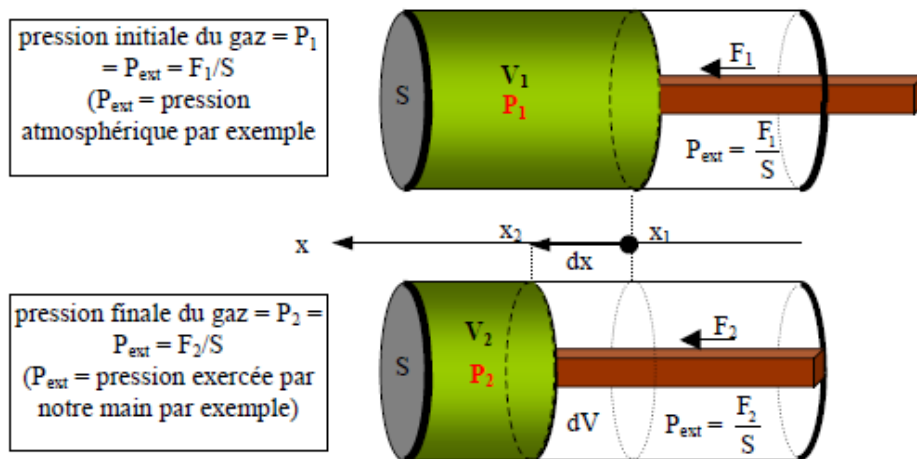
La *thermodynamique* est la science qui étudie, à l'origine, les interactions (échanges) chaleur / travail sur un corps, c'est-à-dire le déplacement des corps (*dynamique*) soumis à la chaleur (*thermo*) : moteurs thermiques par exemple ou, inversement, qui étudie la chaleur captée ou rejetée par un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

#### 3.2 Travail de la force de pression.

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

Affinons cette notion de travail : supposons avoir un cylindre muni d'un piston et rempli de gaz. Appliquons une pression  $P_{ext}$  sur le piston. Dans ce cas, en admettant que le déplacement est suffisamment lent pour avoir la pression  $P$  du gaz égale à la pression  $P_{ext}$  (on est dans le cadre d'une transformation quasistatique. On démontre assez facilement que le travail (énergie) reçu par le gaz au cours de la transformation  $1 \rightarrow 2$  vaut :

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$



Ainsi, il faut appuyer avec la force  $F_2$  pour comprimer le gaz sous la pression  $F_2/S$ .

Le Travail reçu par le gaz est :

$$W_{12} = \int_{x_1}^{x_2} F dx = \int_{x_1}^{x_2} P_{ext} \cdot S dx = \int_{x_1}^{x_2} P_{ext} \cdot (-dV) = - \int_{x_1}^{x_2} P dV$$

Remarque :

- Le déplacement du piston est suffisamment lent pour avoir à chaque instant  $P_{ext}=P$
- il faudra exprimer  $P$  en fonction du volume  $V$  du gaz (= volume du cylindre) pour le calcul de l'intégrale.
- de même que pour la chaleur, un corps ne *possède* pas un travail : il rejette une quantité de travail ou en absorbe, selon le type de contrainte qu'on lui soumet. On dit que le travail ne représente pas l'état d'un corps, on dit encore que **le travail n'est pas une fonction d'état** (contrairement à la température, au volume, à la pression...)

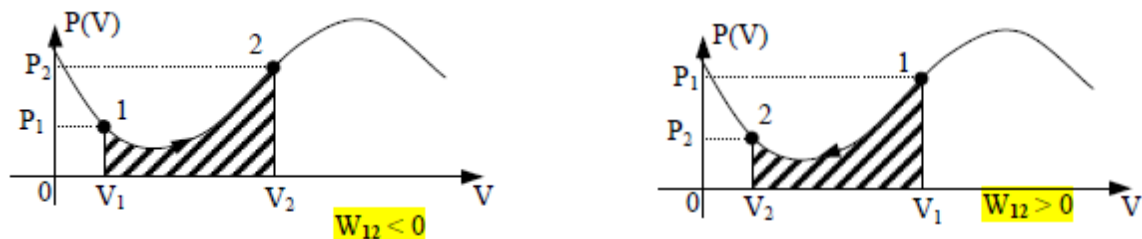
Lors de la *compression* il est probable que le gaz va s'échauffer, on en parlera ultérieurement. Il faut également souligner le fait que le gaz va *recevoir* ou *rejeter* du travail, de la même manière qu'il *recevait* ou *rejetait* de la chaleur : le travail est *signé*, comme la chaleur. Un travail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

Ainsi, lors du déplacement de la position 1 à la position 2 :

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

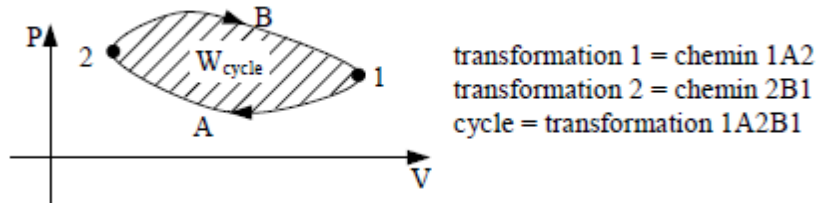
### 3.3 Représentation du travail dans un diagramme $V, P$

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



### 4. Cycle de transformations.

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



Pour effectuer la transformation du fluide, la machine qui le contient effectue le travail

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

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

**Remarque :**

L'évaluation d'un travail est facile grâce au diagramme P(V) puisqu'il suffit de mesurer une surface : ce diagramme est donc bien adapté à l'étude des moteurs thermiques. La détermination d'une quantité de chaleur n'est pas aussi immédiate : on pourra utiliser le diagramme entropique S(T) qui permet d'évaluer approximativement Q de la même façon que l'on évalue W sur un diagramme P(V) (mesure d'une surface), cette notion se verra plus tard.

## 4 Le Premier Principe

Tout domaine des Sciences Physiques introduit le **concept d'énergie**. Bien que ce concept soit récent (environ deux siècles), il a largement dépassé le champ de compétences des Sciences Physiques et il n'est pas exagéré de dire qu'il conditionne " l'ordonnement de nos vies sur la planète Terre " : le moindre "dérèglement" dans l'approvisionnement énergétique est source de conflits et d'interventions rapides.

### 4.1 Notion de conservation de l'énergie

Le mot énergie vient d'un mot grec qui signifie " force en action " c'est à dire capacité à produire un mouvement. Ainsi un corps qui possède de l'énergie **cinétique** (jadis appelée " force vive ") peut continuer, de lui-même, son mouvement au moins sur une certaine distance même dans un milieu résistant (s'opposant au mouvement). L'énergie **potentielle** (jadis appelée " force morte ") a la capacité à produire un mouvement puisque, spontanément, par exemple, un corps pesant non contraint chute, une particule chargée  $q$  non contrainte à potentiel électrique  $V$  ( $E_p = qV$ ) se met en mouvement vers des régions de moindre énergie électrique.

En Mécanique, on apprend :

- que forces et énergie cinétique apparaissent ensemble dans le théorème de l'énergie cinétique,
- que l'énergie potentielle est liée à la notion de forces conservatives c'est à dire de forces qui conservent l'énergie mécanique.

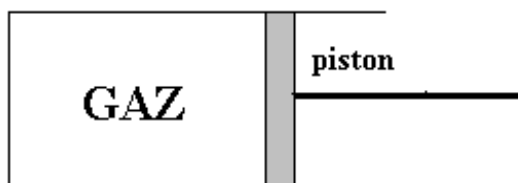
Très vite, le concept d'énergie mécanique se révèle insuffisant.

Un opérateur exerce une action (force) sur un système qui acquiert de l'énergie mécanique. Dans un certain nombre de cas il se trouve que le travail de l'opérateur est égal à l'énergie mécanique acquise par le système. Ceci est satisfaisant pour l'esprit humain attaché à la notion de conservation : l'énergie acquise par le système a été perdue par l'opérateur qui a pu la transmettre (l'échanger) par travail. Comment interpréter si le travail de l'opérateur n'est pas égal à l'énergie mécanique acquise par le système ? Ceci se produit lorsqu'il y a " des frottements, des résistances " et l'énergie mécanique acquise est toujours inférieure au travail de l'opérateur. L'énergie de l'Univers diminue t'elle ? Y a t'il possibilité d'une création spontanée d'énergie qui compenserait partiellement, totalement la perte d'énergie, voire la dépasserait ce qui ferait que l'énergie de l'Univers augmenterait. La réponse à ces questions constitue le **Principe de conservation de l'énergie**.

### 4.2 Premier Principe de la Thermodynamique

#### 4.2.1 Modification de l'état d'un système :

- **Par échange d'énergie sous forme de travail de forces d'opérateur extérieur**



Un gaz est enfermé dans un récipient (cylindre) dont l'une (piston) des parois solides est mobile. Un opérateur extérieur en exerçant une force sur le piston provoque le déplacement de ce dernier et, par exemple, une diminution du volume occupé par le gaz. Il se produira une augmentation de la pression du gaz et, généralement, une variation de la température du gaz.

L'état du système gaz a changé.

L'opérateur a effectué un travail qui, suivant ce que nous a appris la Mécanique, est un échange d'énergie entre le système gaz et l'opérateur extérieur. Cet échange d'énergie se traduit par une modification des variables d'état.

- **par transferts thermiques (ou transfert de chaleur ou transfert d'énergie calorifique)**

Lorsque nous mettons en " contact " **des corps de températures différentes**, nous produisons une modification de l'état de ces corps (changement des températures et/ou de phases). L'eau contenue dans une casserole en contact avec la flamme d'un gaz en combustion voit sa température s'élever puis elle se met à bouillir c'est à dire elle se transforme en vapeur (gaz). Nous ne pouvons attribuer ces modifications de l'état du système à des échanges d'énergie sous forme de travail. Dans ce cas, nous parlons de **transferts thermiques (ou de transfert de chaleur)**.

Cependant, il ne faudrait pas croire que ces deux façons d'agir sur un système peuvent être totalement équivalentes : par transferts thermiques, nous ne pouvons jamais affecter directement le mouvement d'un système.

#### 4.2.2 Principe d'équivalence

Nous sommes tout à fait capables d'élever la température de l'eau contenue dans une casserole en mettant en mouvement des palettes solides (agitateur). Nous produisons des effets tout à fait comparables à ceux produits par transferts thermiques mais cette fois par échange d'énergie sous forme de travail.

Est-ce que les transferts thermiques (la chaleur) sont une autre façon d'**échanger de l'énergie** entre différents systèmes ?

La question a été longtemps débattue au 19<sup>ème</sup> siècle. La réponse fait partie du **Principe d'équivalence** à savoir que travail de forces et chaleur sont les deux seules façons possibles d'échanger de l'énergie entre systèmes fermés.

**Les travaux de J. Joule au siècle dernier ont été déterminants.**

Dans un calorimètre (récipient contenant de l'eau dont les parois peuvent être parfaitement isolées d'un point de vue thermique), Joule, dans un premier temps, élevait la température par échange d'énergie sous forme de travail ( $W$  était fourni au calorimètre et compté positivement), dans un deuxième temps, il ramenait le calorimètre à son état initial en le refroidissant par échange de chaleur avec l'extérieur (la chaleur  $Q$  était perdue par le calorimètre et compté négativement). Les mesures de Joule, sur ce cas expérimental, montrèrent que  $W + Q = 0$

Ce résultat suppose que travail et chaleur soient comptés dans une même unité. En fait, avant Joule, les quantités de chaleur étaient comptées en calories, la calorie étant la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1g d'eau de 14,5 à 15,5 °C sous la pression atmosphérique normale.

Les expériences de Joule établissent un rapport entre l'unité travail (appelé actuellement Joule) et l'unité chaleur compris entre 4,1855 et 4,1860.

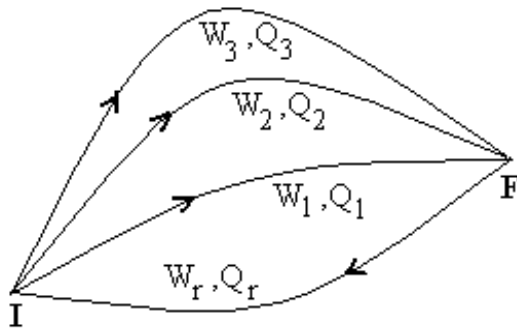
**1 cal = 4,18 joules**

Le résultat  $W + Q = 0$  généralisé à tout système constitue le **principe d'équivalence** que nous énoncerons ainsi : " **Dans une expérience dans laquelle rien n'a varié d'autre que des quantités de travail et de chaleur échangées avec l'extérieur, il y a équivalence entre le travail et la chaleur**"

Ou " **Lorsqu'un système thermodynamique fermé quelconque subit un cycle de transformations qui le ramène à son état initial, la somme du travail  $W$  et de la chaleur  $Q$  échangés est nulle** "

#### 4.2.3 Energie interne

- a. Définition de l'énergie interne



Soit un système fermé évoluant d'un état I à un état F en échangeant avec l'extérieur du travail  $W$  et de la chaleur  $Q$ , sans que son énergie mécanique change. Imaginons plusieurs transformations notées 1, 2, ... pour aller de l'état I à l'état F et une transformation  $r$  ramenant de l'état F à l'état I. Nous appliquons le principe d'équivalence pour les différents cycles, à savoir :

$$\begin{aligned} W_1 + Q_1 + W_r + Q_r &= 0 & W_2 + Q_2 + W_r + Q_r &= 0 \\ \Rightarrow W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \dots &= W + Q = Cte \end{aligned}$$

La quantité  $W + Q$  est indépendante de la transformation amenant de l'état I à l'état F. Elle ne dépend donc que des états I et F dont on rend compte par les variables d'état. **Par définition**, la somme  $W + Q$  est la variation de l'énergie interne  $U$  du système soit :

$$\Delta U = U_F - U_I = W + Q$$

Définie par une variation, l'énergie interne  $U$  n'est connue qu'à une constante additive près. Elle ne dépend que de l'état du système.

Pour un système en état d'équilibre où les variables d'état (c'est à dire les paramètres mesurables qui rendent compte de l'état du système) sont constantes et uniformes, l'énergie interne est une fonction de celles-ci : par définition, on appelle **fonction d'état** une fonction des variables d'état.

Aussi l'énergie interne  $U$  est une **fonction d'état**  $\Rightarrow U = U(\text{variables d'état})$

### b. Visualisation de l'énergie interne

Compte tenu de ce que nous savons sur la structure de la matière, de l'énergie cinétique qui ne fait appel qu'à l'aspect macroscopique du système et de l'énergie potentielle qui est le résultat d'interactions avec d'autres systèmes macroscopiques, l'énergie interne est une **notion simple** qui comprend :

- l'énergie cinétique " microscopique" des particules constituant le système dans un référentiel où les particules sont globalement au repos,
- l'énergie des interactions entre particules,
- l'énergie de liaison des molécules (énergie chimique),
- l'énergie de liaison des constituants de l'atome (énergie atomique ou nucléaire).

