

Aide-Mémoire de Thermodynamique & Machines Thermiques

fmenan@cesi.fr

09/2024

Table des matières

1	INTRODUCTION.....	3
1.1	DEFINITIONS	3
2	LE MODELE DU GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE	4
2.1	PRESSION CINETIQUE	4
2.2	TEMPERATURE CINETIQUE	4
2.3	EQUATION D'ETAT DU GPM	5
2.4	ENERGIE INTERNE D'UN GPM	5
2.5	CAPACITES THERMIQUES MOLAIRES D'UN GPM	5
2.6	LIMITES DU MODELE DU GPM	6
2.7	COEFFICIENTS THERMOELASTIQUES	6
3	TRANSFERTS D'ENERGIE.....	8
3.1	INTRODUCTION.....	8
3.2	TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION	8
4	PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	11
4.1	ENERGIE TOTALE D'UN SYSTEME	11
4.2	EXPRESSION GENERALE DU PREMIER PRINCIPE	11
4.3	CAPACITES THERMIQUES MOLAIRES D'UN FLUIDE.....	12
4.4	CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE	14
5	SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	16
5.1	NECESSITE D'UN SECOND PRINCIPE.....	16
5.2	ENONCE DU SECOND PRINCIPE.....	16
5.3	IDENTITES THERMODYNAMIQUES	16
5.4	CONSEQUENCES.....	17
6	TRANSFORMATIONS QUASI-STATIQUES D'UN GAZ PARFAIT.....	19
6.1	TRANSFORMATION ADIABATIQUE ET REVERSIBLE (ISENTROPIQUE) D'UN GAZ PARFAIT : LOI DE LAPLACE	19
6.2	TRANSFORMATIONS D'UN GAZ PARFAIT	22
7	MACHINES THERMIQUES.....	24
7.1	DEFINITIONS	24
7.2	BILAN ENERGETIQUE	24
7.3	BILAN ENTROPIQUE	24
7.4	MACHINES MONOTHERMES (UNE SEULE SOURCE DE CHALEUR)	24
7.5	MACHINES A DEUX SOURCES DE CHALEUR	25
7.6	SOURCE DE TEMPERATURE EVOLUTIVE	26
8	FORMULAIRE	27
9	ANNEXE : DIAGRAMME ENTROPIQUE DU GP	29

1 Introduction

Le but de la thermodynamique est l'étude des échanges d'énergie qui accompagnent les phénomènes physiques.

L'observateur sépare *le système* étudié du reste de l'Univers qui constitue alors le milieu extérieur.

L'observateur choisit des variables permettant de définir l'état du système. Dans cette démarche on peut se placer à *l'échelle microscopique* (atomes, molécules...) et une approche statistique, ou à *l'échelle macroscopique* en utilisant un petit nombre de variables apparaissant comme des valeurs moyennes.

1.1 Définitions

Variable d'état : variable permettant de décrire un système.

On classe les variables d'état en variables externes (déterminées par la position des corps extérieurs : volume, forces...) et variables internes (liées au seul mouvement des particules du système : pression, température, énergie.....)

Une variable d'état peut être extensive ou intensive.

- Extensive : proportionnelle à la quantité de matière (volume, masse, ...)
- Intensive : ne dépend pas de la quantité de matière (reste constante quand on coupe le système en plusieurs parties) (masse volumique, température, pression.....)

Système ouvert : peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur

Système fermé : ne peut pas échanger de matière avec le milieu extérieur

Système isolé : ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur

Etat d'équilibre : un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état sont constantes au cours du temps

2 Le modèle du gaz parfait monoatomique

Un gaz monoatomique est constitué de molécules formées d'un seul atome (exemple : Helium, Neon, Argon).

Le gaz parfait monoatomique (GPM) est constitué d'atomes identiques assimilés à des points matériels et sans interaction entre eux. Les atomes du GPM ne subissent de chocs qu'avec les parois du récipient où il se trouve.

On suppose que la densité particulaire (nb de molécules par unité de volume) n^* est uniforme dans le tout volume gazeux

$$n^* = \frac{N}{V}$$

N : nombre total de molécules

V : volume total du gaz

On suppose qu'à chaque instant la somme des vecteurs vitesse de toutes les molécules du gaz est nulle :

$$\sum_i \vec{V}_i = \vec{0}$$

D'un point de vue statistique, en coordonnées cartésiennes, les coordonnées des vecteurs vitesse vérifient la condition

$$\langle V_x^2 \rangle = \langle V_y^2 \rangle = \langle V_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle V^2 \rangle$$

Toutes les directions sont également probables : le mouvement est totalement désordonné.

2.1 Pression cinétique

Un gaz est constitué de molécules en agitation désordonnée.

La pression du gaz est associée au choc des molécules sur les parois.

$$p = \frac{1}{3} \cdot n^* \cdot m \cdot u^2$$

P : pression cinétique (Pa)

n^* : densité particulaire (/m³)

m : masse d'une molécule (kg)

u : vitesse d'une molécule (m/s)

2.2 Température cinétique

Pour un GPM, en état d'équilibre, la température est liée à l'énergie cinétique des atomes par la relation :

$$\frac{1}{2} m \cdot u^2 = \frac{3}{2} \cdot k_b \cdot T$$

k_b : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K). T : en K

2.3 Equation d'état du GPM

$$p = n^* \cdot k_b \cdot T = \frac{N}{V} \cdot k_b \cdot T$$

$$p = \frac{n \cdot N_a}{V} \cdot k_b \cdot T = \frac{nRT}{V}$$

Avec

$$R = k_b \cdot N_a \approx 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

R : Constante des gaz parfaits

Equation d'état du gaz parfait monoatomique

$$pV = nRT$$

Cette relation caractérise le GPM par des variables d'état qui sont toutes accessibles par la mesure. Ce sont des variables macroscopiques.

2.4 Energie interne d'un GPM

On appelle énergie interne d'un GPM la grandeur notée U, somme des énergies de tous les atomes de l'échantillon de gaz.

L'absence d'interaction entre les atomes du GPM rend nulle l'énergie potentielle de l'échantillon.

L'énergie interne se réduit donc à la somme de l'énergie cinétique de tous les atomes de l'échantillon

$$U = N_a \cdot n \cdot \frac{3}{2} \cdot k_b \cdot T$$

$N_a \cdot n$ nombre total d'atomes

$\frac{3}{2} \cdot k_b \cdot T$ énergie cinétique d'un atome

Pour un gaz parfait monoatomique

$$U = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot T$$

2.5 Capacités thermiques molaires d'un GPM

Pour un GPM dont le volume est constant, on définit la *capacité thermique molaire à volume constant* par :

$$C_{V_m} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} \cdot R$$

C_{V_m} en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

On définit aussi la *capacité thermique molaire à pression constante*

$$C_{p_m} = C_{V_m} + R = \frac{5}{2}R$$

Pour les gaz polyatomiques, on a la même expression pour la pression cinétique et l'équation d'état à condition de pouvoir considérer le gaz comme parfait. Cependant, l'expression de l'énergie interne est modifiée pour tenir compte des possibilités de rotation des molécules.

2.6 Limites du modèle du GPM

Quand la densité particulaire du gaz augmente, il devient difficile de négliger les interactions entre les particules. De plus, même si le gaz est monoatomique, l'atome ne peut pas en toute rigueur être assimilé à un point matériel. Ainsi, à des pressions élevées et pour des atomes plus gros, les résultats donnés pour le GPM peuvent apparaître en défaut.

D'autres modèles peuvent alors être proposés. Par exemple le modèle de van der Waals :

$$\left(p - \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

a et b : constantes caractéristiques du gaz réel

On utilise ces modèles pour tenir compte des interactions entre les molécules et des dimensions des molécules.

2.7 Coefficients thermoélastiques

A température constante : Coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

A volume constant : Coefficient de compressibilité isochore

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

A pression constante : Coefficient de dilatation isobare

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

2.7.1 Application au GPM

$$pV = nRT$$

Donc

$$V = \frac{nRT}{p}$$

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

$$\beta = \frac{1}{p} \cdot \frac{nR}{V} = \frac{1}{T} = \alpha$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}$$

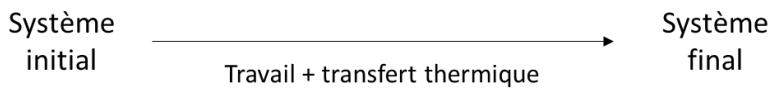
3 Transferts d'énergie

3.1 Introduction

Lorsqu'un système est en interaction avec le milieu extérieur, il peut échanger avec celui-ci de l'énergie.

On distingue

- Le travail : transfert d'énergie lié aux variables externes. Il permet de faire varier l'énergie macroscopique du système
- Le transfert thermique (chaleur) : lié aux variables internes. Il permet de faire l'énergie microscopique (interne) du système



On compte généralement de signe positif le travail / transfert thermique reçu par le système (transformation endothermique), et de signe négatif le travail ou transfert thermique cédé par le système (transformation exothermique).

3.2 Travail des forces de pression

Soit un piston pouvant coulisser, sans frottement avec les parois d'un cylindre renfermant de façon hermétique une masse constante de gaz.

Le système est le gaz.

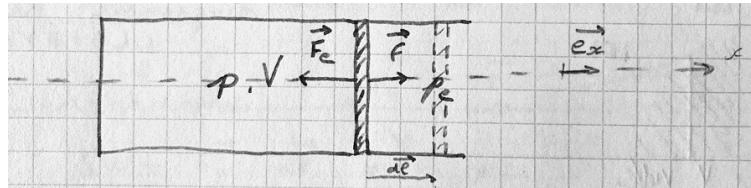


Figure 1. Déplacement d'un piston dans un cylindre

Lorsque le piston se déplace de \vec{dl} , le milieu extérieur agit sur le gaz par la force \vec{F}_e . Le travail élémentaire de cette force est :

$$\delta W = \vec{F}_e \cdot \vec{dl}$$

Or

$$\vec{F}_e = -p_e \cdot S \cdot \vec{e}_x$$

$$\vec{dl} = dx \cdot \vec{e}_x$$

Donc

$$\delta W = -p_e \cdot S \cdot \vec{e}_x \cdot dx \cdot \vec{e}_x = -p_e \cdot dV$$

$S \cdot dx$ est le volume balayé par le piston au cours de son déplacement, soit la variation dV de volume du gaz.

Ce résultat s'applique quelque soit la forme de l'enveloppe qui contient le gaz.

Supposons maintenant une transformation réversible (transformation quasi statique qui peut être inversée, de manière à retrouver exactement l'état initial), alors à tout moment le piston est en situation d'équilibre mécanique donc $p = p_e$ donc :

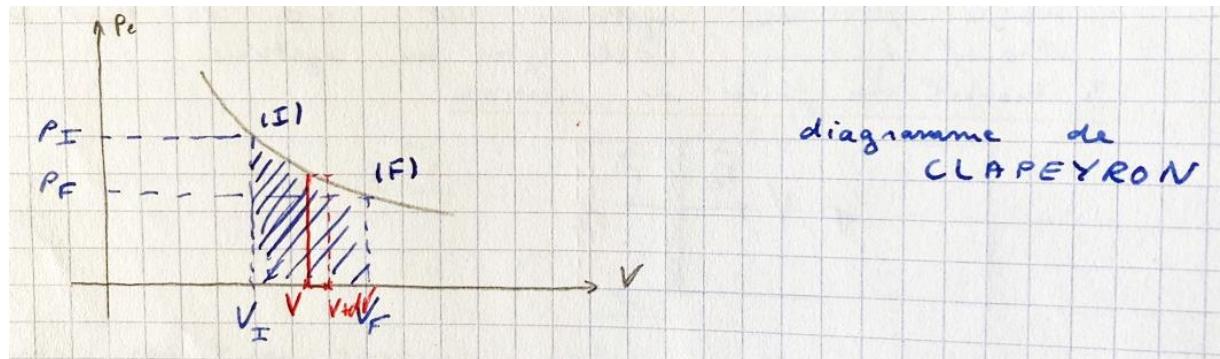
Pour une transformation réversible, on a

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

Soit une transformation finie entre un état initial I et un état final F, on a

$$W_{I \rightarrow F} = \sum \delta W = - \int_I^F p_e dV$$

Dans le diagramme de Clapeyron, $W_{I \rightarrow F}$ est donc l'aire sous la courbe située entre les deux segments d'abscisses V_I et V_F .



$$\begin{cases} W_{I \rightarrow F} > 0 \text{ si } V_F < V_I \\ W_{I \rightarrow F} < 0 \text{ si } V_F > V_I \end{cases}$$