Une propriété importante de l'énergie interne découle de ce propos : l'énergie interne a un **caractère additif**.

## 4.3 Premier Principe de la Thermodynamique pour un système fermé

$$\Delta U = U_F - U_I = W + Q$$

- $U$  énergie interne est une fonction d'état ; sa variation est indépendante de la transformation et ne dépend que des états initial et final.
- L'énergie interne a un caractère additif.
- Le terme  $W$  représente le **travail de forces produites par un opérateur extérieur qui affectent l'état thermodynamique (variables d'état) du système** et  $Q$  représente la chaleur. Ce sont les deux façons, pour un système fermé isolé mécaniquement, d'échanger de l'énergie avec d'autres systèmes appelés milieu extérieur.
- Puisqu'il s'agit d'échanges, il serait **fondamentalement faux** d'attribuer travail et/ou chaleur à un système particulier.



- $W$  et  $Q$  dépendent de la transformation qui amène d'un état initial à un état final.
- En cohérence avec la Mécanique, ils sont comptés **positivement** pour un système s'ils sont **reçus** par celui-ci, **négativement** s'ils sont **perdus (ou fournis)** par le système.

Pour une transformation quasi-statique, entre deux états d'équilibre infiniment proches, le premier principe s'écrit :  $dU = \delta W + \delta Q$

où  $dU$  est la variation élémentaire d'une fonction (mathématiquement, c'est une différentielle totale exacte),

où  $\delta W$  et  $\delta Q$  sont des quantités élémentaires qui ont l'aspect de formes différentielles (ce **ne sont pas des différentielles totales exactes**, les fonctions  $W$  et  $Q$  **n'existent pas**).

On notera la différence de notation entre une différentielle d'une fonction (par exemple  $dU$ ) et une forme différentielle qui n'est pas différentielle d'une fonction (par exemple  $\delta W$ ).

**Remarque** : Très souvent pour les systèmes que nous étudierons (nous ne disons pas pour le milieu extérieur) les variations d'énergie interne se limiteront à des changements d'énergie mécanique microscopique (pas de réactions chimiques ou nucléaires).

#### 4.4 Mécanique et Thermodynamique. Principe de conservation de l'énergie

Nous avons conclu le paragraphe 1 de ce chapitre sur un certain nombre de questions pour lesquelles nous sommes, en mesure, de répondre avec l'introduction du concept d'énergie interne et le principe de conservation de l'énergie.

Dans un référentiel, l'énergie totale d'un système est égale à  $E = E_c + E_p + U$

Mécanique et Thermodynamique mettent en évidence les notions d'énergies propres à un système et les possibilités d'échanges d'énergie entre systèmes mais, à ce stade de nos propos, il convient de noter une différence importante entre les deux matières :

- En Thermodynamique, lorsqu'un système reçoit ou perd de l'énergie interne un autre système a fourni ou a reçu cette énergie,
- En Mécanique, il y a possibilité de perte d'énergie mécanique s'il y a frottement.

Notre interrogation, à la fin du paragraphe 1 était : **Qu'est devenue cette énergie mécanique perdue ?** et la réponse constitue le **Principe de conservation de l'énergie**.

Pour un système dont l'énergie mécanique et l'énergie interne peuvent varier, nous postulons la conservation de l'énergie, à savoir :

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = W + Q$$

Si nous considérons le frottement entre mobiles,

- en Mécanique, on traduira le frottement par des forces qui affectent le mouvement des mobiles et on déduira les pertes d'énergie mécanique,
- en Thermodynamique, on s'intéressera, à partir de la connaissance des pertes d'énergie mécanique, aux augmentations d'énergie interne des mobiles et aux échanges de chaleur avec un (éventuel) milieu extérieur.

Pour un effet Joule (perte d'énergie potentielle par frottement dans un système électrique), la Thermodynamique cherchera à connaître les variations d'énergie interne du système et ses échanges de chaleur avec un (éventuel) milieu extérieur. Les échanges de chaleur ne sont possibles que s'il y a des différences de température entre systèmes en contact thermique. Ces différences de température sont liées à l'augmentation d'énergie interne, fonction d'état. Nous verrons qu'à pression constante (ce qui est le cas d'un nombre important de transformations de notre environnement quotidien) une augmentation d'énergie interne se traduit par une augmentation de température.

Aussi, affirmer, comme il est écrit souvent ou comme nous l'entendons de la part d'éminents collègues que "**le travail des forces de frottement (perte d'énergie mécanique) devient de la chaleur**" nous paraît souvent révélateur d'une méconnaissance de la notion d'énergie interne. Cette phrase est vraie dans l'absolu c'est à dire au stade ultime des transformations où les

systèmes finissent toujours par se refroidir dans notre environnement et augmenter la température moyenne de la planète Terre.

**En résumé**, Toute augmentation (ou diminution) de l'énergie totale (globale) d'un système s'accompagne d'une diminution égale (ou augmentation égale) de l'énergie totale d'autres systèmes : **La création spontanée d'énergie n'existe pas.**

Dans notre monde moderne, nous consommons énormément d'énergie interne dans les réactions chimiques (combustion) ou nucléaires. Nous transformons cette énergie dans les moteurs thermiques en énergie mécanique. Nous utilisons cette énergie sous cette forme ou, après transformation, sous forme d'énergie électrique. Une fois utilisée, nous avons une augmentation de l'énergie mécanique microscopique de notre environnement ... inutilisable et la température moyenne de la planète augmente.

## 5 Le Second Principe

Le Second Principe (appelé en France Principe de S. Carnot) est né, au début de l'ère industrielle entre 1810 et 1860 des réflexions menées sur le fonctionnement des machines thermiques. En fait, outre S. Carnot, il convient de citer les travaux de R. Clausius, G.A. Hirn et W. Thomson anobli en Lord Kelvin.

L'expérience montre que certaines transformations qui satisferaient le Premier Principe ne se produisent pas, par exemple,

- l'énergie thermique se transfère spontanément du corps chaud vers le corps froid,
- lors du freinage d'une voiture la température des freins s'élèvent ; de l'énergie cinétique a été transférée sous forme thermique au système de freinage; par contre, il n'est pas possible de mettre en marche une voiture en prenant de l'énergie thermique aux freins,
- un système subissant des évolutions cycliques ne peut transformer de la chaleur en travail (moteur thermique) s'il ne peut être en contact avec au moins deux milieux extérieurs à températures différentes,
- etc,

**Il est donc nécessaire d'introduire un Second Principe.**

Les raisonnements qui ont permis une formulation générale à partir de ces premières observations sont délicats et, depuis le milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, il a été l'objet de nombreuses recherches, en particulier son interprétation statistique a largement contribué au développement d'idées apparues au début du 20<sup>ème</sup> siècle.

Ainsi actuellement, le Second Principe dépasse largement un cadre d'applications liées aux machines et nous adopterons une présentation axiomatique inspirée par les travaux d'I. Prigogine dans les années 1950.

Cette démarche pédagogique fait apparaître les énoncés de Clausius ou Thomson, le fonctionnement des machines thermiques comme des conséquences justificatrices de la validité du Second Principe.

### 5.1 Le Second Principe pour un système fermé

#### 5.1.1 Enoncé

A tout système est associée une **fonction d'état** appelée **entropie** et notée  $S$ . L'entropie est une grandeur **additive**.

Au cours d'une transformation d'un système fermé la variation d'entropie d'un état initial à un état final est égale à :  $\Delta S = S_F - S_I = S_e + S_c$

- $S_e$  est l'entropie échangée avec le milieu extérieur. Elle est comptée positivement si elle est reçue par le système, négativement dans le cas contraire.
- $S_c$  est l'entropie créée au sein du système.  $S_c > 0$  pour les transformations **irréversibles**,  $S_c = 0$  pour les transformations **réversibles**. C'est cette inégalité qui traduit le fait que certaines transformations ne sont pas possibles.

Contrairement à l'énergie, l'**entropie ne se conserve pas**.

#### 5.1.2 Entropie échangée

On appelle **source de chaleur** tout milieu extérieur envisagé dans sa capacité à échanger de l'énergie calorifique (thermique) avec le système.

**Remarque** : le mot source ne doit surtout pas faire penser que le milieu extérieur contient de la chaleur ; le milieu extérieur contient de l'énergie cinétique, potentielle et interne.

**Nous limiterons** nos propos à des sources de chaleur à température **uniforme**.

Si  $\delta Q$  est la quantité de chaleur échangée par le système entre les instants  $t$  et  $t + dt$  avec une source à température  $T_S$ , l'entropie  $\delta S_e$  échangée sera :  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_S}$

- **Cas d'une source de chaleur à température constante**

Le milieu extérieur échange de la chaleur sans changer de température - milieu extérieur régulé en température (thermostat) ou à très forte capacité calorifique (eau d'un lac, d'une rivière, de mer, air atmosphérique...)

Pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  où système et milieu extérieur sont en contact thermique, ils échangent une quantité de chaleur  $Q$  et une entropie  $S_e = Q / T_s$ .

- **Cas de n sources de chaleur à température constante**

Soit  $Q_i$  la quantité de chaleur échangée par le système avec la source  $i$  à température  $T_i$ . Au cours de la transformation, les sources sont successivement ou en même temps en contact thermique avec le système. L'entropie échangée est :  $S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$

- **Cas d'une transformation réversible**

Dans une transformation réversible, le système passe par une suite continue d'états d'équilibre. Pour s'approcher de cette condition, il convient qu'à chaque instant l'interaction avec l'extérieur modifie faiblement l'état d'équilibre existant. Les échanges de chaleur entre système et sources devront être "peu importants", donc les températures du système et des sources voisines (*notre sens commun, à défaut de nos connaissances sur le transfert thermique, nous persuade que les échanges de chaleur augmentent avec les différences de températures*).

Dans le cas idéal de la transformation réversible, les températures du système et des sources sont identiques. Cette relation, égalité des températures entre système et milieu extérieur, traduit la **condition d'équilibre** pour un système en interaction thermique.

Si, entre les instants  $t$  et  $t + dt$ ,  $\delta Q$  est la quantité de chaleur échangée avec la (les) source(s),  $T$  la température commune, alors  $\delta S_e = \delta Q / T$ . Comme  $S_e = 0$ , on obtient  $dS = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$ , ou en intégrant  $\Delta S = \int_I^F \frac{\delta Q}{T}$ .

**Remarque** : l'unité légale de mesure de l'entropie est le *Joule/Kelvin* ( $J \cdot K^{-1}$ ).

### 5.1.3 Entropie d'un système isolé fermé

Un système isolé hors d'équilibre évolue vers un état d'équilibre "naturel ou non-contraint", c'est à dire vers un état d'équilibre qui n'est pas imposé par l'action du milieu extérieur. L'écriture du second principe montre que **l'entropie est maximale** puisque celle-ci augmente pendant l'évolution vers l'état d'équilibre.

Ce résultat, à savoir **l'existence d'une fonction dont la valeur est extrême à l'équilibre** est d'une portée générale en Physique. Deux fois déjà, dans vos études, cette notion a été abordée :

- en Optique géométrique où vous avez appris que, suivant le Principe de Fermat, le chemin optique est extrémal, c'est à dire que le temps mis par la lumière dans le sens de propagation pour aller d'un point à un autre est minimal,

- en Mécanique où, pour un équilibre stable c'est à dire naturel, l'énergie potentielle est minimale.



L'exemple ci-contre nous aide à mieux comprendre. Dans la cuvette de gauche, il y a un taquet et la bille est en équilibre contraint. Dans la cuvette de droite, il n'y a pas de taquet et la position d'équilibre naturel de la bille est la position la plus basse où son énergie potentielle est moindre que dans l'équilibre contraint.

On remarquera que, sans frottement c'est à dire sans perte d'énergie mécanique, la bille ne se stabilisera pas à sa position d'équilibre naturel.

#### 5.1.4 Remarques

- l'utilisation de fonctions extrémales à l'équilibre (et leur définition suivant les conditions de l'équilibre) est importante en Thermodynamique ; néanmoins, nous estimons que leur introduction dans ce cours serait trop ambitieuse pour un " premier contact " avec cette matière.
- on entend et on lit, parfois sans justificatifs, beaucoup de choses sur l'entropie, par exemple :
  - l'entropie de l'Univers croît ce qui entraînerait sa mort thermique,
  - l'entropie est une mesure du désordre.

#### 5.1.5 Conséquences mathématiques des premier et second principes

Nous avons introduit deux fonctions d'état  $U$  et  $S$  (puis une troisième avec l'enthalpie  $H = U + PV$  mais cette dernière se déduit directement de  $U$  ou inversement), leurs variations sont indépendantes de la transformation et ne dépendent que des états initial et final.

Nous disposons de deux méthodes pour calculer ces variations :

- connaître une transformation quelconque entre état initial et état final et faire le calcul,
- connaître les fonctions d'état et exprimer leurs variations.

#### Connaissance de $U$ (ou $H$ ) et $S$

Nous apprendrons que les formes différentielles  $\delta W + \delta Q$  et  $\delta Q/T$  d'un système sont connues. Ces formes différentielles sont respectivement, selon les premier et second principes, les différentielles  $dU$  et  $dS$  des fonctions  $U$  et  $S$ . Les Mathématiques nous apprennent que des formes différentielles de ce type sont des **différentielles totales exactes** qui possèdent des propriétés remarquables.

#### 5.1.6 Calcul de $S_c$

Ce calcul ne peut être fait qu'à partir de  $S_c = \Delta S - S_e$ .

### 5.2 Les énoncés historiques de Clausius et Thomson

#### 5.2.1 Énoncé de Clausius

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

Considérons un système  $\Sigma$  isolé thermiquement constitué de deux sous-systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  de températures respectives  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_1 > T_2$  échangeant entre eux uniquement de l'énergie thermique.

Nous nous plaçons entre les instants  $t$  et  $t+dt$  où nous pouvons considérer  $T_1$  et  $T_2$  fixées, nous notons  $\delta Q_1$  et  $\delta Q_2$  les échanges de chaleur respectivement aux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ . L'isolation thermique de  $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$  conduit à  $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$  et à  $dS = \delta S_c > 0$  puisque le système  $\Sigma$  n'échange pas de chaleur.

Le caractère additif de l'entropie permet d'écrire aussi  $dS = dS_1 + dS_2$ . Le calcul de  $dS_1$  ou  $dS_2$  ne nécessite pas de connaître la transformation, il convient de respecter état initial et état final.

Ainsi pour le système  $\Sigma_1$  ou  $\Sigma_2$  à température  $T_1$  ou  $T_2$ , nous pouvons imaginer qu'il a échangé  $\delta Q_1$  ou  $\delta Q_2$  dans une transformation réversible c'est à dire avec une source à température  $T_1$  ou  $T_2$

$$dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1} (\delta S_{c1} = 0) \text{ et } dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2} (\delta S_{c2} = 0)$$

$$\text{Soit } dS = \delta S_c = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Ce qui entraîne  $\delta Q_1 < 0$  et  $\delta Q_2 > 0$ .