Transformation à volume constant (isochore)

$$V = cste \Rightarrow dV = 0$$

Donc

$$W = 0$$

Transformation à pression constante (isobare)

$$p = cste$$

Si $p = p_0$

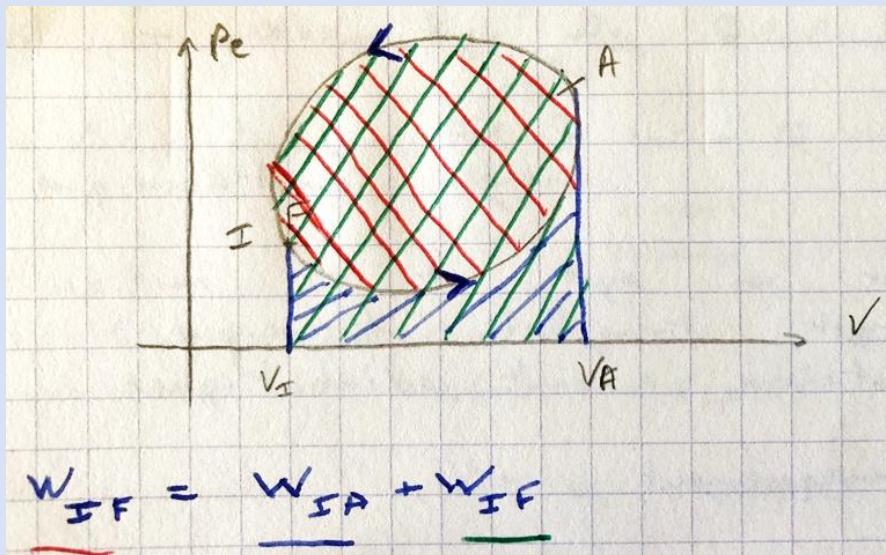
$$W_{I \rightarrow F} = \int_I^F -p_0 \cdot dV = -p_0 \cdot \int_I^F dV = -p_0 \cdot (V_f - V_I)$$

Transformation isotherme

$$T = \text{cste}$$

$$W_{I \rightarrow F} = \int_I^F -p \cdot dV = \int_I^F -\frac{nRT}{V} \cdot dV = -nRT \cdot [\ln V]_{V_I}^{V_F} = -nRT \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_I} \right)$$

Pour une transformation cyclique,



Dans le cas de la figure

$$W_{IA} < 0$$

$$W_{AF} > 0$$

$$|W_{AF}| > |W_{IA}|$$

Donc

$$W_{IF} > 0$$

Généralisation

$W_{cycle} > 0$ si le sens de parcours est trigonométrique

$W_{cycle} < 0$ si le sens de parcours est horaire

4 Premier principe de la thermodynamique

4.1 Energie totale d'un système

L'énergie macroscopique est notée E_m . On parle aussi d'énergie mécanique. C'est la somme de l'énergie cinétique macroscopique et de l'énergie potentielle macroscopique.

L'énergie microscopique est appelée énergie interne et notée U . C'est la somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle microscopique.

L'énergie totale E est telle que

$$E = E_m + U$$

Lorsque le système évolue il peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de travail et/ou de chaleur :

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = W + Q$$

Si le système n'est soumis à aucune force non conservative, alors $\Delta E_m = 0$ et

$$\Delta E = \Delta U = W' + Q$$

W' représente alors le travail des forces conservatives.

L'énergie interne U du système contient un terme d'énergie potentielle. Il en résulte que U n'est définie qu'à une constante additive près.

4.2 Expression générale du premier principe

4.2.1 Enoncé

Soit une transformation finie AB d'un système fermé.

Considérons entre A et B deux états d'équilibre du système infiniment voisins l'un de l'autre.

A : Instant t	B : instant t+dt
E_c	$E_c + dE_c$
E_p	$E_p + dE_p$
U	$U + dU$
E	$E + dE$

Le premier principe de la thermodynamique postule

$$dE = dE_c + dE_p + dU = dE_m + dU = \delta W + \delta Q$$

4.2.2 Conséquence

L'énergie totale d'un système thermodynamiquement isolé est constante.

(Système thermodynamiquement isolé : pas d'échange de travail et de chaleur avec le milieu extérieur)

4.2.3 Expression du premier principe pour un cycle de transformation

Un cycle thermodynamique une succession de transformations qui amène le système à un état final qui est identique à l'état initial.

Soit un système fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur) effectuant une transformation cyclique, alors état initial et état final sont identiques.

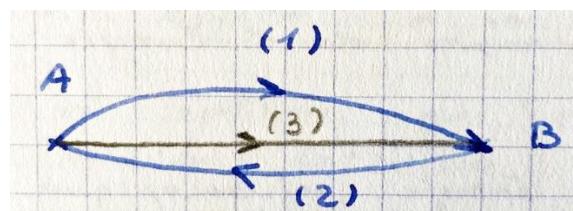
$$\Delta E_{cycle} = (W + Q)_{cycle} = 0$$

Donc

$$W_{cycle} = -Q_{cycle}$$

4.2.4 Expression du premier principe pour une transformation ouverte

Soit un système fermé évoluant entre un état initial A et un état final B.



La transformation (1) se produit de A à B et la (2) se produit de B à A.

L'ensemble des transformations (1)+(2) forme alors un cycle, donc pour (1)+(2) :

$$\Delta E_{1+2} = W_1 + W_2 + Q_1 + Q_2 = 0$$

Donc

$$W_1 + Q_1 = -(W_2 + Q_2)$$

Considérons maintenant le chemin (3). (3)+(2) forment un cycle :

$$\Delta E_{3+2} = W_3 + W_2 + Q_3 + Q_2 = 0$$

$$W_3 + Q_3 = -(W_2 + Q_2)$$

Donc

$$W_1 + Q_1 = W_3 + Q_3$$

On peut conclure que :

La somme du travail et de la chaleur échangés par le système entre un état initial A et un état final B est indépendante de la façon dont le système évolue :

$$\Delta E_{AB} = (W + Q)_{AB} = cste$$

4.3 Capacités thermiques molaires d'un fluide

4.3.1 Evolution isochore

Soit un fluide subissant une transformation isochore (à volume constant).

p_1	p_2
T_1	T_2
V_0	V_0

Le travail $\delta W = -p \cdot dV$ des forces de pression est nul donc

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

Par définition, on appelle capacité thermique molaire d'un fluide la grandeur

$$C_{vm} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Pour un gaz parfait, on considère que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température donc

$$\delta Q = dU = U_{T+dT} - U_T$$

T : température, et

$$C_{vm} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

De plus,

$$\Delta U = Q = \int_I^F C_{vm}(T) dT$$

Remarque : on écrit $C_{vm}(T)$ car C_{vm} dépend de T.

Si on peut considérer C_{vm} indépendante de la température, alors pour 1 mole :

$$\Delta U = Q = C_{vm}(T_F - T_I)$$

L'énergie interne est une grandeur extensive donc pour n moles,

$$\Delta U = Q = nC_{vm}(T_F - T_I)$$

La quantité $C_v = nC_{vm}$ est appelée capacité thermique du système à volume constant

C_v : J/K

C_{vm} : J/mol/K

4.3.2 Evolution isobare

Soit un fluide subissant une transformation isobare (à pression constante).

Initial	Final
p_0	p_0
T_1	T_2
V_1	V_2

On définit la capacité thermique molaire (donc pour 1 mole) à pression constante par la grandeur

$$C_{pm} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Pour un gaz parfait,

$$C_{pm} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

H : enthalpie telle que $H=U+p.V$.

On définit la capacité thermique du système à pression constante telle que

$$C_p = nC_{pm}$$

4.3.3 Relation entre C_{vm} et C_{pm} , coefficient de Laplace

On peut montrer que pour une mole de gaz parfait (relation de Mayer)

$$C_{pm} - C_{vm} = R$$

Pour n moles

$$C_p - C_v = n.R$$

Remarque : pour les solides et les liquides, on peut considérer que $C_{vm} \approx C_{pm}$ car ils sont très peu compressibles.

On définit également le coefficient de Laplace γ tel que

$$\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}$$

Pour un gaz parfait,

$$\begin{cases} C_{pm} - C_{vm} = R \\ \gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} \end{cases}$$

Donc pour un gaz parfait

$$\begin{cases} C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \\ C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \end{cases}$$

4.4 Capacité thermique massique

Au lieu de raisonner sur une mole, on raisonne sur l'unité de masse et on considère la capacité thermique massique du système.

Or

$$\begin{aligned} dU &= n.C_{vm}dT \\ n &= \frac{m}{M} \end{aligned}$$

Avec n nombre de moles, m masse du système et M masse molaire

On pose alors

$$c_v = \frac{m \cdot C_{vm}}{M}$$

c_v est la capacité thermique du système en J/K.

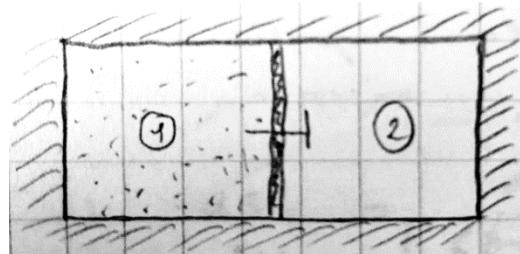
$\frac{C_{vm}}{m}$ est la capacité thermique massique du système en J/kg/K.

5 Second principe de la thermodynamique

5.1 Nécessité d'un second principe

5.1.1 Exemple : détente de Joule – Gay Lussac

Soit un compartiment 1 contenant un gaz à la température T_0 . Le compartiment 2 est vide.



On ouvre le robinet, le gaz se répand de 1 vers 2. Le gaz subit une détente.

Le réservoir est isolé thermiquement et les parois sont indéformables.

1^{er} principe appliqué au gaz :

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

Le retour du gaz du compartiment 2 vers le 1 n'est pas observable or dans les deux cas, le 1^{er} principe donne $\Delta U = 0$.

Il apparaît donc que le 1^{er} principe est insuffisant pour expliquer l'impossibilité de certaines transformations.

5.2 Enoncé du second principe

Pour tout système thermodynamique Σ , il existe une fonction d'état entropie S possédant les propriétés suivantes :

- S est extensive, fonction des paramètres macroscopiques du système (V, U, H, p, \dots)
- Au cours de l'évolution d'un système fermé et thermiquement isolé, d'un état initial I à un état final F , l'entropie ne peut qu'augmenter ou rester constante :

$$\Delta S = S_F - S_I \geq 0$$

$\Delta S = 0$ si la transformation est réversible.

5.3 Identités thermodynamiques

5.3.1 Température thermodynamique

Par définition, pour un système d'entropie $S=f(U,V)$, on définit la température thermodynamique T par

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

T peut être identifiée avec la température en K.

5.3.2 Pression thermodynamique

On définit de même la pression thermodynamique du système par

$$p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

On peut l'identifier à la pression cinétique.

5.3.3 Identité 1

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

Par conséquent,

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

5.3.4 Identité 2

$$H = U + pV$$

Donc

$$dH = dU + Vdp + pdV$$

Donc

$$dU = TdS - dH + dU + Vdp$$

Donc

$$dH = TdS + Vdp$$

5.4 Conséquences

5.4.1 Transformations irréversibles

1^{er} principe

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

Or $\delta W = -pdV$ donc

$$dU = -p \cdot dV + \delta Q$$

2nd principe

$$dU = TdS - pdV$$

Donc

$$\delta Q = TdS$$

$$dH = \delta Q + \delta W = TdS + Vdp$$

- Pour une transformation isobare, $dp=0$

$$dH = TdS = \delta Q$$

$$\Delta S = S_F - S_I = \int_I^F \frac{\delta Q}{T}$$

L'entropie est une fonction d'état donc ΔS ne dépend pas du chemin suivi. Pour calculer ΔS , on pourra donc considérer une évolution réversible même si la transformation étudiée ne l'est pas.

Si la transformation est adiabatique et réversible, $\delta Q = 0$, $dS=0$, S est constante. La transformation est alors *isentropique*.

5.4.2 Evolution cyclique

S étant une fonction d'état on a sur un cycle : $\Delta S_{cycle} = 0$

Si l'évolution se fait de manière monotherme (une seule source de chaleur) :

$$\Delta S_{cycle} = S_e + S_c$$

S_e : entropie échangée

S_c : entropie créée

$$\Delta S_{cycle} = \frac{Q}{T_e} + S_c$$

Or $S_c \geq 0$ donc $\frac{Q}{T_e} \leq 0$, donc $Q \leq 0$

Le système ne peut que céder de la chaleur.

Or

$$\Delta U_{cycle} = 0 = W + Q$$

Donc

$$W \geq 0$$

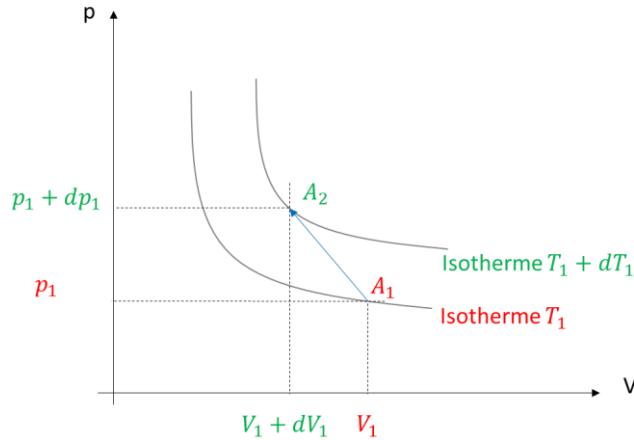
Le système ne peut céder un travail au milieu extérieur.