**La chaleur passe donc spontanément du corps chaud sur le corps froid.**

**Remarque :** nous aurions pu raisonner à partir du seul système  $\Sigma_1$  (ou du seul système  $\Sigma_2$ ) et nous aurions trouvé, évidemment, des résultats identiques ; par contre nous ne sommes pas capable d'affecter l'entropie créée par irréversibilité, l'exercice du mur (voir ci-après dans le paragraphe 5-2-3) montre que cette entropie d'irréversibilité est principalement créée dans le système " séparant " les systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  .

### 5.2.2 Enoncé de Thomson

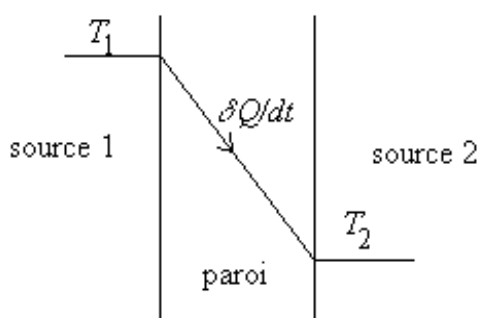
" Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur "

Le premier principe s'écrit  $0 = W + Q$

Le second principe s'écrit  $0 = Q/T_s + S_c$  ce qui entraîne  $-Q = W = T_s S_c \geq 0$   
Généralement, on exprime ce résultat par la phrase : "**avec une seule source de chaleur, on ne peut réaliser une machine thermique motrice**".

### 5.2.3 Les causes d'irréversibilité

**Exemple d'irréversibilité :** le transfert thermique



Une source de chaleur 1 à température constante  $T_1$  fournit de la chaleur à une source de chaleur 2 à température constante  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). Le contact thermique est assuré par une simple paroi solide. Si les deux sources sont des fluides nous sommes dans le cas d'un échangeur.

Nous nous situons en régime permanent et considérons comme système la paroi. Ce système est en état de déséquilibre, cependant les variables d'état gardent des valeurs constantes en chaque point.

Par suite la variation d'entropie au cours du temps sera nulle ( $\Delta S = 0$ ). Le système échange de la chaleur, donc de l'entropie, avec chacune des sources. Il reçoit, par unité de temps, l'énergie calorifique  $\delta Q/dt$  de la part de la source à température  $T_1$  qu'il perd avec celle à température  $T_2$ .

$$0 = \frac{dS}{dt} = \frac{\delta Q/dt}{T_1} - \frac{\delta Q/dt}{T_2} + \frac{\delta S_c}{dt} \Rightarrow \frac{\delta S_c}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

**Le transfert thermique qui a lieu spontanément des parties chaudes vers les parties froides est une cause importante d'irréversibilité.**

### Les causes d'irréversibilité

- En l'absence de champs extérieurs, la non-uniformité de grandeurs telles que la densité des particules, la pression, la température, ... sont des causes d'irréversibilité
- Les travaux des forces qui se transforment systématiquement en énergie interne et/ou en chaleur sont des causes d'irréversibilité. Il s'agit de forces de frottement visqueux, ou solide, d'effet joule, de " frottement chimique ".

Souvent une notion de " lenteur " ou de non-brutalité " est associée aux transformations réversibles.

L'échelle de temps peut être très différente suivant la cause d'irréversibilité. Ainsi les phénomènes où les gradients de température sont cause d'irréversibilité sont particulièrement lents par rapport à ceux où sont impliqués les gradients de pression.

## 5.3 Etude énergétique du gaz parfait

### 5.3.1 Fonctions d'état $U$ , $H$ et $S$

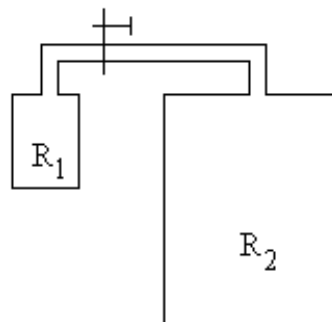
#### a. Première loi de Joule

### Expérience de Joule Gay-Lussac

Une mole de gaz est enfermée dans un récipient  $R_1$ . On ouvre le robinet et le gaz se répartit dans les récipients  $R_1$  et  $R_2$ .

Les parois des récipients sont indéformables et parfaitement calorifugées de l'extérieur si bien que la détente du gaz s'effectue à **énergie interne constante**.

Si la pression initiale dans  $R_1$  n'est pas trop élevée (gaz se comportant comme un gaz parfait), **la température ne varie pas au cours de la détente**.



Pour un gaz parfait, la température est constante si l'énergie interne est constante, soit  $U = U(T)$  ou  $dU = \frac{dU}{dT} dT = C_V dT$  où  $C_V = C_V(T)$  ne peut dépendre que de la température.

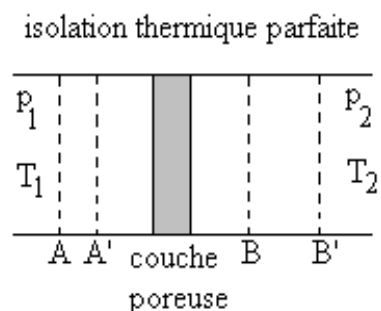
Ces résultats constituent la **première loi de Joule**.

#### b. Deuxième loi de Joule

### Expérience de Joule-Thomson

Un gaz à pression  $P_1$  s'écoule lentement en parcourant un tube horizontal à parois parfaitement calorifugées. Il traverse une couche poreuse et sort à la pression  $P_2$ . Un ventilateur permet de maintenir un régime permanent (débit constant) dans lequel les pressions  $P_1$  et  $P_2$  et les températures en amont et en aval de la couche poreuse ne dépendent pas du temps.

On considère le système thermodynamique compris, à l'instant  $\tau_1$ , entre les sections A et B. Compte tenu de l'écoulement, ce système à un instant  $\tau_2$  se situe entre les sections A' et B'.



Le travail échangé entre les instants  $\tau_1$  et  $\tau_2$  par le système est égal à  $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$  si  $V_1$  est la partie de volume du système comprise entre les section A et A' et  $V_2$  est la partie de volume du système comprise entre les section B et B'.

L'écriture du principe de conservation (où on néglige toute variation d'énergie cinétique, écoulement à faible vitesse, et toute variation d'énergie potentielle, tube horizontal) conduit à :

$$U_2 - U_1 = W = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (Q = 0 \text{ puisque les parois sont parfaitement calorifugées})$$

En réorganisant, on obtient :  $U_2 + P_2 V_2 = H_2 = U_1 + P_1 V_1 = H_1$ . **L'écoulement (la détente) de Joule-Thomson est un écoulement (une détente) isenthalpique (à enthalpie constante)**

Si la pression  $P_1$  n'est pas trop élevée (gaz se comportant comme un gaz parfait), **la température ne varie pas lors de la traversée de la couche poreuse ( $T_1 = T_2$ )**.

Pour un gaz parfait, la température est constante si l'enthalpie est constante, soit  $H = H(T)$  ou  $dH = \frac{dH}{dT} dT = C_p dT$  où  $C_p = C_p(T)$  ne peut dépendre que de la température.

Ce résultat constitue la **deuxième loi de Joule**.

### Remarques :

- Ce résultat est conforme à nos connaissances actuelles.  
 $H = U + PV = U + nRT$  pour un gaz parfait. Donc si l'énergie interne ne dépend que de la température, l'enthalpie aussi. On peut montrer qu'un gaz qui obéit aux deux lois de Joule est un gaz parfait.

- $\frac{dH}{dT} = C_p = \frac{dU}{dT} + nR = C_v + nR$

Ce résultat constitue la relation de **Mayer** :  $C_p - C_v = nR$

c. **Fonctions d'état du gaz parfait**

- L'**énergie interne** d'un gaz parfait se calcule à partir de  $dU = C_v(T)dT$  d'où  $U = C_vT + U_0$  dans un intervalle de température où  $C_v$  peut être pris constant

- L'**enthalpie** d'un gaz parfait se calcule à partir de  $dH = C_p(T)dT = [C_v(T) + nR]dT$  d'où  $H = C_pT + H_0 = [C_v + nR]T + H_0$  dans un intervalle de température où les capacités calorifiques peuvent être prises constantes

- L'**entropie** se calcule à partir de  $dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = C_v(T) \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \text{ d'où } S = C_v \ln T + nR \ln V + S_0$$

⇒ dans un intervalle de température où  $C_v$  peut être pris constant.

En utilisant  $C_p - C_v = nR$ ,  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ , et  $PV = nRT$  on obtient trois expressions équivalentes pour cette dernière expression, à savoir

$$S = nR \ln VT^{\frac{1}{\gamma-1}} + S_0$$

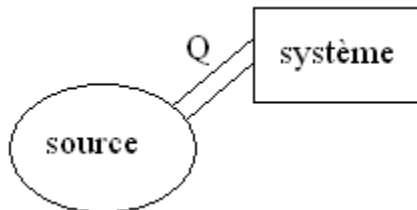
$$S = nR \ln \frac{T^{\frac{1}{\gamma-1}}}{P} + S_0$$

$$S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln PV^\gamma + S_0$$

### 5.3.2 Etude de quelques transformations pour un système fermé contenant un gaz parfait

Pour toutes les transformations, les capacités calorifiques seront prises constantes

a. **Transformation isochore** ( $V = Cste$ )



$$W = 0$$

$$\Delta U = U_F - U_I = Q = \int_{T_I}^{T_F} C_v dT = C_v(T_F - T_I)$$

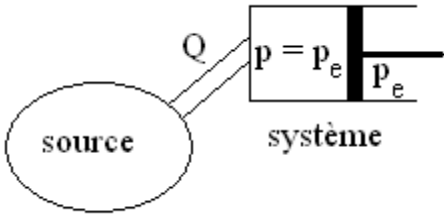
Pour une transformation **réversible** où la température du système évolue progressivement de  $T_I$  à  $T_F$ , on obtient :  $\Delta S = S_F - S_I = S_e = C_v \ln \frac{T_F}{T_I}$  et  $S_c = 0$

Pour une transformation **irréversible** où la source impose "brutalement" une température  $T_F$ , on obtient :  $\Delta S = S_F - S_I = C_v \ln \frac{T_F}{T_I}$ ,  $S_e = C_v \frac{T_F - T_I}{T_F}$ ;  $S_c = \Delta S - S_e = C_v (\ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{T_F - T_I}{T_F})$

Le lecteur montrera que  $S_c$  est positif quelles soient  $T_I$  et  $T_F$ ; il pourra poser  $x = \frac{T_I}{T_F}$ .

b. **Transformation isobare** (pression extérieure  $p_e$ )





$$\Delta U = U_F - U_I = \int_{T_I}^{T_F} C_V dT = C_V (T_F - T_I)$$

$$\Delta H = H_F - H_I = Q = \int_{T_I}^{T_F} C_p dT = C_p (T_F - T_I)$$

$$W = \Delta U - \Delta H = (C_V - C_p)(T_F - T_I) = -nR(T_F - T_I)$$

$$= -p_e(V_F - V_I)$$

Pour une transformation **réversible** où la température du système évolue progressivement de  $T_I$  à  $T_F$ ,

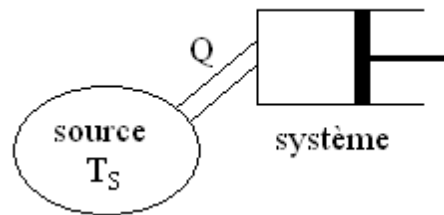
on obtient :  $\Delta S = S_F - S_I = C_p \ln \frac{T_F}{T_I}$  et  $S_c = 0$

Pour une transformation **irréversible** où la source impose "brutalement" une température  $T_F$ , on obtient :  $\Delta S = S_F - S_I = C_p \ln \frac{T_F}{T_I}$ ,  $S_e = C_p \frac{T_F - T_I}{T_F}$ ;  $S_c = \Delta S - S_e = C_p (\ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{T_F - T_I}{T_F})$

Le lecteur montrera que  $S_c$  est positif quelques soient  $T_I$  et  $T_F$ ; il pourra poser  $x = \frac{T_I}{T_F}$ .

### c. Transformation isotherme

**Réalisation** : Le système est en contact avec une source de chaleur à température constante  $T_S$ ; dans les états initial ou final, il y a équilibre des températures entre le milieu extérieur et le système; lors de la transformation, la température du système reste constante (transformations quasistatique et réversible) ou devient non-uniforme (transformation irréversible).



$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow W = -Q$  ( $\Delta U = 0$  est la première loi de Joule)

$\Delta S = S_e + S_c = \frac{Q}{T_S} + S_c$

Pour une transformation **réversible**,  $S_c = 0$  et  $Q = T_S \Delta S = -nRT_S \ln \left( \frac{P_F}{P_I} \right) = -W$

Autre démonstration :  $\delta W = -PdV = VdP = -\delta Q$

Les variables  $p$  et  $V$  ne sont pas indépendantes puisque liées par l'équation d'état  $PV = nRT_S$

On obtient :

$\delta W = -\delta Q = -nRT_S \frac{dV}{V} = nRT_S \frac{dP}{P} \Rightarrow W = -Q = -nRT_S \ln \left( \frac{V_F}{V_I} \right) = nRT_S \ln \left( \frac{P_F}{P_I} \right)$

Pour une transformation **irréversible** où la pression extérieure  $P_F$  est imposée "brutalement",

$W = -Q = -P_F(V_F - V_I) = -nRT_S \left( 1 - \frac{P_F}{P_I} \right)$

Le calcul de l'entropie créée par l'irréversibilité se fait à partir de :

$S_c = \Delta S - \frac{Q}{T_S} = nR \left( \ln \frac{P_I}{P_F} - \frac{P_I - P_F}{P_I} \right)$

Le lecteur montrera que  $S_c$  est positif quelques soient  $P_I$  et  $P_F$ ; il pourra poser  $x = \frac{P_F}{P_I}$ .

### d. Transformation adiabatique ( $Q = 0$ )

**Réalisation :** Le système est isolé thermiquement de l'extérieur c'est à dire que les parois qui délimitent le système sont imperméables à la chaleur (athermales) ; ceci peut être réalisé par des parois constitués de matériaux non conducteurs de la chaleur ou en éliminant le phénomène de convection et en disposant des écrans anti-rayonnants pour éliminer les échanges par radiations thermiques.



isolation thermique

Le premier principe s'écrit  $\Delta U = W$ , le second principe s'écrit :  $\Delta S = S_c$ .

Pour une transformation **réversible**,  $S_c$  est nul donc aussi  $\Delta S$  ( $\Rightarrow S$  est constant). Une transformation **adiabatique réversible** est une transformation **isentropique**. En exploitant les formules de l'entropie, on obtient une relation suivant le couple de variables utilisées.

Si  $\gamma$  est **constant**, on retient la relation  $PV^\gamma = Cte$  vraie à chaque instant de la transformation, étant entendu qu'il est facile de passer aux autres couples de variables en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits. Ce résultat est souvent appelé **loi de Laplace**. Ainsi, par exemple si le système initialement à pression  $P_I$  et température  $T_I$  évolue jusqu'à un

état final où la pression est  $P_F$ , la température finale est  $T_F = T_I \left[ \frac{P_I}{P_F} \right]^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ .

Le calcul le plus simple de  $W$  se fait à partir de  $\Delta U = W = C_V(T_F - T_I)$ . On peut aussi faire un calcul direct à partir de  $\delta W = -PdV$ .

Pour une transformation **irréversible**, où, sur le système initialement à pression  $P_I$  et température  $T_I$ , on impose " brutalement " une pression extérieure constante  $P_F$ , on calcule  $W$  par deux méthodes,

- $W = -P_F(V_F - V_I) = nRT_I \frac{P_F}{P_I} - nRT_F$  (application directe de la formule de base)
- $W = \Delta U = C_V(T_F - T_I)$

Nous disposons de deux relations indépendantes, de l'équation d'état des gaz parfaits dans les états initial et final : le problème thermodynamique est alors entièrement défini.

En les égalant et en organisant, on obtient  $T_F = \frac{T_I}{\gamma} \left[ 1 - (\gamma - 1) \frac{P_F}{P_I} \right]$

## 6 Les machines thermiques

*Les travaux de S. Carnot ont porté sur les moteurs thermiques à vapeur, à son époque seul ce type de machines qui transforme la chaleur en travail était connu.*

*Le raisonnement logique, la Physique et les Mathématiques ont un caractère extraordinaire, magique.*

*La formulation du Second Principe a permis de prévoir cette chose inimaginable pour l'homme commun vivant il y a moins de deux siècles : retirer de la chaleur à un corps froid (pour le refroidir un peu plus ou le maintenir froid) et en fournir à un corps chaud (pour le réchauffer un peu plus ou le maintenir chaud).*

*Ce dernier type de machines, appareil frigorifique et pompe à chaleur, font partie de notre quotidien " naturel ".*

*L'histoire des Sciences fourmille de tels exemples.*

*La compréhension scientifique n'est elle pas que le résultat concret entre le magique, le rêve, la curiosité, l'observation, le raisonnement, la logique ?*

*" Cette compréhension est nécessaire à chacun pour lutter contre les fantasmes issus de vieux obscurantismes, pour participer aux choix que doivent faire nos sociétés face aux pouvoirs nouveaux apportés par les avancées techniques, et surtout pour entrer dans le réseau des échanges qui lui permettent de devenir une personne engagée dans sa communauté " **ALBERT JACQUARD***

Il existe **deux types de machines thermiques**,

- celles qui font la conversion de chaleur en travail qu'on appelle **machines motrices** ( $W < 0$ )
- celles qui transfèrent de la chaleur d'une source froide vers une source chaude, qu'on appelle **appareils frigorifiques** si le but recherché est de refroidir ou de maintenir froide une source froide, qu'on appelle **pompes à chaleur** si le but recherché est de réchauffer ou de maintenir chaude une source chaude.

Le lecteur se souviendra que, dans le Second Principe, on a étudié l'énoncé de Thomson de ce principe, à savoir :

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

La réalisation d'une machine suppose de disposer d'**au moins deux sources de chaleur** et d'**un fluide** qui subira un **cycle de transformations**.

Il arrive que le fluide soit extrait de la machine à chaque cycle pour être remplacé par un fluide identique "vierge", c'est le cas des moteurs à combustion ou des locomotives à vapeur. On emploie l'expression paradoxale **machine à cycle ouvert**.

Dans les appareils frigorifiques, les pompes à chaleur, les centrales thermiques, le fluide est enfermé "définitivement" dans la machine. On emploie l'expression paradoxale **machine à cycle fermé**.

## 6.1 Considérations théoriques sur les machines dithermes

Dans le cadre de ce cours, seules les machines fonctionnant avec deux sources de chaleur seront envisagées. Des machines polythermes pourront être abordées en Travaux dirigés.

Au cours d'un cycle dont, évidemment, la durée  $dt$  est brève, le fluide échange un travail  $\delta W$ , une quantité de chaleur  $\delta Q_1$  lorsqu'il est en contact avec la source chaude à température  $T_1$ , une quantité de chaleur  $\delta Q_2$  lorsqu'il est en contact avec la source froide à température  $T_2$ .  $P = \frac{\delta W}{dt}$  est la puissance échangée,  $\varphi_1 = \frac{\delta Q_1}{dt}$  et  $\varphi_2 = \frac{\delta Q_2}{dt}$  les flux de chaleur échangés avec les sources chaude et froide. Nous écrivons les premier et second principes sur un cycle :

$$0 = \delta W + \delta Q_1 + \delta Q_2 \text{ et } 0 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \delta S_c$$

- $S_c$  est **positif** s'il existe des transformations irréversibles, **nul** si toutes les transformations sont réversibles.
- Nous avons écrit les deux principes sur le temps élémentaire d'un cycle ; cette présentation permet d'envisager des sources à températures variables ; si tel était le cas, nous le précisions explicitement.
- Dans le cas où **toutes les transformations sont réversibles**, les cycles dithermes sont appelés **cycles de Carnot**. Lorsque le fluide est en contact thermique avec l'une des sources, sa transformation ne peut être qu'isotherme à la température de la source. L'évolution réversible de la température de l'une des sources à la température de l'autre ne peut, pour le fluide, se faire que par une transformation adiabatique puisqu'on ne dispose que de ces deux seules sources de chaleur. **Un cycle de Carnot est constitué de deux transformations isothermes et de deux transformations adiabatiques.**

### 6.1.1 Les moteurs

$$\delta W < 0 \Rightarrow \delta Q_1 + \delta Q_2 = -\delta W > 0 \Rightarrow \delta Q_1 > -\delta Q_2$$

$$0 \geq -\delta S_c = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} > -\delta Q_2 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_1 > T_2 \Rightarrow \delta Q_2 < 0 \text{ et } \delta Q_1 > 0 \text{ avec } |\delta Q_1| > |\delta Q_2|$$

**On peut produire du travail à partir de deux sources de chaleur. Le fluide reçoit de la chaleur de la source chaude et en rend une partie à la source froide.**

**Rendement d'un moteur :** on appelle rendement d'un moteur le rapport  $r$  du travail produit à la quantité de chaleur reçue.

La source chaude est obtenue, sauf exception, par réaction chimique (combustion) ou réaction nucléaire et a, donc, un coût. Le travail est soit facturé sous forme électrique lorsqu'il est transformé en électricité par le turbo-alternateur à la centrale soit compté, par exemple, dans le coût des transports.

$$\text{Pour un moteur ditherme : } r = -\frac{\delta W}{\delta Q_1} = 1 + \frac{\delta Q_2}{\delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 \delta S_c}{\delta Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = r_c$$

Pour un moteur fonctionnant suivant un cycle de Carnot,  $\delta S_c$  est nul et le rendement est  $r_c$ .

### Théorème de Carnot :

- Le rendement d'un moteur fonctionnant suivant un cycle de Carnot ne dépend que des températures des sources, il est indépendant du fluide et des organes le constituant,
- Le rendement d'un moteur fonctionnant suivant un cycle de Carnot est maximal.

### 6.1.2 Les appareils frigorifiques et les pompes à chaleur

Dans un appareil frigorifique, il s'agit de retirer, par l'intermédiaire du fluide, de la chaleur à la source froide (air intérieur de l'enceinte frigorifique) soit pour abaisser sa température, soit pour la maintenir à une température inférieure à la température ambiante.

$\delta Q_2 > 0 \Rightarrow \delta Q_1 = \frac{T_1 \delta Q_2}{T_2} - T_1 \delta S_c < 0 \Rightarrow$  La machine fournit de la chaleur à la source chaude.

**C'est donc aussi une pompe à chaleur.**

**Les appareils frigorifiques et les pompes à chaleur ne se différencient que par le but recherché. Une climatisation fonctionne en appareil frigorifique et en pompe à chaleur.**

On remarquera que  $|\delta Q_1| > |\delta Q_2|$  et que  $\delta W = -\delta Q_1 - \delta Q_2 = \delta Q_2 \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 \right) + T_1 \delta S_c > 0$

**Pour faire cette opération, le fluide reçoit du travail** (souvent sous forme électrique).

- **Coefficient d'effet frigorifique :**

il est noté  $\varepsilon$  et est égal au rapport de la quantité de chaleur retirée à la source froide au travail consommé par le fluide. Pour un appareil frigorifique ditherme

$$\varepsilon = \frac{\delta Q_2}{\delta W} = \frac{T_2}{T_1 \left[ 1 + \frac{T_2 \delta S_c}{\delta Q_2} \right] - T_2} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \varepsilon_c$$

- **Coefficient de performance d'une pompe à chaleur :**

il est noté  $\eta$  et est égal au rapport de la quantité de chaleur fournie à la source chaude sur le travail consommé par le fluide.

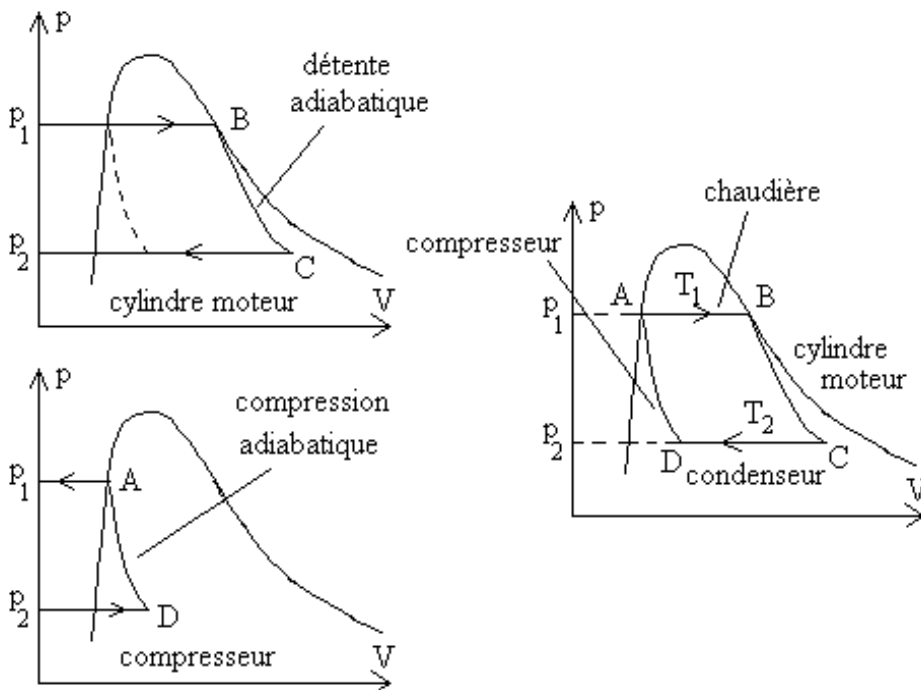
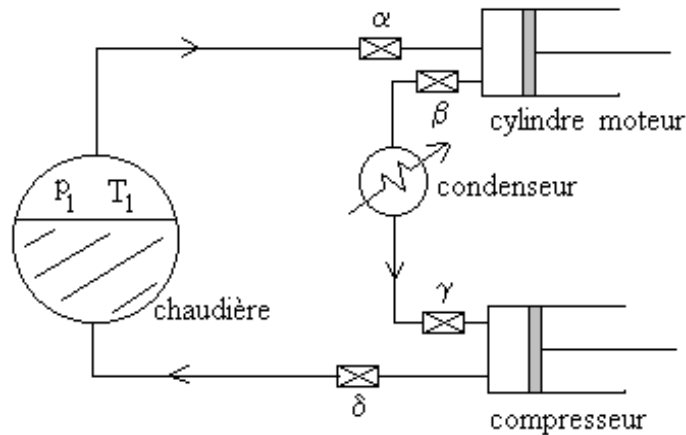
Pour une pompe à chaleur ditherme,

$$\eta = \frac{-\delta Q_1}{\delta W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2 \left[ 1 + \frac{T_1 \delta S_c}{\delta Q_1} \right] - T_2} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \eta_c$$

**Pour les appareils frigorifiques et les pompes à chaleur, on peut énoncer des théorèmes de Carnot équivalents à celui cité pour les moteurs.**

## 6.2 Quelques données techniques sur la réalisation des machines

### 6.2.1 Le moteur à vapeur d'eau fonctionnant suivant un cycle de Carnot



La phase AB de formation de la vapeur s'effectue dans la chaudière. La vapeur sortant de cette chaudière sous forme de vapeur saturante, à la pression  $P_1$  et à la température  $T_1$ , se rend dans le cylindre moteur en traversant une vanne  $\alpha$  dont l'ouverture et la fermeture sont synchronisées avec le déplacement du piston du cylindre (la vanne  $\beta$  est fermée). On ferme la vanne  $\alpha$ , la vapeur se détend adiabatiquement jusqu'à ce que le piston ait atteint l'extrémité de sa course (point mort bas ; phase BC). On ouvre la vanne  $\beta$ , le piston revient en arrière et la vapeur est refoulée dans le condenseur parcouru par une circulation d'eau de refroidissement.

Pendant que le cylindre moteur refoule dans le condenseur la vapeur détendue, le piston du compresseur (la vanne  $\gamma$  étant ouverte) aspire en provenance du condenseur une masse égale de mélange liquide-vapeur à pression  $P_2$ . La vanne  $\gamma$  se ferme, le piston du compresseur comprime adiabatiquement le mélange jusqu'à la pression  $P_1$ . L'eau ainsi formée est réintroduite dans la chaudière après ouverture de la vanne  $\delta$ .

**La chaudière :** c'est la source chaude où l'eau liquide est vaporisée à hautes températures donc à de fortes pressions pour améliorer le rendement. Ces chaudières sont à combustion externe directe ou indirecte (échangeur intermédiaire) utilisant un combustible primaire ou nucléaire.

**Le condenseur :** c'est la source froide où la vapeur est partiellement reliquifiée. Pour améliorer le rendement, cette opération est faite à faibles températures (40 °C) c'est à dire à des pressions inférieures à la pression atmosphérique normale. Dans les machines roulantes, type locomotives, vu les dimensions du condenseur imposé par l'importance des chaleurs latentes, on préfère s'en passer et reliquéfier l'eau dans l'atmosphère c'est à dire à 100 °C. De l'eau de chaudière est perdue à chaque cycle, il faudra la renouveler.

**Le compresseur :** par compression adiabatique du mélange liquide-vapeur, on obtient du liquide à haute pression. Cette opération consomme un travail important.

*Remarque :* dans les moteurs réels, on préfère liquéfier entièrement la vapeur dans le condenseur et ainsi ne comprimer que du liquide ce qui nécessite peu de travail et un compresseur de faible importance ; par contre, le liquide comprimé sera à basse température et il conviendra de le faire passer dans un **réchauffeur** pour le porter à haute température et l'admettre dans la chaudière. Le cycle obtenu ne sera plus un cycle ditherme, il est appelé **cycle de Rankine**.

**Le cylindre moteur :** c'est là que se produit la détente de vapeur, c'est donc la partie motrice proprement dite. La détente adiabatique d'une vapeur saturante provoque une liquéfaction partielle. Il y a donc de l'eau dans le cylindre moteur.