On conclut qu'un moteur ($W<0$) monotherme ne peut pas fonctionner.

6 Transformations quasi-statiques d'un gaz parfait

6.1 Transformation adiabatique et réversible (isentropique) d'un gaz parfait : Loi de Laplace

Soit un gaz parfait subissant une transformation élémentaire depuis un état A1 (p_1, v_1, T_1, n) jusqu'à un état A2 ($p_1+dp_1, v_1+dv_1, T_1+dT_1, n$) pour un trajet correspondant à une transformation adiabatique et réversible.



Entre A1 et A2 : $\delta Q = 0$ car **transformation adiabatique**, donc

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

Or

$$\delta W = -pdV$$

Car la transformation est réversible.

De plus,

$$dU = n \cdot C_{V_m} \cdot dT$$

Donc

$$n \cdot C_{V_m} \cdot dT = -pdV$$

$$dT = \frac{-pdV}{n \cdot C_{V_m}}$$

Or

$$pV = nRT$$

Donc

$$\begin{aligned} d(pV) &= d(nRT) \\ p \cdot dV + V \cdot dp &= nRdT \end{aligned}$$

Donc

$$p \cdot dV + V \cdot dp = nR \left(\frac{-p}{n \cdot C_{V_m}} \right) dV$$

$$dV \left(p + \frac{p \cdot R}{n \cdot C_{V_m}} \right) + V \cdot dp = 0$$

$$pdV \left(\frac{C_{V_m} + R}{C_{V_m}} \right) + V \cdot dp = 0$$

Or

$$C_{p_m} - C_{V_m} = R$$

$$\gamma = \frac{C_{p_m}}{C_{V_m}}$$

Donc

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \Leftrightarrow p \cdot V^\gamma = \text{cste}$$

Démonstration ce dernier résultat

$$p \cdot V^\gamma = \text{cste}$$

Donc

$$d(p \cdot V^\gamma) = 0$$

Soit la fonction $f = p \cdot V^\gamma$

Alors

$$df = \frac{df}{dV} \cdot dV + \frac{df}{dp} \cdot dp = 0$$

$$p \cdot \gamma \cdot V^{\gamma-1} \cdot dV + V^\gamma \cdot dp = 0$$

On divise l'égalité par p :

$$\gamma \cdot V^{\gamma-1} \cdot dV + V^\gamma \cdot \frac{dp}{p} = 0$$

On divise l'égalité par V :

$$\gamma \cdot V^{\gamma-1} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{V^\gamma}{V} \cdot \frac{dp}{p} = 0$$

On simplifie maintenant par $V^{\gamma-1}$

$$\gamma \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

On appelle cette loi la loi de Laplace :

Loi de Laplace

Lors d'une transformation adiabatique d'un gaz parfait on a

$$p \cdot V^\gamma = cste \Leftrightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Autres formes :

On part de

$$P \cdot V^\gamma = cste$$

Loi des gaz parfaits

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Donc

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

Donc

$$P \cdot V^\gamma = P \cdot \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = cste$$

Donc

$$P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = cste \Leftrightarrow (1-\gamma) \cdot \frac{dp}{p} + \gamma \cdot \frac{dT}{T} = 0$$

Loi des gaz parfaits

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Donc

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

Donc

$$\frac{nRT}{V} \cdot V^\gamma = cste$$

Donc

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

6.1.1 Travail échangé lors d'une transformation adiabatique réversible

1^{er} principe avec $\delta Q = 0$

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

$$\delta W = nC_{V_m}dT$$

Donc entre l'état 1 et l'état 2

$$W_{12} = n \int_{T1}^{T2} C_{V_m} dT$$

Si C_{V_m} ne dépend pas de la température, alors

$$W_{12} = n \cdot C_{V_m} \cdot (T_2 - T_1)$$

Or pour un gaz parfait,

$$C_{V_m} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

Finalement,

$$W_{12} = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

6.2 Transformations d'un gaz parfait

	isotherme $T_1 = T_2 = T$	adiabatique $Q=0$	isochore $V_1 = V_2 = V$	isobare $p_1 = p_2 = p$
W	$W = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $W = p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$	$W_{12} = \frac{m R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $W_{12} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$	$W = 0$	$W = -p (V_2 - V_1)$ $W = -m R (T_2 - T_1)$
Q	$Q = -W$	$Q_{12} = 0$	$Q = \Delta U$	$Q = \Delta H$
ΔU	$\Delta U = 0$	$\Delta U_{12} = W_{12}$	$\Delta U = \frac{m R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$ $\Delta U = \frac{V(p_2 - p_1)}{\gamma - 1}$	$\Delta U = \frac{m R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $\Delta U = \frac{p (V_2 - V_1)}{\gamma - 1}$
ΔH	$\Delta H = 0$	$\Delta H = \frac{m \gamma R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $\Delta H = \frac{\gamma (p_2 V_2 - p_1 V_1)}{\gamma - 1}$	$\Delta H = \frac{m R \gamma (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $\Delta H = \frac{\gamma V (p_2 - p_1)}{\gamma - 1}$	$\Delta H = \frac{\gamma m R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $\Delta H = \frac{\gamma (V_2 - V_1) p}{\gamma - 1}$

6.2.1 Remarques et démonstrations

- Transformation isotherme : $T=cste$

Travail des forces de pression entre 1 et 2

$$\delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V} \cdot dV$$

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT[\ln V]_{V_1}^{V_2} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Variation d'enthalpie

$$H = U + pV$$

Donc

$$dH = dU + d(nRT) = 0 + 0 = 0$$

$$\Delta H = 0$$

- Transformation adiabatique

Variation d'enthalpie

$$dH = dU + d(pV) = nC_{vm}dT + nRdT = nC_{pm}dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{pm}dT = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{\gamma \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1)}{\gamma - 1}$$

- Transformation isobare entre l'état initial I et l'état final F

$$\Delta U_{IF} = U_F - U_I = Q_{IF} + W_{IF} = Q_{IF} - p(V_F - V_I)$$

Donc

$$Q_{IF} = U_F - U_I + p(V_F - V_I)$$

Or l'enthalpie H a pour expression $H = U + pV$

Donc

$$\Delta H_{IF} = U_F - U_I + p(V_F - V_I)$$

Donc pour une transformation isobare la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur est égale à la variation d'enthalpie

$$\boxed{\Delta H_{IF} = Q_{IF}}$$

- Transformation isochore : $dV=0$

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

Donc pour une transformation isochore la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur est égale à la variation d'énergie interne

$$\boxed{\Delta U = Q_{IF}}$$

7 Machines thermiques

7.1 Définitions

Une machine thermique est un dispositif dans lequel un fluide subit une transformation cyclique lui permettant d'assurer des transferts d'énergie.

Une source de chaleur permet des échanges thermiques avec le milieu extérieur alors que la température de la source demeure constante. La transformation d'une source de chaleur est donc isotherme et réversible.

Une source mécanique permet des échanges de travail avec le milieu extérieur en l'absence d'échange thermique. La transformation d'une source mécanique est donc adiabatique et réversible.

7.2 Bilan énergétique

En raisonnant sur un cycle et en appliquant au fluide le 1er principe :

$$\Delta U_{cycle} = 0 = W + \sum Q_i$$

7.3 Bilan entropique

En raisonnant sur un cycle et en appliquant au fluide le 2nd principe :

$$\Delta S_{cycle} = 0 = S_e + S_c$$

Avec $S_c \geq 0$

Inégalité de Clausius

$$S_e = \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

7.4 Machines monothermes (une seule source de chaleur)

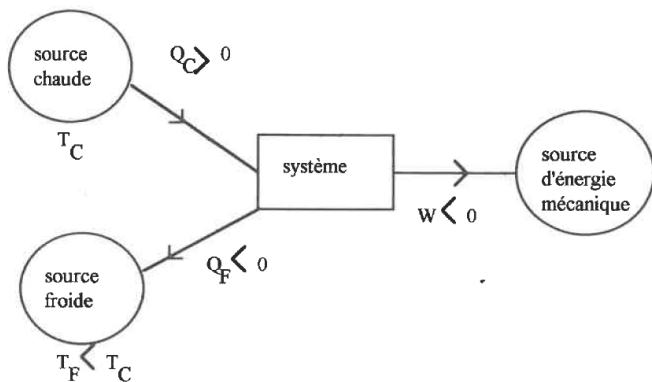
Les 1^{er} et 2nd principes donnent

$$\begin{cases} W + Q = 0 \\ \frac{Q}{T} \leq 0 \end{cases}$$

Donc $Q \leq 0$ donc $W \geq 0$ donc une machine monotherme ne peut pas céder de travail : le cycle monotherme moteur est impossible.

7.5 Machines à deux sources de chaleur

7.5.1 Moteur ditherme : 2 sources de chaleur



$$\begin{cases} W + Q_c + Q_F = 0 \\ \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \end{cases}$$

Rendement

$$\eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_F}{Q_c} = 1 + \frac{Q_F}{Q_c} > 0$$

Si le moteur décrit un cycle réversible,

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

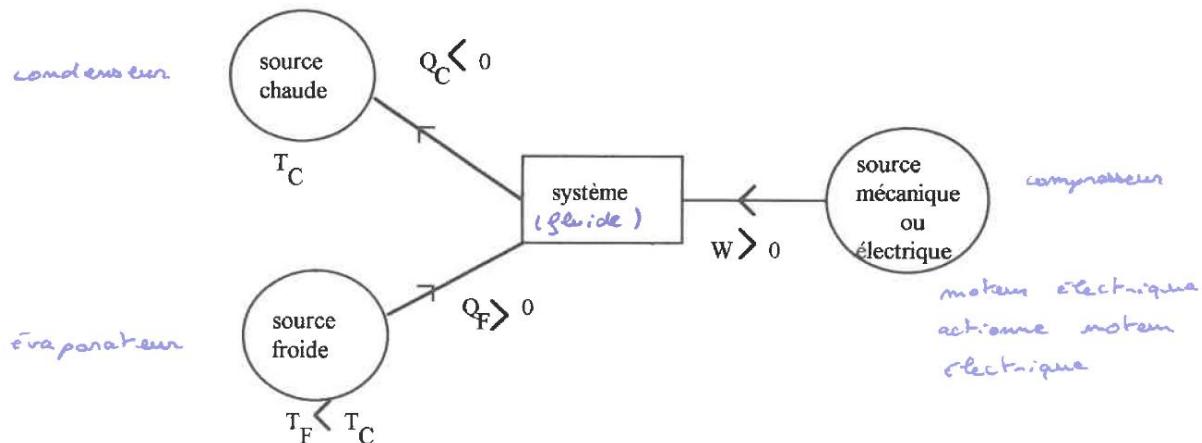
donc

$$\eta_{rev} = 1 + \frac{Q_F}{Q_c} = 1 - \frac{T_F}{T_c}$$

Si le moteur décrit un cycle irréversible,

$$\eta_{irrev} < 1 - \frac{T_F}{T_c}$$

7.5.2 Réfrigérateur ditherme



$$\begin{cases} W + Q_c + Q_F = 0 \\ \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \end{cases}$$

$$e_f = \frac{Q_F}{W} = -\frac{Q_F}{Q_c + Q_F}$$

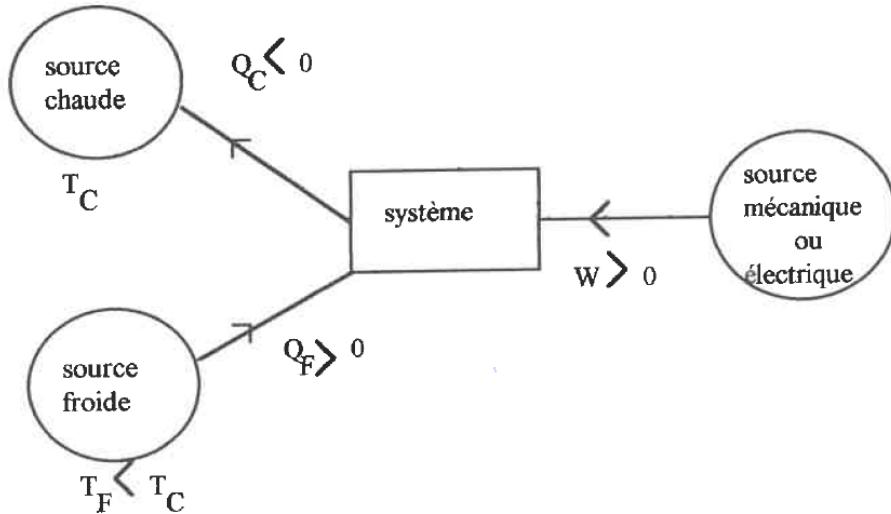
Réversible

$$e_{fr\acute{e}v} = \frac{T_F}{T_c - T_F}$$

Irréversible

$$e_{firr\acute{e}v} < \frac{T_F}{T_c - T_F}$$

7.5.3 Pompe à chaleur ditherme



$$\begin{cases} W + Q_c + Q_F = 0 \\ \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \end{cases}$$