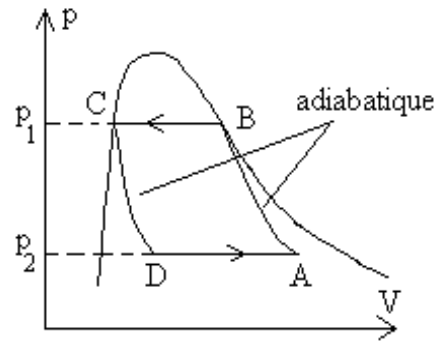
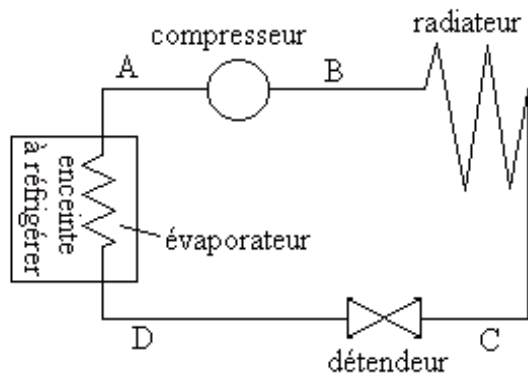
*Remarque :* dans les moteurs réels, pour éviter ce phénomène, on chauffe à l'aide d'un **surchauffeur** la vapeur saturante à la sortie de la chaudière, on obtient ainsi de la vapeur sèche que l'on détend dans le cylindre moteur. Le cycle obtenu n'est plus ditherme, il est appelé **cycle de Hirn**. Souvent toute la vapeur sèche n'est pas détendue, on fait des soutirages de vapeur sèche de température élevée qui servent à chauffer l'eau à la sortie du compresseur (réchauffeur) ou à chauffer partiellement la vapeur saturante (surchauffeur). On obtient un **cycle de Hirn à soutirages**.

En ce qui concerne le travail fourni par le cylindre moteur ou celui consommé dans le compresseur, dans le cycle de Carnot il s'agit de travaux échangés dans des transformations adiabatiques d'un système ouvert. On montre qu'ils sont respectivement égaux aux variations d'enthalpie  $H_C - H_B$  et  $H_A - H_D$ .

### **6.2.2 Appareil frigorifique - ou pompe à chaleur - fonctionnant suivant un cycle de Carnot**

A un fluide dans l'état A (mélange liquide-vapeur) on fait subir :

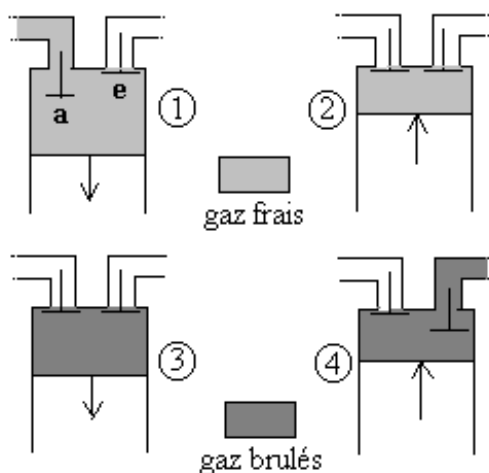
- une compression adiabatique AB dans le compresseur qui l'amène à l'état B de vapeur saturante,
- il est refroidi isothermiquement (BC) à l'aide du radiateur, il se liquéfie en fournissant de la chaleur à la source chaude,
- une détente adiabatique CD (détendeur) amène le liquide saturant (état C) en mélange liquide-vapeur (état D),
- un réchauffement isothermique par la source froide à l'aide de l'évaporateur ramène le fluide dans l'état A.



Le choix du fluide n'est pas quelconque. Il doit être capable de faire le changement d'état liquide-vapeur pour des températures comprises entre une température  $T_2$  inférieure à la température du milieu que l'on refroidit et une température  $T_1$  supérieure à la température du milieu que l'on réchauffe. On utilise le dioxyde de carbone, l'ammoniac, les fréons.

### 6.2.3 Les moteurs à combustion interne

On dispose de l'atmosphère ambiante comme source de chaleur froide et de la chaleur de combustion du combustible (essence, ...) et du comburant (dioxygène) comme source chaude. Les gaz inertes (diazote principalement) constituent le fluide de la machine. Examinons ce qui se passe pour un moteur à explosion à quatre temps.



**Admission** : partant du point mort haut, le piston, entraîné par le vilebrequin, descend progressivement en aspirant le mélange air-essence par la soupape d'admission **a**. pendant ce temps la soupape d'échappement **e** reste fermée. Lorsque le piston arrive en bas de course (point mort bas) la soupape d'admission se ferme et les soupapes resteront fermées pendant les deux temps suivants.

**Compression** : le piston remonte en comprimant le mélange.

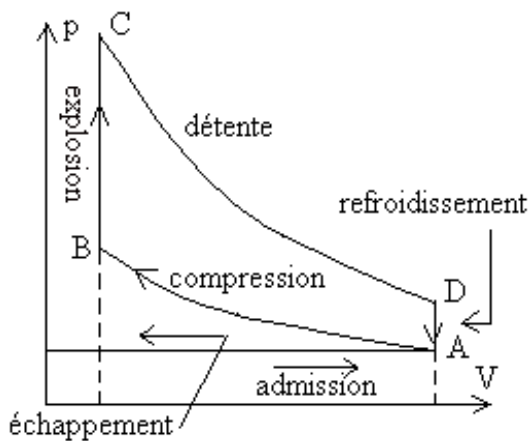
**Explosion-détente** : une étincelle à la bougie provoque l'explosion du mélange, le piston se trouve ainsi repoussé jusqu'au point mort bas.

**Echappement** : la soupape d'échappement s'ouvre et le piston en remontant chasse les gaz dans l'atmosphère extérieure où ils se refroidissent.

Dans un diagramme  $V, p$  nous représentons la suite des opérations.



### Tracé théorique



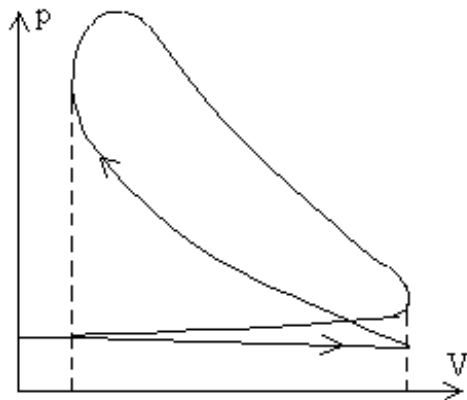
BC : l'explosion étant rapide, on suppose que le piston n'a pas le temps de se déplacer.

DA : le gaz se refroidit instantanément (!!!) avant l'échappement.

La détente et la compression sont adiabatiques, le travail est égal à l'aire du cycle.

La chaleur est reçue pendant la phase BC. C'est la chaleur de combustion de la réaction chimique.

Ce cycle peut être traité comme un cycle fermé où la chaleur serait produite de manière externe, les phases d'admission et d'échappement n'existant pas. Les moteurs à air chaud sont des moteurs à cycle fermé.



Le **tracé réel** dit cycle de Beau de Rochas est représenté sur la figure ci-contre et peut être tracé expérimentalement (Travaux pratiques).

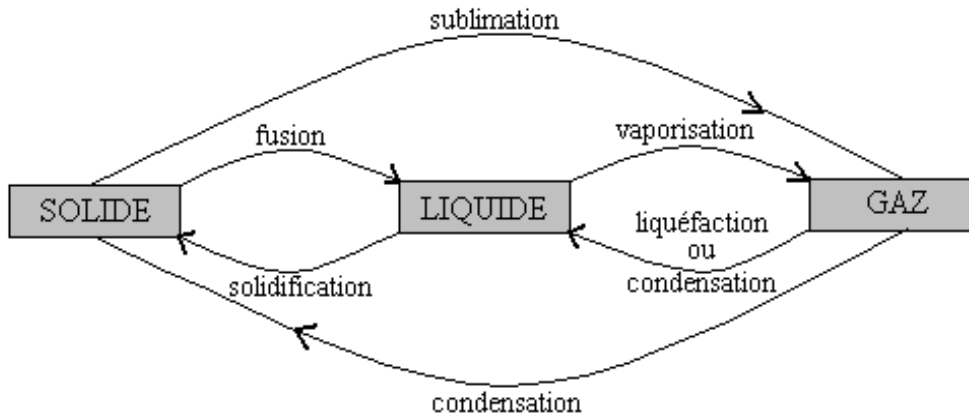
Le travail réel est égal à la différence des deux aires.

## 7 Etude thermodynamique des changements de phase

### 7.1 Changements de phases (d'état) des corps purs

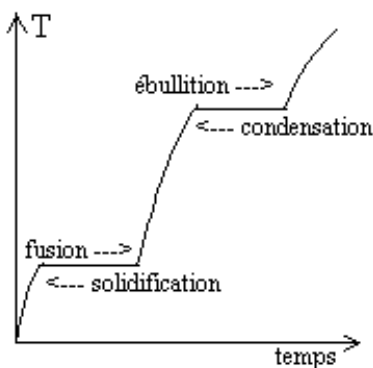
#### 7.1.1 Introduction

Le schéma ci-après donne la nomenclature des divers changements de phase (on dit aussi changements d'état ou transitions de phase) entre les états solide, liquide et gazeux.



Il convient d'être précis avec le terme **condensation** : Il s'agit du passage de l'état dilué ou raréfié (gazeux ou vapeur) à un état condensé (liquide ou solide). Pour être clair, on devrait préciser, condensation à l'état liquide ou condensation à l'état solide ; souvent pour le passage à l'état liquide, on emploie l'expression liquéfaction lorsqu'il s'agit d'un gaz et l'expression condensation lorsqu'il s'agit d'une vapeur.

#### 7.1.2 Observation courante



L'expérience courante de transitions de phase consiste à fournir de l'énergie thermique à un solide à pression constante.

Sa température augmente, puis il fond (la température reste constante durant la fusion). Lorsque le corps est entièrement liquide, sa température recommence à augmenter, puis il bout (sa température reste constante durant l'ébullition). Lorsque le corps est gazeux, sa température recommence à augmenter.

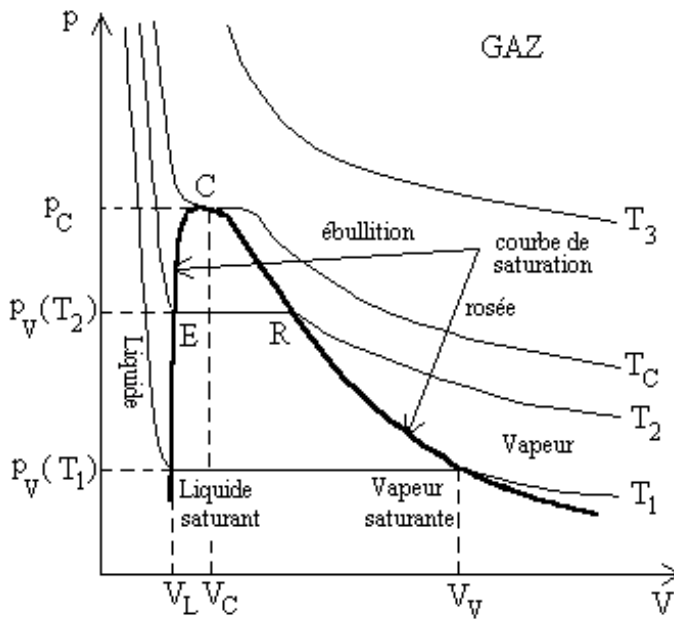
Par refroidissement, on peut faire l'expérience inverse, en passant par les stades de condensation et de solidification.

#### 7.1.3 Equilibre liquide-vapeur

##### a. Etude expérimentale, courbe de saturation

Aux températures inférieures à la température critique  $T_C$ , la compression isotherme d'un gaz provoque sa liquéfaction, cependant nous devons nous situer à des pressions supérieures à la pression  $P_t$  du point triple où coexistent les états solide, liquide et gazeux. Si, à partir d'une pression faible où l'état est gazeux, on veut réduire le volume, il faut augmenter la pression (un gaz est facilement compressible). A un certain niveau de pression que nous nommons pression de vapeur saturante  $P_V$ , il apparaît une première goutte de liquide facile à distinguer et, à partir de là, on peut réduire le volume sans augmenter la pression. On constate que, dans l'enceinte, il y a de plus en plus de liquide. Lorsqu'il n'y a plus que du liquide, il faut exercer des augmentations de pression très fortes pour réduire le volume (un liquide est, en première approximation, incompressible). Il est possible de faire le processus expérimental inverse en réduisant les pressions. On part de l'état liquide comprimé. Lorsqu'on atteint la pression de vapeur saturante, il apparaît dans l'enceinte la première bulle de gaz (le liquide se met à

bouillir). Tant que le liquide est en ébullition, la pression reste constante, le volume augmente et il y a de plus en plus de gaz. Lorsqu'il n'y a plus que du gaz, il faut réduire la pression pour augmenter le volume.



Les faits expérimentaux sont représentés pour différents niveaux de température tels que

$$T_1 < T_2 < T_c < T_3$$

L'ensemble des points E est l'ensemble des points où apparaît la première bulle gazeuse : ils forment la courbe d'**ébullition**. l'ensemble des points R est l'ensemble des points où apparaît la première goutte de liquide : ils forment la courbe de **rosée**. La courbe de **saturation** est formée de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée

Le point C, point supérieur de la courbe de saturation est appelé le **point critique**.

**Ainsi pour des températures supérieures à la température  $T_c$  du point critique, un corps ne peut exister qu'à l'état gazeux.**

La courbe de compression isotherme, pour la température critique, présente au point critique un point d'inflexion, la tangente y est horizontale.

En ce point, le corps pur obéit à son équation d'état, à

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_c = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_c = 0$$

Une interprétation du point critique à partir de l'équation d'état de Van der Waals

$$\left(P + \frac{n^2 a}{v^2}\right)(V - nb) = nRT \text{ donne : } V_c = 3nb; T_c = \frac{8a}{27Rb}; P_c = \frac{a}{27b^2}$$

La mesure des coordonnées du point critique fournit des renseignements sur l'aspect microscopique de la matière.

### b. Coordonnées du point critique de quelques corps

Corps	$T_c$ en K	$P_c$ en atm	Corps	$T_c$ en K	$P_c$ en atm
Air	132,4	36	Méthane	190,2	45
CO <sub>2</sub>	304,1	71	O <sub>2</sub>	154,2	49
N <sub>2</sub>	125,9	32	Propane	370,6	39
Butane	426,3	35	H <sub>2</sub>	32,1	19
He	5,2	2,3	H <sub>2</sub> O	647,3	218
Isobutane	406,8	36			

### c. Vapeur sèche, vapeur saturante, liquide saturant

A une température donnée, le changement d'état liquide-gaz se produit à la pression  $P_v$  dite **pression de vapeur saturante**. Cette pression est inférieure à la pression critique et supérieure à celle du point triple.