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

7.6 Source de température évolutive

On utilise alors les expressions différentielles des 2 principes sur un cycle élémentaire :

$$\begin{cases} \delta W + \delta Q_c + \delta Q_F = 0 \\ \frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_F}{T_F} \leq 0 \end{cases}$$

On définit alors un rendement instantané pour un moteur, ou une efficacité instantanée pour un récepteur.

8 Formulaire

Conditions normales de température et de pression

$$T = 237K ; p = 101\,300\,Pa ; Volume_{gaz} = 22,4\,L/mol$$

Travail des forces de pression lors d'une transformation réversible

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

Equation d'état du gaz parfait

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Pour un gaz parfait,

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{pm} - C_{vm} = R \text{ (Relation de Mayer)} \\ \gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} C_{pm} = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1} \\ C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \end{array} \right.$$

- γ : coefficient de Laplace
- C_{pm} : capacité thermique molaire isobare
- C_{vm} : capacité thermique molaire isochore
- R : constante des gaz parfaits

Relation énergie interne-température à **volume constant** pour un gaz parfait monoatomique

$$dU = n \cdot C_{V_m} \cdot dT$$

Lois de Laplace (transformation adiabatique réversible)

$$p \cdot V^\gamma = cste$$

$$P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = cste$$

$$T \cdot V^{\gamma-1} = cste$$

Travail échangé lors d'une transformation adiabatique réversible

$$W_{12} = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

Second principe

$$\Delta S = S_e + S_c = \int \frac{\delta Q}{T} + S_c$$

$$S_c \geq 0$$

Transformation réversible $S_c = 0$

Enthalpie H

$$H = U + pV$$

Identités thermodynamiques

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

$$dH = TdS + Vdp = C_p dT$$

Transformation isobare

$$Q = \Delta H = n \cdot C_{pm} \cdot \Delta T$$

Transformation adiabatique $Q=0$

$$\Delta U = W = nC_{vm} \cdot \Delta T$$

	isotherme $T_1=T_2=T$	adiabatique $Q=0$	isochore $V_1=V_2=V$	isobare $p_1=p_2=p$
W	$W = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $W = p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$	$W_{12} = \frac{m R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $W_{12} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$	$W = 0$	$W = -p (V_2 - V_1)$ $W = -m R (T_2 - T_1)$
Q	$Q = -W$	$Q_{12} = 0$	$Q = \Delta U$	$Q = \Delta H$
ΔU	$\Delta U = 0$	$\Delta U_{12} = W_{12}$	$\Delta U = \frac{m R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$ $\Delta U = \frac{V(p_2 - p_1)}{\gamma - 1}$	$\Delta U = \frac{m R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $\Delta U = \frac{p (V_2 - V_1)}{\gamma - 1}$

Rendement / efficacité d'une machine thermique

$$\epsilon = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie consommée}}$$

9 Annexe : diagramme entropique du GP

1. COMPRESSION ISOTHERME REVERSIBLE

$$dh + \cancel{de_e} + \cancel{de_p} = \partial w_i + \partial q_e$$

$$Tds = \partial q_e + \cancel{\partial q_f} \text{ car reversible}$$

$$dh = Tds + vdP = c_p dT = 0 \text{ car isotherme}$$

$$w_i = \int_1^2 vdP$$

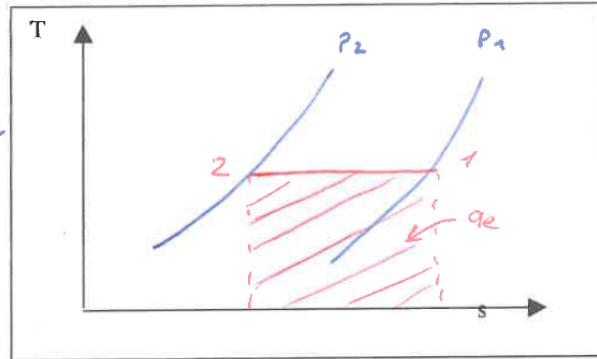
$$\delta w_i + \delta q_e = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{w_i = -q_e}$$

$$-Tds + vdp = 0$$

$$\Rightarrow \delta q_e = -v \cdot dp$$

$$\Rightarrow \boxed{q_e = -w_i}$$



$$q_e = \int_1^2 Tds \Rightarrow \text{aire de la surface hachurée}$$

2. COMPRESSION ISENTROPIQUE

$$dh + \cancel{de_e} + \cancel{de_p} = \partial w_i + \partial q_e$$

réversible \rightarrow adiabatique

$$Tds = \partial q_e + \cancel{\partial q_f} = 0$$

$$dh = Tds + vdP = c_p dT$$

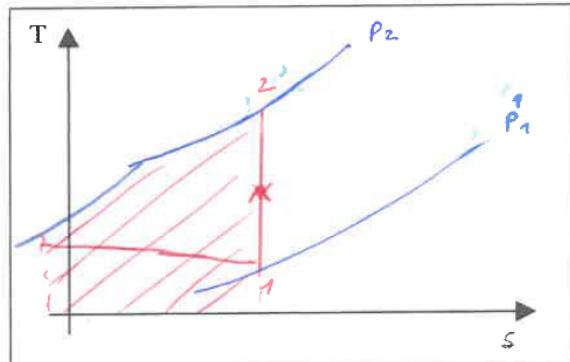
$$w_i = \int_1^2 vdP$$

$$\delta q_e = 0$$

$$h_2 - h_1 = w_i = w_t$$

$$h_2 - h_1 = h_2 - h_1' + \underbrace{h_1' - h_1}_{=0}$$

$$h_2 - h_1' = \int_{T_1}^{T_2} Tds = \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) (w_2 - w_1')$$



3. COMPRESSION ADIABATIQUE IRREVERSIBLE

La quantité de chaleur mise en jeu q_f du fait de l'irréversibilité est positive
La courbe d'évolution 1→2 sera dirigée vers les entropies croissantes.

$$dh + de_c + de_p = \partial w_i + \partial q_e$$

$$Tds = \partial q_e + \partial q_f$$

$$dh = Tds + vdp = c_p dT$$

$$w_i = \int_1^2 vdp$$

$$\delta q_e = 0 \quad q_f > 0$$

$$\int_1^2 Tds = q_f$$

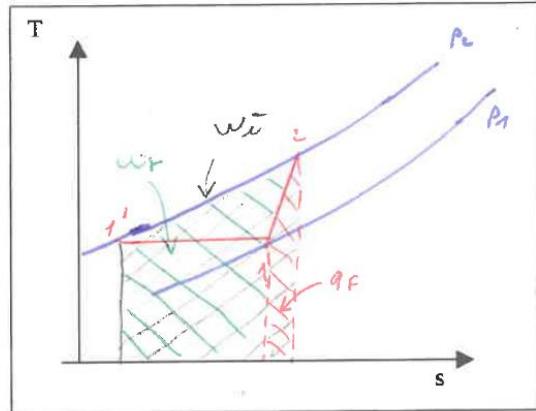
$$dh = \delta q_f + vdp$$

$$h_2 - h_1 = h_2 - h_1' = \int_1^2 Tds = w_i$$

$$dh = \delta w_i$$

$$h_2 - h_1 = w_i = q_f + w_i$$

$$q_f = \int_1^2 Tds$$



4. COMPRESSION REVERSIBLE AVEC REFROIDISSEMENT

$$dh + de_c + de_p = \partial w_i + \partial q_e$$

$$Tds = \partial q_e + \partial q_f$$

$$dh = Tds + vdp = c_p dT$$

$$w_i = \int_1^2 vdp$$

$$dh = \delta q_e + vdp$$

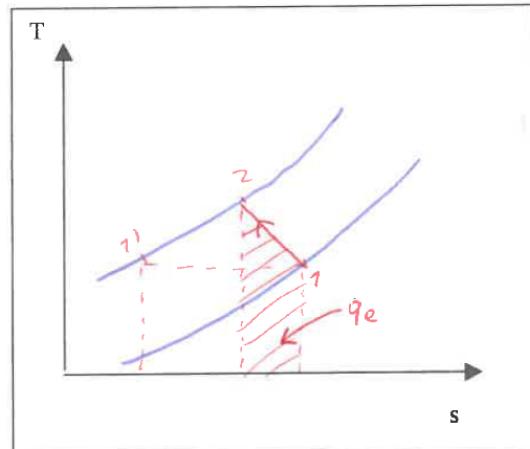
$$dh = \delta q_e + \delta w_i \text{ donc}$$

$$w_r = w_i = \int_1^2 vdp$$

$$h_2 - h_1 - \int_1^2 Tds = w_i = w_r$$

$$h_2 - h_r = h_2 - h_1' = \int_1^2 Tds$$

$$q_e = \int_1^2 Tds$$



Le refroidissement permet de ramener
une telle entropie à l'origine

5. DETENTE ISOTHERME REVERSIBLE

$$dh + \cancel{de_c} + \cancel{de_p} = \partial w_i + \partial q_e$$

$$Tds = \partial q_e + \cancel{\partial q_f}$$

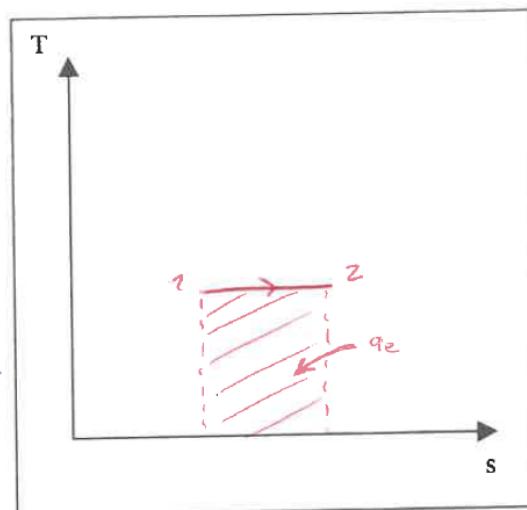
$$dh = Tds + vdP = c_p dT$$

$$w_i = \int_1^2 v dP$$

$$dh = 0 \quad Tds = \delta q_e = -vdP$$

$$q_e = -w_i(T) \rightarrow T \text{ pour isotherme}$$

$$q_e = -w_i$$



6. DETENTE ISENTROPIQUE

$$dh + de_c + de_p = \partial w_i + \partial q_e$$

$$Tds = \partial q_e + \partial q_f$$

$$dh = Tds + vdp = c_p dT$$

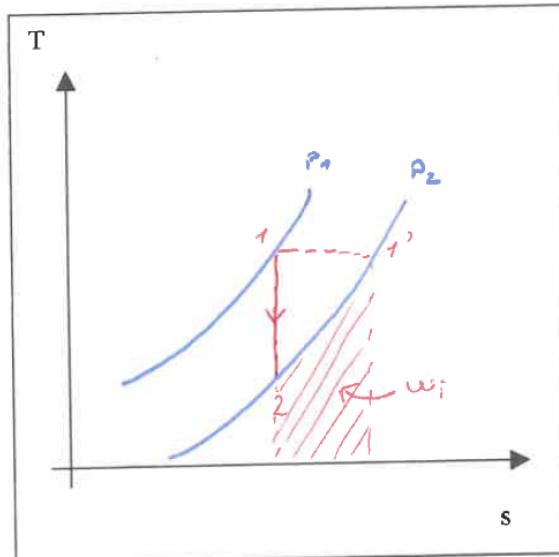
$$w_t = \int_1^2 vdp$$

$$Tds = 0$$

$$\Delta w_i = dh = v \cdot dp$$

$$\boxed{w_{is} = w_{ts}} \quad \text{S pour isentropique}$$

$$h_2 - h_1 = h_2 - h_1' = \int_{1'}^2 Tds$$



fait augmenter l'entropie

7. DETENTE ADIABATIQUE IRREVERSIBLE

$$dh + de_c + de_p = \partial w_i + \partial q_e$$

$$Tds = \partial q_e + \partial q_f > 0$$

$$dh = Tds + vdp = c_p dT$$

$$w_t = \int_1^2 vdp$$

$$dh = \delta q_f + vdp$$

$$\boxed{h_2 - h_1 = w_i = q_f + w_t}$$

$$h_2 - h_1 = h_2 - h_1' = \int_{1'}^2 Tds$$