**La pression  $P_v$  ne dépend que de la température  $\Rightarrow P_v = P_v(T)$ .**

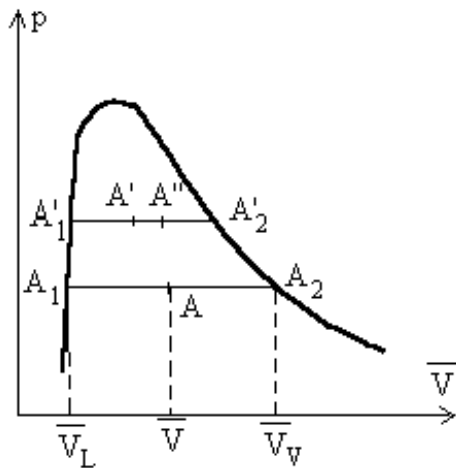
Un corps à l'état gazeux devient liquide par compression isotherme lorsqu'il atteint la pression de vapeur saturante. Inversement un corps liquide devient gazeux par détente isotherme lorsqu'il atteint la pression de vapeur saturante.

**A des températures supérieures à la température critique, un corps est toujours gazeux quelque soit la pression.**

Rappelons que l'état gazeux à des températures inférieures à la température critique (qui devient liquide par compression isotherme) est appelé **vapeur sèche** d'où le vocabulaire changement d'état (ou transition de phase) **liquide-vapeur**.

Dans le langage courant, on dit le gaz oxygène, le gaz azote et la vapeur d'eau. La vapeur sèche jusqu'à sa limite où elle atteint la pression de vapeur saturante (elle est alors appelée **vapeur saturante**) obéit aux mêmes équations d'état que les gaz, en particulier à pressions suffisamment faibles l'équation d'état des gaz parfaits est adaptée. Lorsque la pression d'un liquide est celle de la vapeur saturante, il est appelé **liquide saturant**. A l'intérieur de la courbe de saturation, nous avons, à la pression de vapeur saturante, un "mélange" de liquide saturant et de vapeur saturante que nous appelons **vapeur humide**. Liquide saturant et vapeur saturante pris seuls obéissent, en un point donné, aux équations d'état du liquide ou de la vapeur sèche dont ils sont la limite ; par contre, la **vapeur humide** a un comportement tout à fait différent et l'équation d'état est  $P_v = P_v(T)$ .

#### d. Etude énergétique des vapeurs saturantes



Nous raisonnons sur une unité de masse de corps pur et considérons les deux paliers de liquéfaction  $A_1A_2$  et  $A'_1A'_2$  à température  $T$  et  $T + dT$ .

**On appelle  $x$  le titre de vapeur saturante défini comme étant la proportion en masse de vapeur dans le mélange liquide-vapeur.** Pour l'unité de masse de corps,  $x$  est la masse de vapeur et  $1 - x$  la masse de liquide. Soit  $\bar{V}$  le volume du mélange liquide-vapeur dans l'état A.

$\bar{V} = x\bar{V}_v + (1 - x)\bar{V}_L$  ;  $\bar{V}_v$  et  $\bar{V}_L$  sont des fonctions de  $T$  suivant la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.

**La pression de vapeur saturante étant une fonction de  $T$ , les variables d'état indépendantes pour le mélange liquide-vapeur sont  $x$  et  $T$ .**

La quantité de chaleur  $Q$  échangée pour passer de  $A_1$  à  $A$  suivant le palier de liquéfaction est :

$$Q = \int_{A_1}^A \bar{L}_V dx = \bar{L}_V x = (\bar{H}_V - \bar{H}_L)x = \bar{H} - \bar{H}_L$$

L'énergie interne en A sera:

$$\bar{U} - \bar{U}_L = \bar{L}_V x - p_V(\bar{V} - \bar{V}_L) = [\bar{L}_V - p_V(\bar{V}_V - \bar{V}_L)]x = (\bar{U}_V - \bar{U}_L)x$$

$$\text{L'entropie en A sera : } \bar{S} - \bar{S}_L = \int_{A_1}^A \frac{\bar{L}_V}{T} dx = \frac{\bar{L}_V}{T} x = (\bar{S}_V - \bar{S}_L)x$$

On remarquera l'analogie des formules donnant le titre en fonction des volumes, des enthalpies, des énergies internes et des entropies.

$$x = \frac{\bar{V} - \bar{V}_L}{\bar{V}_V - \bar{V}_L} = \frac{\bar{H} - \bar{H}_L}{\bar{H}_V - \bar{H}_L} = \frac{\bar{U} - \bar{U}_L}{\bar{U}_V - \bar{U}_L} = \frac{\bar{S} - \bar{S}_L}{\bar{S}_V - \bar{S}_L}$$

### Capacités calorifiques massiques de vapeur saturante et de liquide saturant

Soit  $\delta Q'$  la quantité de chaleur échangée dans la transformation allant de A<sub>2</sub> à A'<sub>2</sub> suivant la courbe de rosée.

$$\delta Q' = \bar{C}'_v dT + l' d\bar{V}_v = \left( \bar{C}'_v + l' \frac{d\bar{V}_v}{dT} \right) dT = \bar{C} dT$$

Où  $\bar{C}$  est la capacité calorifique massique de la vapeur saturante.

De même, suivant la courbe d'ébullition, on définit la capacité calorifique massique du liquide saturant  $\delta Q = \bar{C} dT$ .

La capacité calorifique du liquide saturant est très proche (sauf au voisinage du point critique) de la capacité calorifique du liquide à volume constant.

La capacité calorifique de la vapeur saturante est inférieure et très différente de celle de la capacité calorifique à volume constant de la vapeur sèche. Elle est assez souvent négative, ce qui veut dire que, pour diminuer la température d'une vapeur saturante, il faut lui fournir de la chaleur.

### 2. Relations de Clapeyron

Pour l'unité de masse de corps, nous considérons la transformation de l'état A(x, T) à l'état A''(x+dx, T+dT) en utilisant l'état intermédiaire A'(x, T+dT).

La quantité de chaleur échangée pour passer de l'état A à l'état A'' est :

$$\mathcal{Q} = \bar{C} x dT + \bar{C}(1-x) dT + \bar{L}_v dx = (\bar{C}' - \bar{C}) x dT + \bar{C} dT + \bar{L}_v dx$$

La variation d'entropie entre A et A'' sera :

$$d\bar{S} = \frac{\mathcal{Q}}{T} = \frac{(\bar{C}' - \bar{C})x + \bar{C}}{T} dT + \frac{\bar{L}_v}{T} dx$$

La variation d'enthalpie entre A et A'' sera :

$$d\bar{H} = \mathcal{Q} + dW + d(p_v \bar{V}) = \mathcal{Q} + \bar{V} dp_v = [(\bar{C}' - \bar{C})x + \bar{C} + \bar{V} \frac{dp_v}{dT}] dT + \bar{L}_v dx$$

En écrivant la relation de Cauchy sur les deux formes différentielles qui sont des différentielles totales exactes et en tenant compte de la relation  $\bar{V} = x\bar{V}_v + (1-x)\bar{V}_L$ , on obtient sans difficulté particulière les très importantes relations de Clapeyron.

$$\bar{L}_v = T(\bar{V}_v - \bar{V}_L) \frac{dp_v}{dT}$$

$$\bar{C}' - \bar{C} = \frac{\bar{L}_v}{T} - \frac{d\bar{L}_v}{dT}$$

Nous nous sommes appuyées sur l'équilibre liquide-vapeur. Pour les équilibres liquide-solide et solide-gaz, nous pouvons faire des raisonnements analogues (en particulier pour les relations de Clapeyron).

*Il existe plusieurs démonstrations des relations de Clapeyron, celle (non présentée) faisant intervenir la fonction d'état enthalpie libre et la notion de potentiel chimique nous paraît la plus intéressante.*

### " Justification " des formules de Dupré et Rankine

Loin du point critique,  $\bar{V}_L$  est très inférieur à  $\bar{V}_v$  (pour l'eau  $\bar{V}_L = 1,043 \text{ dm}^3/\text{kg}$  et  $\bar{V}_v = 1643 \text{ dm}^3/\text{kg}$  à 100 °C ; la température critique est 374,2 °C)

$$\bar{L}_v \cong T \bar{V}_v \frac{dp_v}{dT} = \frac{RT^2}{M p_v} \frac{dp_v}{dT}$$

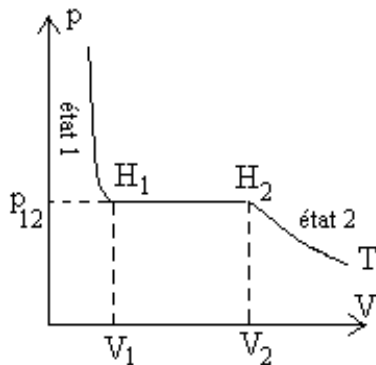
Si on admet que la vapeur sèche jusqu'à sa limite saturante obéit à l'équation d'état des gaz parfaits.

$$\frac{dp_v}{p_v} = \frac{M \bar{L}_v}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow$$

la formule de Dupré si  $\bar{L}_v = \alpha - \beta T$  pour l'intervalle de température ou la formule de Rankine si  $\bar{L}_v \cong cte$ .

## 2.2. Chaleurs latentes de changement de phase

### 2.2.1. Définition



A pression constante, la variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur échangée dans la transformation.

**On appelle chaleur latente (massique ou molaire) de changement de phase d'un corps pur à la température  $T$  la variation d'enthalpie (de l'unité de masse ou d'une mole) de ce corps passant d'un état (solide, liquide ou gazeux) à un autre état.**

La notation habituelle pour les chaleurs latentes est  $L$ . Ainsi  $H_2 - H_1 = L_{12}$ , la variation d'enthalpie pour aller de l'état 1 à l'état 2 est égale à la quantité de chaleur échangée sur l'isobare.

### 2.2.2. Mesure des chaleurs latentes

#### Chaleur latente de fusion

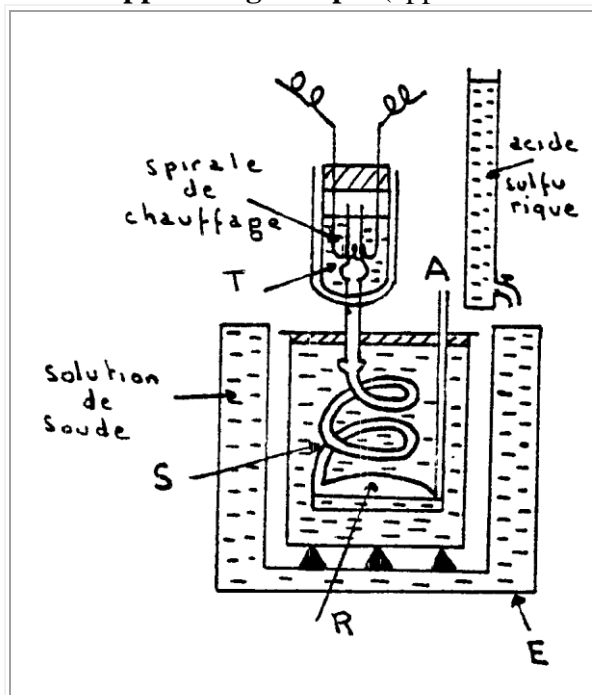
On utilise un calorimètre adiabatique dans lequel est maintenu à une température constante  $\theta$  légèrement supérieure à la température de fusion  $T_f$  du corps à étudier. On y introduit une masse  $m$  de ce corps à une température  $T_0$  légèrement inférieure à  $T_f$  (le corps est donc en phase solide) ; on maintient la température du calorimètre constante à l'aide d'une résistance immergée dans le calorimètre et parcourue par un courant électrique réglable.

$$Q = m[\bar{C}_s(T_f - T_0) + \bar{L}_f + \bar{C}_l(\theta - T_f)]$$

si  $Q$  est la quantité de chaleur fournie par effet Joule,  $\bar{C}_s$  et  $\bar{C}_l$  les capacités calorifiques massiques du corps à l'état solide et liquide et  $\bar{L}_f$  la chaleur latente massique de fusion du corps.

#### Chaleur latente de vaporisation

- **Appareillage simple** (appareil de Berthelot ; appareil de Richards)



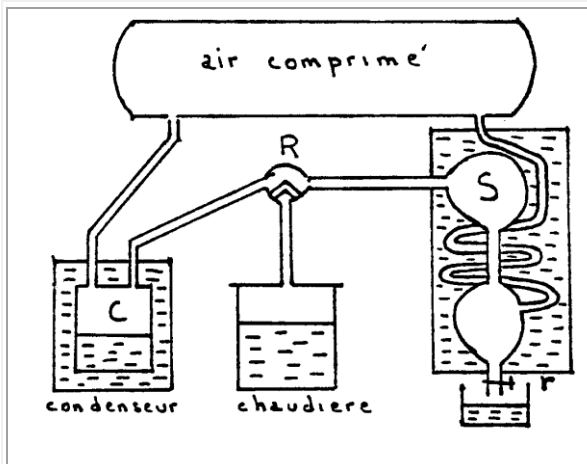
Un vase Dewar est traversé par un tube T ouvert à ses deux extrémités. Ce tube se raccorde à un serpentin S plongé dans un calorimètre adiabatique. Le serpentin aboutit à un réservoir de condensation R et communique avec l'atmosphère par le tube A. L'ébullition du liquide placé dans le vase Dewar a lieu ainsi sous la pression atmosphérique.

Des gouttes liquides peuvent provenir d'une légère condensation qui se produit dans la vapeur en montant dans le vase Dewar. Elles sont vaporisées à nouveau lorsqu'elles traversent le fond dans le tube T et la vapeur arrivant dans S est sèche. L'égalité de température entre le calorimètre et l'enceinte E est obtenue en faisant tomber

Appareil de Richards

de l'acide dans la solution de soude contenue dans E.

• **Méthode de Regnault**



L'appareil est entièrement clos et la pression intérieure est obtenue grâce à une atmosphère artificielle (réservoir de 600 litres pouvant supporter des pressions inférieures à 20 atmosphères). Un robinet R permet de mettre la chaudière en communication soit avec un condenseur C, soit avec un serpentin de condensation S. Au début, la chaudière communique avec le condenseur et on chauffe le liquide (eau) jusqu'à ébullition ; les vapeurs viennent se condenser dans C.

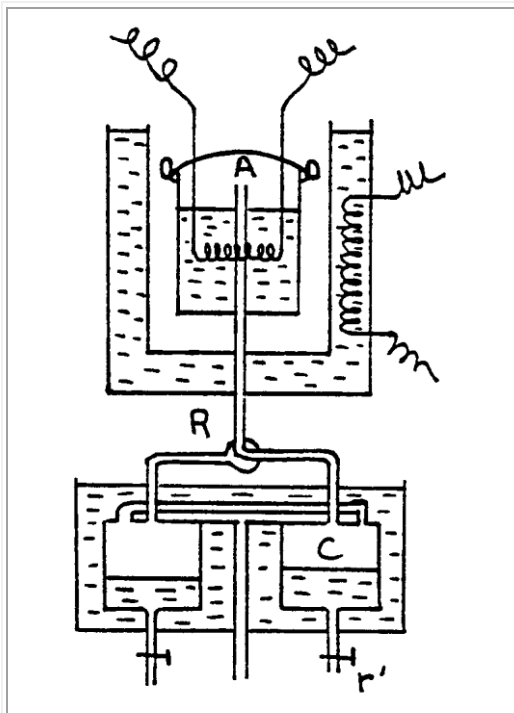
Quand la distillation est devenue régulière, on met la chaudière en communication avec le serpentin. La vapeur sèche qui arrive s'y condense et quand l'expérience a duré assez longtemps, on remet la chaudière en communication avec le condenseur, puis on recueille avec le robinet r l'eau condensée en S.

Désignons par  $m$  la masse du liquide condensé,  $\bar{C}_l$  sa capacité calorifique massique,  $\bar{L}_v$  sa chaleur latente de vaporisation sous la pression considérée à la température  $T_v$  et  $\mu$  la valeur en eau du calorimètre dont la température initiale est  $T_i$  et la température finale  $T_f$ .

Le bilan énergétique s'écrit :  $m[\bar{L}_v + \bar{C}_l(T_f - T_v)] = \mu(T_f - T_v)$

• **Méthode électrique**

Cette méthode se prête très facilement à la mesure des chaleurs de vaporisation.



On produit la vaporisation par le passage d'un courant d'intensité  $I$  dans une résistance  $R$  immergée dans le liquide.

Si, pendant le temps  $\tau$ , on vaporise, en régime permanent à la température  $T_v$ , une masse de liquide  $m$ , on a l'équation  $m\bar{L}_v = RI^2\tau$ .

La vaporisation est produite dans une enceinte close A, très robuste. La vapeur se dégage par un ajustage muni d'un robinet R. Elle se condense d'abord dans un condenseur auxiliaire jusqu'à ce que l'on obtienne un régime permanent. La vapeur est ensuite condensées dans C, recueillie par le robinet r' et pesée. Soit  $m$  la masse du liquide vaporisé,  $m'$  celle de la vapeur qui est sortie de la chaudière (que l'on a recueillie par condensation),  $\bar{V}_l$  et  $\bar{V}_v$  les volumes massiques du liquide et de la vapeur.

L'augmentation de volume  $m(\bar{V}_v - \bar{V}_l)$  produite par la vaporisation est égale au volume de vapeur  $m'\bar{V}_v$  sorti de la chaudière  $\Rightarrow m = \frac{\bar{V}_v}{\bar{V}_v - \bar{V}_l} m'$ .



$m$  diffère d'autant plus de  $m'$  que l'écart  $\bar{V}_v - \bar{V}_l$  est plus faible c'est à dire que l'on s'approche de la température critique.

Le tableau ci-après donne les valeurs pour l'eau.

Températures	100 °C	200 °C	300 °C	370 °C	372 °C	374,2 °C
$10^3 \bar{V}_v$ en $m^3 kg^{-1}$	1,673	0,1272	0,02162	0,00500	0,00450	0,00323
$10^3 \bar{V}_l$ en $m^3 kg^{-1}$	0,001043	0,001156	0,001404	0,00223	0,00238	0,00323

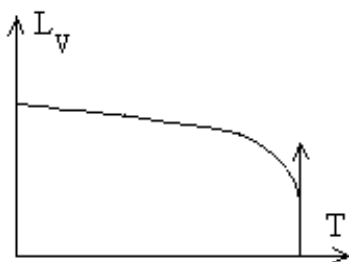
### 2.2.3. Résultats

#### Chaleur latente de fusion

Sous la pression atmosphérique, pour différents corps :

- 333  $kJ/kg$  pour l'eau à 0 °C
- 20,5  $kJ/kg$  pour le phosphore à 44 °C
- 22,5  $kJ/kg$  pour le plomb à 327 °C

#### Chaleur latente de vaporisation



Les chaleurs latentes de vaporisation diminuent avec la température et atteignent une valeur nulle au point critique puisque phases liquide et gazeuse sont identiques.

On utilise souvent des lois empiriques du type

$$L_v = \alpha - \beta T \text{ dans un intervalle de température.}$$

Ainsi pour l'eau entre 100 et 200 °C,  $\bar{L}_v = 2535 - 2,90t$  ( $\bar{L}_v$  en  $J/kg$  et  $t$  en °C)

Nous donnons ci-après quelques chaleurs latentes massiques de vaporisation exprimées en  $kJ/kg$  sous une pression d'un atmosphère.

Ammoniac 1425 ; Benzène 393 ; Dioxyde de Carbone 594 ; Dioxyde de Soufre 397 ; Eau 2253 ; Ethanol 903

**L'importance des valeurs des chaleurs latentes et, plus particulièrement, de celles de vaporisation justifie l'utilisation des changements de phase dans beaucoup de machines thermiques.**

Les chaleurs latentes de fusion, de sublimation et de vaporisation sont positives, celles de solidification, de condensation à l'état solide et de condensation à l'état liquide sont respectivement égales et opposées.

" De toutes les sciences de la nature, la physique est celle qui entretient le plus de relations étroites avec les mathématiques, si étroites d'ailleurs que bien des grands noms se retrouvent associés à la fois à des théorèmes mathématiques et à des lois physiques : Descartes, Fermat, Gauss, Bernoulli, ... "

## Transferts thermiques (transferts de chaleur ou d'énergie calorifique)

Ag	418	Béton brut	1,75	H <sub>2</sub>	0,18
Cu	390	Verre	~ 1	He	0,15
Al	238	Plâtre	0,46	Ne	0,05
Laiton	120	Bois	0,25 à 0,12	O <sub>2</sub>	0,027
Fe	82	Laine de verre	0,04	N <sub>2</sub>	0,026
Pt	69	Polystyrène	0,04	Ar	0,018
Pb	35	Eau	0,6	CO <sub>2</sub>	0,017
Ti	20	Alcool	0,17	Kr	0,01
Inox	14	Huile minérale	0,13		

On appelle échangeur de chaleur le milieu solide qui sépare le système de la source de chaleur. Une paroi de faible épaisseur, de grandes dimensions transversales, est la représentation la plus simple d'un échangeur de chaleur.

### 1. Conduction de la chaleur

La non-uniformité de la température dans un solide entraîne un transfert d'énergie d'un point à un autre. Ce transfert qui se produit **sans transport macroscopique de matière** est appelé "**Conduction de la Chaleur**". Il est régi par le **loi de Fourier**.

Dans les systèmes solides, seul ce mode de transfert est possible. Dans les fluides, il peut être secondaire par rapport au transfert par convection.

Nous nous limitons à des solides homogènes et isotropes où, en chaque point, existe un champ de température  $T(\overrightarrow{OM}, t)$

#### Loi de Fourier

Expérimentalement, si la variation spatiale de température n'est pas trop forte, le vecteur densité de flux de chaleur est égal à :  $\vec{J}_Q = -\lambda \overrightarrow{grad}(T)$

La densité de flux de chaleur  $\varphi$  (flux de chaleur par unité de surface transversale  $\varphi = \frac{1}{ds} \frac{\partial Q}{\partial t}$ ) dans une direction caractérisée par un vecteur unitaire  $\vec{n}$  est :

$$\varphi = \vec{J}_Q \vec{n} = -\lambda \overrightarrow{grad}(T) \vec{n} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n}$$

Ce type d'équation est appelé équation de **diffusion**, l'écoulement de chaleur, qui se produit dans le sens des températures les plus faibles, tend à uniformiser les températures.

Dans le système MKSA,  $\varphi$  se mesure en  $W.m^{-2}$  et  $\lambda$  en  $W.m^{-1}.K^{-1}$ .

$\lambda$  est appelé **conductivité thermique** et traduit l'aptitude d'un matériau à conduire la chaleur.

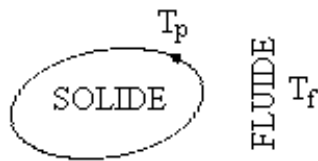
**Remarque** : Lorsque, dans un milieu fluide, existent des gradients de concentration de matière, il se produit des mouvements de matière qui tendent à uniformiser la concentration de matière. Ce phénomène de diffusion de matière est régi par une loi analogue à celle de Fourier appelée **loi de Fick**.

#### Quelques conductivités thermiques aux températures ordinaires

Ordre de grandeur de $\lambda$ à 20 °C	$W m^{-1} K^{-1}$
Gaz à la pression atmosphérique	0,006 - 0,18
Matériaux isolants	0,025 - 0,25
Liquides non Métalliques	0,1 - 1,0
Solides non métalliques	0,025 - 3
Liquides métalliques	8,5 - 85
Alliages métalliques	10 - 150
Métaux purs	20 - 400

## 2. Echanges de chaleur à la frontière d'un solide

### 2.1. Convection de la chaleur



C'est le mode de transfert que l'on observe entre un solide et un fluide. Il comprend des phénomènes de conduction auxquels se superpose un transport de matière, les molécules du fluide venant se réchauffer ou se refroidir au contact du solide.

Le transport de matière dans un fluide peut se faire de deux manières :

- **Naturelle** : les molécules chaudes de masse volumique plus faible ont tendance à s'élever.
- **Forcée** : une pompe (ou un ventilateur) provoque le déplacement du fluide dans une direction.

L'étude de ces phénomènes, régis par les équations de Navier-Stokes, ne peut être abordée sans de sérieuses connaissances de Mécanique des fluides.

Nous resterons très élémentaire et poserons que la densité de flux de chaleur échangée par convection est égale à :  $\varphi_c = h_c(T_p - T_f)$

où  $h_c$  est le coefficient de convection,  $T_p$  la température à la paroi du solide et  $T_f$  la "température du fluide" au loin si celui-ci est "seul" ou la "température de mélange" s'il est entre deux parois.

$h_c$  est de l'ordre de quelques unités pour la convection naturelle des gaz, quelques dizaines pour la convection forcée des gaz, quelques centaines pour la convection naturelle des liquides et de quelques milliers pour la convection forcée des liquides.

$h_c$  est exprimée en  $W.m^{-2}.K^{-1}$ .

### 2.2. Rayonnement thermique

La surface d'un solide émet un rayonnement électromagnétique complexe d'énergie d'autant plus grande que cette surface est à température plus élevée.

Ce rayonnement se propage dans les milieux transparents. Lorsqu'il rencontre un corps, il est totalement absorbé (corps noir), partiellement absorbé (corps réfléchissants, semi-transparentes) ou pas du tout absorbé (corps parfaitement réfléchissants, corps transparents).

L'énergie absorbée est transformée en énergie interne.

Le spectre du rayonnement électromagnétique dépend de la température de surface du corps qui émet, de la nature du corps et de son état de surface.

L'aptitude d'un corps à réfléchir, transmettre ou absorber un rayonnement dépend aussi de ces paramètres.

Un bilan énergétique montre que, pour un corps en équilibre thermique, son aptitude à absorber un rayonnement est identique à son aptitude à en émettre. On rend compte de cette aptitude par un coefficient  $\varepsilon$  compris entre 0 et 1, appelé **émissivité**.

**La densité de flux d'énergie émise** par un corps, à température  $T$ , sous forme de rayonnement électromagnétique est égale à  $\varepsilon\sigma T^4$  où  $\sigma = 5,6710^{-8} W.m^{-2}K^{-4}$  est la constante de **Stéfan-Boltzmann**.

- pour des **corps ternes** (dit **gris** ; cas des peintures non métalliques, des matériaux servant dans la construction), on peut considérer que  $\epsilon > 0,7$ .
  - pour des **corps métalliques** polis (brillants et donc réfléchissants),  $\epsilon$  se situe dans la fourchette de valeurs 0,05 - 0,3
- 3. Les échanges d'énergie par rayonnement entre deux corps dépendent de leur position relative.**

En restant très élémentaire, la densité de flux de chaleur échangée par rayonnement est:

$$\varphi_r = f(\epsilon_1, \epsilon_2) \sigma (T_1^4 - T_2^4)$$

$f(\epsilon_1, \epsilon_2)$  est une fonction des émissivités des surfaces et de leur position relative.

- $f(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{1}{1/\epsilon_1 + 1/\epsilon_2 - 1}$  dans le cas de deux surfaces planes, parallèles, de grandes dimensions
- $f(\epsilon_1, \epsilon_2) = \epsilon_1$  si la surface d'émissivité  $\epsilon_1$  est convexe et entièrement entourée par une surface de très grande dimension.

En remarquant que

$$T_1^4 - T_2^4 = (T_1^3 + T_1^2 T_2 + T_1 T_2^2 + T_2^3)(T_1 - T_2) = 4T_m^3 (T_1 - T_2)$$

si  $T_m$  est une température moyenne entre  $T_1$  et  $T_2$ .

La densité de flux de chaleur échangée par rayonnement peut être linéarisée sous la forme :

$$\varphi_r = h_r (T_1 - T_2) \text{ avec } h_r = f(\epsilon_1, \epsilon_2) 4\sigma T_m^3.$$

Cette linéarisation est très utilisée lorsque les températures  $T_1$  et  $T_2$  sont voisines car  $h_r$ , coefficient de rayonnement, est pratiquement constant.

**Pour en savoir plus**

Dans une direction  $\vec{n}$ , la puissance énergétique spectrale (flux énergétique)  $d^4P$  d'un rayonnement de longueur d'onde compris entre  $\lambda$  et  $\lambda + d\lambda$ , émis (ou absorbé) par un élément de surface  $d\vec{S}$  dans un angle solide  $d\Omega$  est donnée par la relation :

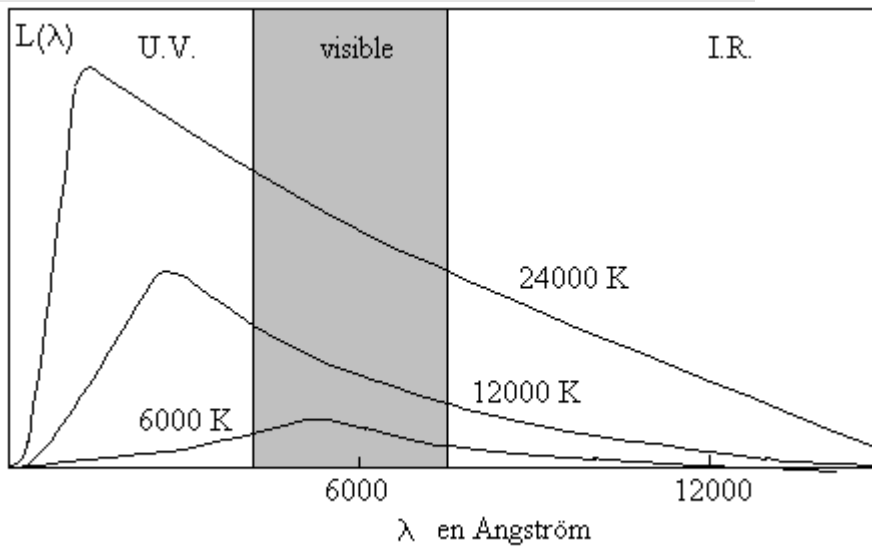
$$d^4P = \varepsilon(\lambda, \theta)L(\lambda)\vec{n}d\vec{S}d\Omega d\lambda$$

où  $\theta$  est l'angle entre  $\vec{n}$  et  $d\vec{S}$  et  $\varepsilon(\lambda, \theta)$  l'émissivité spectrale dans la direction considérée.  $L(\lambda)$  est la luminance spectrale du **corps noir** qui est un corps qui absorbe tout rayonnement [ $\varepsilon(\lambda, \theta) = 1$ ].

Suivant une **théorie de Planck** introduisant la notion de **quantum d'énergie**,

$$L(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda kT}) - 1} \Rightarrow L(\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1}$$

avec  $L(\lambda)|d\lambda| = L(\nu)|d\nu|$



La valeur  $\lambda_{max}$  correspondant à un maximum de la luminance spectrale est donnée par la loi de Wien, à savoir  $\lambda_{max}T = 2898\mu mK$ .

Pour les corps obéissant à la loi de **Lambert** (les métaux n'obéissent pas à cette loi), l'émissivité ne dépend pas de la direction [ $\varepsilon(\lambda, \theta) = \varepsilon(\lambda)$ ],

$$d^2P = \int_0^{\pi/2} \varepsilon(\lambda)L(\lambda)dS\cos\theta \times 2\pi\sin\theta d\theta d\lambda = \varepsilon(\lambda)\pi L(\lambda)dS d\lambda$$

La quantité  $M(\lambda) = \pi L(\lambda)$  est appelé **émittance spectrale**

On en déduit, si l'émissivité ne dépend pas de la longueur d'onde, la densité de flux énergétique émise par rayonnement :

$$\frac{dP}{dS} = \varepsilon \frac{2\pi h^{\infty}}{c^2} \int \frac{\nu^3 d\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1} = \frac{2}{15} \frac{\pi^5 k^4}{c^2 h^3} T^4 = \varepsilon \sigma T^4$$

**4. Bilans énergétiques simples faisant intervenir les transferts thermiques**

**4.1. Paroi solide inerte d'échangeur en régime permanent**

Pour ce type de système, il n'y a pas, au cours du temps, de variation de son énergie totale, ni d'échange de travail avec le milieu extérieur puisque le volume est constant.

Le principe de conservation de l'énergie impose qu'à chaque instant la chaleur échangée est nulle.

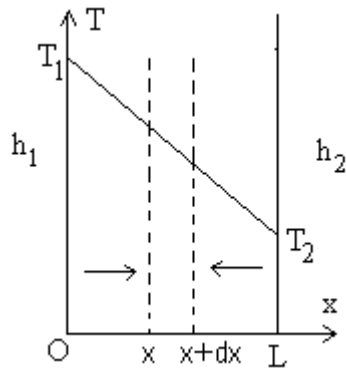
Mathématiquement, on écrit que le flux de chaleur  $\frac{\delta Q}{dt}$  échangé par le système est nul (à chaque instant, le flux de chaleur  $\phi_1$  "entrant" est égal au flux de chaleur  $\phi_2$  "sortant", soit  $\phi_1 = \phi_2 = \phi = Cste$  puisque le régime est permanent).

Dans le cas particulier où, dans le bilan énergétique, seuls interviennent des échanges de chaleur, on emploie l'expression **bilan thermique**.

#### 4.1.1. Paroi en forme de "mur"

En thermique, on appelle "mur" un système où les échanges de chaleur se produisent suivant une direction cartésienne, par exemple  $x$ .

$T(x)$  représente donc le champ de température en régime permanent.



Le bilan thermique est fait sur un élément de volume adapté, dans ce cas celui compris entre les abscisses  $x$  et  $x+dx$  de surface transversale  $S$  arbitraire.

Suivant la loi de Fourier, le flux de chaleur "entrant" par conduction par la face  $x$  est égal à  $-\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_x S$ , celui "sortant" par la face  $x+dx$  est égal à  $-\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x+dx} S$ .

Le bilan thermique consiste à écrire que le flux de chaleur qui entre est égal à celui qui sort.

$$-\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_x S = -\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x+dx} S = \Phi \quad \text{Soit :}$$

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x+dx} = \left(\frac{dT}{dx}\right)_x = Cte \Rightarrow \frac{d^2 T}{dx^2} = 0$$

La résolution, avec les deux conditions aux limites  $T(0)=T_1$  et  $T(L)=T_2$ , conduit à :

$$T_1 - T_2 = \frac{L}{\lambda S} \phi \quad \text{et} \quad T(x) = \frac{\phi}{\lambda S} x + T_1$$

$\frac{L}{\lambda S} = R_{th}$  représente la **résistance thermique** pour une section transversale  $S$  et  $\Phi$  le flux de chaleur. Nous pouvons faire une analogie avec le domaine électrique en régime permanent entre différences de température et différence de potentiel d'une part et, d'autre part, flux de chaleur et intensité du courant électrique.

- A la frontière du solide, en  $x=0$  et  $x=L$ , les échanges de chaleur se produisent respectivement avec des fluides à température  $T_{f1}$  et  $T_{f2}$  par l'intermédiaire de coefficients d'échanges de chaleur  $h_1$  et  $h_2$ .
- Le bilan énergétique (thermique) permet d'écrire :

$$\phi = h_1 S (T_{f1} - T_1) = \frac{\lambda S}{L} (T_1 - T_2) = h_2 S (T_2 - T_{f2})$$

$\frac{1}{h_1 S}$  et  $\frac{1}{h_2 S}$  apparaissent comme les résistances thermiques liées au coefficients  $h_1$  et  $h_2$

$$\text{et} \quad (T_{f1} - T_{f2}) = \left(\frac{1}{h_1 S} + \frac{L}{\lambda S} + \frac{1}{h_2 S}\right)$$

#### Remarque : utilisation d'" ailettes ou barres " pour augmenter les échanges de chaleur

On place, aux frontières de la paroi, des solides de forme particulière appelés " ailettes ou barres ". L'augmentation des échanges de chaleur (diminution de la résistance thermique) est obtenue par l'augmentation de la surface d'échange avec les fluides extérieurs.

Ces solides sont de forme allongée, c'est à dire possèdent des dimensions transversales faibles par rapport à la troisième dimension.

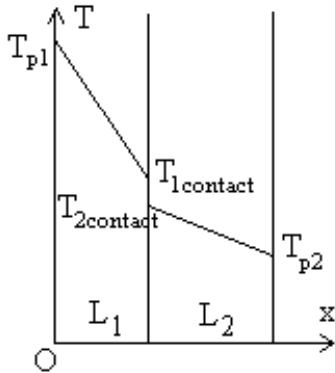
Le gradient de température a lieu principalement dans le sens de cette dernière direction.

Chaque section transversale est, en première approximation, à température uniforme ce qui n'est pas contradictoire avec le fait de considérer des échanges de chaleur suivant ces directions jusqu'au contact avec le fluide extérieur.

L'efficacité  $\eta$  d'une ailette est définie par le rapport du flux de chaleur échangé par l'ailette au flux de chaleur qui serait échangé si elle n'existait pas.

**Pour en savoir plus**

- Examinons le cas de deux murs " accolés " (de même section avec une face commune)



Un bilan thermique entre deux sections quelconques prises dans chacun des deux murs conduit à :

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi$$

Par suite,

$$T_{p1} - T_{1contact} = \frac{L_1}{\lambda_1 S} \Phi = R_{th1} \Phi$$

$$T_{2contact} - T_{p2} = \frac{L_2}{\lambda_2 S} \Phi = R_{th2} \Phi$$

Le problème posé est celui de l'écart  $T_{1contact} - T_{2contact}$ .

L'extrapolation jusqu'au contact du champ de température dans le milieu 1 conduit à la valeur  $T_{1contact}$  qui est, a priori, différente de  $T_{2contact}$  température d'extrapolation jusqu'au contact dans le milieu 2.

Pour tenir compte de cet écart, on introduit une résistance thermique supplémentaire appelée

$$T_{1contact} - T_{2contact} = r_c \Phi = \frac{R_c}{S} \Phi$$

**résistance thermique de contact** suivant la relation

Les valeurs de la résistance de contact sont sensibles si la conductivité du fluide interstitiel est très différente de celles constituant les matériaux en contact, donc dans le cas de matériaux en contact **conducteurs**.

Si l'écart  $T_{1contact} - T_{2contact}$  est négligeable, on dit que le **contact est parfait**.

On remarque, de plus, que :

$$T_1 - T_2 = (R_{th1} + R_c + R_{th2}) \Phi$$

**4.1.2. Paroi à symétrie de révolution. Paroi à symétrie sphérique**

- Symétrie de révolution autour d'un axe**

$-\lambda \pi L \frac{dT}{dr} = \Phi = Cste$  ;  $T(R_1) = T_1$  ;  $T(R_2) = T_2$  où  $r$  est la distance à l'axe et  $L$  une longueur axiale arbitraire.

$$T_1 - T_2 = \frac{\Phi}{2 \pi \lambda L} L \pi \frac{R_2}{R_1}$$

Et

$$T(r) = -\frac{\Phi}{2 \pi \lambda L} L \pi \frac{r}{R_1} + T_1$$

$$R_{th} = \frac{L \pi \frac{R_2}{R_1}}{2 \pi \lambda L} \text{ représente la résistance thermique } (R_2 > R_1).$$

- Symétrie sphérique**

-  $4\pi r^2 \frac{dT}{dr} = \Phi = Cste$  ;  $T(R_1) = T_1$  ;  $T(R_2) = T_2$  où  $r$  est la distance au centre de symétrie.

$$T_1 - T_2 = \frac{\Phi}{4\pi\lambda} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$$

Et

$$T(r) = \frac{\Phi}{4\pi\lambda} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R_1} \right) + T_1$$

$$R_{th} = \frac{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}}{4\pi\lambda}$$

représente la résistance thermique ( $R_2 > R_1$ )

#### 4.2. Bilans énergétiques pour un solide en régime transitoire

Entre deux instants successifs  $t$  et  $t + dt$ , le premier principe de la Thermodynamique pour un système peut être écrit :

$$dE^* + dU^* = \delta W + \delta Q \text{ où}$$

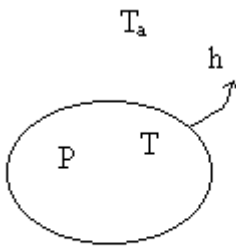
- $dE^*$  doit être compris comme la transformation au sein du milieu d'énergie potentielle, d'énergie chimique ou nucléaire en énergie calorifique ; il s'agit de l'effet Joule ou de l'énergie calorifique résultat d'une réaction exothermique ou endothermique (nous appelons sources de chaleur internes ce type d'énergie)
- $dU^*$  est la variation d'énergie interne résultant de variations des variables d'état
- $\delta Q$  représente les échanges de chaleur aux frontières du système
- $\delta W$  représente les échanges de travail aux frontières du système.

Le système solide subit une transformation à pression  $p = p_e = Cste$

$dU^* - \delta W = dU^* + p_e dV = dH^*$  variation d'enthalpie résultant de variation dans le temps du champ de température.



#### 4.2.1. Cas où la température du solide est uniforme



On considère un milieu de volume  $V$ , de surface  $S$ , de capacité calorifique  $C_p$ , siège d'une dissipation

$$P = - \frac{dE^*}{dt}$$

d'énergie de puissance

La température extérieure  $T_a$  est constante, celle du milieu  $T(t)$  est uniforme. On appelle  $h$  le coefficient d'échange traduisant les échanges de chaleur par convection et/ou rayonnement.

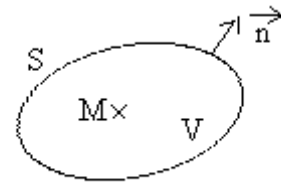
Le bilan thermique conduit à  $Pdt = C_p dT + hS(T - T_a)dt$ , soit  $C_p \frac{dT}{dt} + hS(T - T_a) = P$

En régime permanent, on obtient  $hS(T - T_a) = P$

**Pour en savoir plus**

#### 4.2.2. Equation de la chaleur

On considère un élément du milieu quelconque, suffisamment petit pour être homogène, de volume  $V$ , limité par une surface  $S$ .



- $P_V(M, t)$  est la puissance calorifique volumique des sources internes, si bien

$$\text{que } dE^* = dt \iiint_V P_V(M, t) dV$$

- $dU - \delta W = dH = \iiint_V \overline{C_p} \mu \frac{\partial T}{\partial t} dV$  où  $\frac{\partial T}{\partial t}$  est l'élévation de température par unité

de temps,  $\mu$  et  $\overline{C_p}$  respectivement la masse volumique et la capacité calorifique massique à pression constante du milieu (on remarquera que, dans le cas d'une évolution à volume constant, il conviendrait de remplacer la capacité calorifique à pression constante par celle à volume constant et que la différence n'est significative que dans le cas des gaz).

- Les échanges de chaleur aux frontières du milieu s'expriment, compte tenu de l'orientation de la normale  $\vec{n}$ , par la

$$\text{relation } \mathcal{Q} = \iint_S -\vec{j}_Q \cdot \vec{n} dS = \iiint_V \text{div}(-\vec{j}_Q) dV = \iiint_V \text{div}(\overrightarrow{\lambda \text{grad } T}) dV$$

L'application du premier principe de la Thermodynamique conduit à l'équation de la

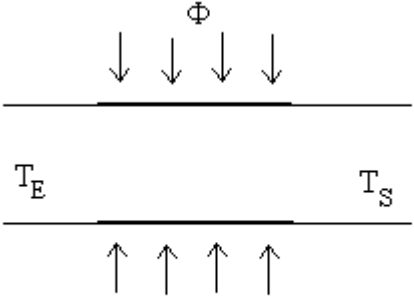
**chaleur,**

$$\text{div}(\overrightarrow{\lambda \text{grad } T}) - \overline{C_p} \mu \frac{\partial T}{\partial t} = -P_V$$

Pour des conductivités thermiques indépendantes de la température et des milieux isotropes, on obtient :

$$\Delta T - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{P_V}{\lambda} \quad \text{où } D = \frac{\lambda}{\overline{C_p} \mu} \text{ est la diffusivité thermique (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{).}$$

### 4.3. Bilan énergétique pour un fluide en écoulement permanent

	<p>L'écoulement permanent d'un fluide s'effectue à pression constante.</p> <p>Il reçoit un flux de chaleur <math>\Phi</math> si bien que sa température évolue d'une valeur amont (à l'entrée) <math>T_E</math> à une valeur aval (à la sortie) <math>T_S</math>.</p> <p>Une quantité de masse <math>dm</math> de fluide échange la quantité de chaleur <math>dQ = dH = dm \overline{C_p} (T_S - T_E)</math> si on néglige, pour le fluide, toute variation d'énergie cinétique et potentielle.</p>
---	---

Par unité de temps, on écrit  $\frac{\delta Q}{dt} = \Phi = \frac{dm}{dt} \overline{C_p} (T_S - T_E)$  où  $\Phi$  est le flux de chaleur échangé par le fluide.